

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

В.М. Пешкова, Н.В. Мельчакова

β-ДИКЕТОНЫ

Ответственный редактор
доктор химических наук Н.П. РУДЕНКО



МОСКВА
"НАУКА"

1986

Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β -Дикетоны. – М.: Наука, 1986. – 200 с. (Аналитические реагенты)

В книге описана значительная группа аналитических реагентов β -дикетонов, широко используемых в аналитической химии для разделения, выделения, концентрирования и определения большого числа элементов. Рассмотрены теоретические основы действия β -дикетонов и их тиоаналогов; даны условия образования комплексных соединений различного строения.

Для научных сотрудников, аспирантов и работников заводских лабораторий.
Табл. 68. Ил. 12. Библиогр. 1123 назв.

Редакционная коллегия серии:

И.П. АЛИМАРИН, Ю.А. БАНКОВСКИЙ, Ю.М. ДЕДКОВ,
В.М. ДЗИОМКО, Ю.А. ЗОЛОТОВ, В.М. ИВАНОВ (зам. председателя),
Э.А. ОСТРОУМОВ, Т.В. ПЕТРОВА (ученый секретарь), Н.С. ПОЛУЭКТОВ,
С.Б. САВВИН (председатель), В.И. ФАДЕЕВА, Р.К. ЧЕРНОВА

Рецензенты:

О.М. Петрухин, А.В. Давыдов

Адрес редколлегии:

117334, Москва, улица Косыгина, 19
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского АН СССР

ПРЕДИСЛОВИЕ К СЕРИИ "АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ"

Значение реагентов в аналитической химии исключительно велико. Особенно важны органические реагенты, которые обладают большими возможностями и поэтому стали наиболее распространенными. Области применения реагентов в аналитической химии, в частности в неорганическом анализе, весьма многочисленны. Реагенты широко применяются в гравиметрических и титриметрических методах анализа как осадители и соосадители при разделении и концентрировании веществ; их используют в качестве маскирующих веществ. Одна из обширных областей применения реагентов — экстракция. Реагенты нужны для ионообменных, электрофоретических и других методов разделения. Аналитические реагенты важны и для многих физических и физико-химических методов анализа, например амперометрии, радиоактивационного, химико-спектрального анализов. Перспективно применение органических реагентов в методах газовой хроматографии для быстрого разделения и определения элементов.

Особое значение реагенты имеют для фотометрии — простого быстрого метода, позволяющего определять очень малые концентрации веществ. Известен ряд неорганических реагентов, используемых в фотометрическом анализе, однако его основой является применение органических реагентов. Они обладают рядом замечательных свойств, в числе которых принципиальная возможность конструирования новых реагентов с более ценными аналитическими свойствами по сравнению с соответствующими прототипами. Последнее стало в какой-то степени возможным благодаря успехам теории действия органических реагентов. Эти успехи в большой мере основаны на применении современных физико-химических и физических методов исследования. Однако здесь еще многое предстоит сделать, например, нужно шире использовать достижения координационной химии, структурной химии, методы конформационного анализа, кинетические методы исследования.

Научный совет по аналитической химии АН СССР и Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР издадут много-томную серию монографий "Аналитические реагенты". Цель этой серии — обобщить и систематизировать сведения о наиболее важных органических и неорганических реагентах, об определенных группах или классах реагентов. Предполагается, что авторы монографий сопоставят свойства реагентов как внутри данной группы, так и с реагентами других групп и классов для обоснования выбора лучших реагентов при решении каждой аналитической задачи. Этим будет оказана большая помощь в составлении рационального ассортимента аналитических реагентов на неорганические ионы. К написанию книг привлекаются, как правило, крупные специалисты, непосредственно работающие с соответствующими реаген-

тами. Поэтому монографии не только суммируют литературные данные, но и отражают опыт авторов, излагают результаты их собственных исследований.

В каждой книге, посвященной реагенту или классу реагентов, приведены сведения о синтезе, очистке, идентификации и анализе соединений, об основных химических и физико-химических свойствах реагентов. Подробно обсуждаются их реакции с ионами элементов, условия взаимодействия, чувствительность, избирательность и другие характеристики. Рассматриваются данные об образующихся соединениях, имеющих аналитическое значение. Большое место занимает описание конкретных, но типичных методов выделения и определения элементов.

Ранее в этой серии вышли книги В.А. Назаренко и В.П. Антоновича "Триоксифлуороны", В.М. Пешковой, В.М. Савостиной и Е.К. Ивановой "Оксимы", А.В. Виноградова и С.В. Елинсона "Оксихинолин", В.М. Иванова "Гетероциклические азотсодержащие азосоединения", Г.В. Мясоедовой и С.Б. Саввина "Хелатообразующие сорбенты", В.М. Бырко "Дитиокарбаматы".

Редколлегия будет признательна за отзывы и замечания о серии в целом и об отдельных монографиях. Редколлегия готова также рассмотреть предложения о новых книгах этой серии для включения их в перспективный план. Отзывы и предложения просьба направлять по адресу: 117334, Москва, ул. Косыгина, 19, ГЕОХИ АН СССР, редколлегия серии "Аналитические реагенты".

β -Дикетоны (1,3-дикетоны) находят широкое применение в аналитической химии. После синтеза ацетилацетона в конце XIX столетия появились работы по его использованию для обнаружения и визуального определения отдельных элементов.

В 1940–1950-х годах почти одновременно начали развиваться работы в двух направлениях: в основном по синтезу новых β -дикетонов (изменение природы радикалов и замена донорных атомов кислорода на серу) и в меньшей степени по их использованию для фотометрического и люминесцентного определения ионов металлов.

Развитие экстракционных методов открыло большие возможности использования β -дикетонатов металлов и их аддуктов для разделения близких по свойствам элементов, например актиноидов и лантаноидов, и концентрирования микропримесей элементов в связи с проблемой получения веществ высокой чистоты и определения загрязнения окружающей среды.

Практическое применение β -дикетонатов привело к быстрому развитию исследований в области химии β -дикетонов и β -дикетонатов – выяснению строения β -дикетонатов металлов с использованием химических и физико-химических методов анализа и изучению характера связи в этих соединениях.

Литература по изучению и применению β -дикетонатов элементов весьма обширна, но зачастую опубликована в малодоступных источниках.

Хотя за последнее время вышли три сборника, представляющих материалы всесоюзных семинаров "Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов", однако в этих сборниках мало внимания уделено применению β -дикетонов в аналитической химии, поэтому написание данной монографии не утратило актуальности.

В монографии приведена литература (включая начало 1985 г.) в основном за последние 25–30 лет. Монография состоит из Введения и четырех глав.

Во Введении рассмотрено использование β -дикетонов в аналитической химии, показано развитие методов, используемых для определения, разделения и концентрирования элементов, приведены сведения о других карбонильных соединениях, пригодных и перспективных для определения элементов.

В первой главе дана классификация применяемых на практике β -дикетонов, их растворимость в наиболее распространенных органических растворителях, уделено внимание кето-енольному равновесию и кислотным свойствам β -дикетонов в зависимости от природы радикала, приведены константы кислотной диссоциации.

Во второй главе обобщен материал по составу, строению и механизму

образования β -дикетонатов элементов, их аддуктов с донорно-активными добавками и комплексных соединений с аналогами β -дикетонов – тио- β -дикетонами. Даны константы устойчивости и экстракции комплексов. Обсуждена зависимость этих констант от строения комплексов и возможность выбора реагента для аналитических целей. Показано, что β -дикетоны используются для исследования ионного состояния элементов и комплексообразования их с маскирующими агентами по методу конкурирующих реакций.

В третьей главе даны гравиметрические, титриметрические, экстракционно-спектрофотометрические и люминесцентные методы определения элементов с помощью β -дикетонов. Для ряда элементов описаны другие физико-химические и физические методы определения. Указаны условия определения элементов, а для отдельных элементов даны конкретные методики их определения. В этой же главе рассмотрены методы определения ряда органических соединений с использованием β -дикетонов.

В четвертой главе изложены методы концентрирования и разделения элементов в виде β -дикетонатов, приведены методы фракционной сублимации и гомогенного осаждения. Обсуждено применение газожидкостной, экстракционной, тонкослойной и бумажной хроматографии для разделения и концентрирования элементов.

Главы I, III, IV написаны В.М. Пешковой, глава II – Н.В. Мельчаковой, в написании I главы принимал участие И.П. Ефимов.

Авторы приносят благодарность рецензентам О.М. Петрухину и А.В. Давыдову, а также В.М. Савостиной, Е.К. Ивановой, Ю.А. Барбалату, Т.В. Беляевой, Е.П. Шумиловой за помощь в оформлении книги и Д.Н. Соколову за консультацию при написании раздела, посвященного газожидкостной хроматографии.

Все замечания и пожелания читателей с признательностью будут приняты авторами.

β -Дикетоны (1–3 дикарбонильные соединения)¹ образуют хелаты различного строения почти со всеми элементами периодической системы Д.И. Менделеева (схема 1) и находят широкое применение для решения многих задач аналитической, неорганической и других разделов химии.

После синтеза первых β -дикетонов, в частности ацетилацетона, в конце XIX в. появились работы по визуальному колориметрическому определению отдельных элементов, ацетилацетонаты которых поглощают излучение в видимой области электромагнитного спектра. Это относится к ацетилацетонатам Cr(III) [993], Fe(III) [407, 992, 993, 1016]. экстракционному выделению Th(AA)₄ из сернокислого раствора [992]. Первая попытка установить строение комплексов металлов с β -дикетонами была предпринята Вернером [1016] на примере комплекса, полученного из хлорплатината калия и ацетилацетона. Выделенное соединение было отнесено им к классу внутрикомплексных соединений.

Ко второй половине 1940-х годов появилось большое число работ по синтезу β -дикетонов и их хелатов с ионами металлов, определению их структуры, состава и ряда физических свойств, однако о применении β -дикетонов в аналитической химии почти не упоминалось [93].

Работы по синтезу β -дикетонов можно подразделить на две группы. К первой группе относятся исследования, посвященные получению β -дикетонов с радикалами более сложного строения. Ко второй группе — работы по синтезу β -дикетонов, у которых один или оба карбонильных кислорода заменены на атомы S, Se, иминную (аминную) группировку.

Следует отметить, что природа радикалов влияет на физико-химические свойства реагентов и их хелатов. Так, теноилтрифторацетон по сравнению с ацетилацетоном способен образовывать комплексы в более кислой среде, что увеличивает селективность методов выделения и определения элементов при их совместном присутствии. Реагент нашел широкое применение для концентрирования и разделения элементов [824]. В начале 1960-х годов появились работы по исследованию летучести фторированных β -дикетонов с различным числом атомов фтора в радикалах. Более высокая летучесть комплексов металлов с фторированными β -дикетонами позволяет проводить процесс хроматографирования при более низкой температуре, что и привело к их широкому использованию в газожидкостной и других видах хроматографии (глава IV).

β -Дикетоны ряда селенофена не нашли до настоящего времени практического применения в аналитической химии, но некоторые комплексы их с металлами исследованы [132].

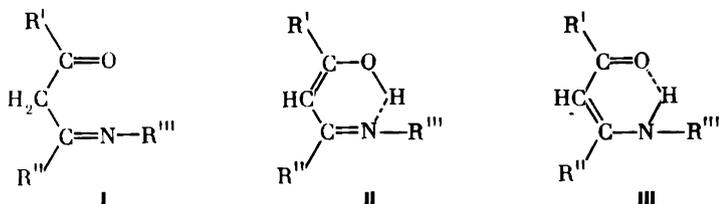
В 1970-х годах в аналитической химии получают распространение тио-

¹ В номенклатуре по β -дикетонам имеется разночтение: 1–3 или 2–4 дикарбонильные соединения.

β -дикетоны, в которых один или оба атома кислорода карбонильной группы замещены на атом серы. Большое распространение получили моно- β -дикетоны. Преимуществом указанных реагентов является то, что они дают более стабильные мономеры [336, 591].

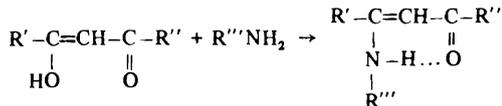
β -Дикетоны стали широко применять для решения аналитических задач со второй половины 1940-х годов. Получили развитие физико-химические и в меньшей степени физические методы определения металлов с применением β -дикетонов. Первыми начали использовать экстракционно-спектрофотометрические методы, почти одновременно с ними люминесцентные, позднее нашли применение активационные, полярографические и атомно-абсорбционные методы. С 1950-х годов бурное развитие получают методы газожидкостной, позднее тонкослойной, экстракционной и бумажной хроматографии. В указанных методах при определении малых количеств элементов предварительное концентрирование их проводят в виде β -дикетонатов, применяя главным образом фторированные β -дикетоны. Следует отметить, что β -дикетоны весьма перспективны для концентрирования как отдельных элементов, так и их групп.

В последнее десятилетие начинают использовать β -кетоимины, не имевшие до этого практического применения. В обзоре [243] рассматриваются эти реагенты и их хелаты. Сведения о β -кетоиминах и их хелатах обобщены в монографии Д.Н. Соколова [241]. β -Кетоимины существуют в трех таутомерных формах:



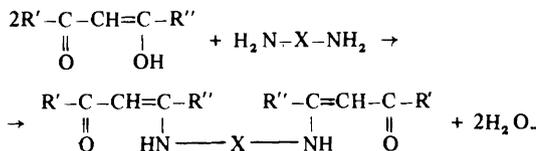
Методами ПМР показано, что в неполярных растворителях более 95% кетоиминов находится в форме III [241].

В 1970-х годах появился ряд работ Бельчера и Юдена с соавторами по исследованию этих реагентов методом газожидкостной хроматографии [337, 338, 341, 927, 967]. β -Дикетоны с первичными аминами дают бидентатные кетоимины



бис-Ацетилацетонэтилендиамин рекомендован для определения Co (II) [40].

Тетрадентатные β -кетоимины образуются при конденсации двух молекул β -дикетона с молекулой диамина:



Большого внимания заслуживают тетраденатные фторированные β -дикетоимины. Преимуществом их является сравнительно низкая летучесть и большая термостойкость хелатов в отличие от других фторированных β -дикетонов и нефторированных β -кетоиминов.

Показано [241], что при разделении хелатов никеля с фторированными и нефторированными тетраденатными β -кетоиминами фторированные β -кетоимины выходят из колонки раньше, чем хелаты с нефторированными β -кетоиминами. Известны хелаты Ni с β -кетоиминами, имеющими пропильные мостики $-(\text{CH}_2)_3$ и этильные $-(\text{CH}_2)_2$, что также оказывает влияние на летучесть хелатов.

Авторами [241, 336, 337, 967, 968] даны результаты исследования хелатов Cu(II), Ni(II) и Pd(II) с трифторацетилацетонэтиленимином методом газожидкостной хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора. Для хелатов Cu(II) и Ni(II) получены изомерные формы, для Pd(II) они отсутствуют. Изомеризация происходит за счет перемещения CF_3 -группы в радикалах R' и R'' . Изомерные формы могут быть разделены хроматографическим методом. Аналитического применения, кроме указанных примеров, эти реагенты почти не получили, может быть, вследствие их малой изученности. Авторы работы [191] исследовали синтетизированные ими β -дикетоны: фторсодержащие, тио- β -дикетоны, β -кетоимины и хелаты — главным образом с Cu(II) и Pd(II). Работа посвящена исследованию строения β -дикетонов и их хелатов методами УФ- и ИК-спектроскопии. Авторы наблюдали различие в температуре плавления возгонки кетоиминатов, что говорит о возможности их использования в методах фракционной сублимации и газожидкостной хроматографии, но не ставили задачей искать пути аналитического применения этих соединений.

Следует обратить внимание и на другие β -дикетоны, которые представляют интерес, но не нашли пока применения в аналитической химии. Известна работа по определению Pd(II) и Ru(III) с β -дикетонами, у которых в одной карбонильной группе кислород заменен на нитрозогруппу изонитрозоацетилацетона. Образующийся при pH 4–6 хелат Pd(II) экстрагируется CCl_4 или C_6H_6 . Измеряют поглощение при 400 нм ($\epsilon = 9,6 \cdot 10^3$) [44]. Рутений(III) с тем же реагентом образует комплекс, растворимый в этаноле и метилизобутилкетоне, но нерастворимый, в отличие от Pd(II), в C_6H_6 и CCl_4 . Образующийся комплекс экстрагируют раствором метилизобутилкетона и измеряют оптическую плотность при 550 нм ($\epsilon = 4,29 \cdot 10^3$); линейность градуировочного графика соблюдается в интервале 1–12 мкг/мл. Авторы работ [316, 464] предлагают использовать изонитрозобензоилацетон для определения Pd(II) и Ru(III) при их совместном присутствии. Комплекс Pd(II), образующийся с указанным реагентом, экстрагируют C_6H_6 из 0,5 М уксусной кислоты. Линейность градуировочного графика для экстракта соблюдается в интервале 1–13 мкг/мл Pd(II). Комплекс рутения экстрагируют из фильтрата раствором метилизобутилкетона при pH водной фазы 3,5–4,5. Реагент представляет интерес для дальнейшего исследования. Имеются работы по использованию аналогов β -дикетонов — β -кетоанилидов [439]. Аналитическое применение нашел дитиосемикарбазон ацетилацетона [826]. Получен устойчивый хелат Cu в 70%-ном ДМФА; предел обнаружения $1 \cdot 10^{-6}$ М Cu(II).

Вызывает интерес взаимодействие β -дикетонов лантаноидов с макроциклическими эфирами β -добензо-18-корона-6 и 18-корона-6 [289]. С помощью метода ПМР исследовано взаимодействие Eu(III) и Pr(III) с указанными соединениями, проведен анализ парамагнитных сдвигов в спектре ПМР макроциклических полиэфиров, индуцируемых ионами Eu(III) и Pr(III). Определен состав получающихся аддуктов и их устойчивость.

В последнее время β -дикетоны широко используются для получения шиффовых оснований; например, получены хелаты Si при взаимодействии β -дикетонов и аминспиртов [907].

И в настоящее время интерес к β -дикетонам не уменьшается. Увеличивается число работ по изучению структуры и механизма образования β -дикетонатов ряда металлов, а также использованию β -дикетонов для решения промышленных задач. Большое применение β -дикетоны получают также в различных видах хроматографии для разделения и определения многих элементов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Ат.абс. — атомно-абсорбционный метод

БА — бутиламин

БеА — бензиламин

Газ-хром. — газохроматографический метод

ДАГФ — диамидгептилфосфат

ДАМ — диантипирилметан

ДАПМ — диантипирилпропилметан

ДАФМ — диантипирилфенилметан

ДБА — дибутиламин

ДБеА — дибензиламин

ДББФ — ди-*n*-бутил-*n*-бутилфосфат

ДБСО — дибутилсульфоксид

ДБЭ — дибутиловый эфир

ДГА — дигексиламин

Дз — дитизон

ДМСО — диметилсульфоксид

ДМФА — диметилформамид

ДЭА — диэтиламин

ДЭДТК — диэтилдитиокарбаминат

Кф — купферон

МБК — метилбутилкетон

МИБК — метилизобутилкетон (гексон)

НАА — ацетилацетон

НБА — бензоилацетон

НБПМ — бензоилпивалоилметан

НБПКМ — бензоилпиколиноилметан

НБТА — безоилтрифторацетон

НБФМ — бензоил-2-фуроилметан

НГФА — гексафторацетилацетон

НГФОД, НФОД — гептафторбутаноил-пивалоилметан

НДБМ — дибензоилметан

НДДФОД — додекафтороктандион

НДИБМ — диизобутирилметан

НДПМ — дипивалоилметан

НДПрА — дипропионилацетон

НДТМ — ди-2-теноилметан

НДФГД — декафторгептандион

НИБА — изобутирилацетон

НИБПМ, НПИБМ — изобутирилпивалоил-метан

ННТА — нафтоилтрифторацетон

НОх — оксихинолин

НПА — пивалоилацетон

НПАС — пиколиноилацетоселенофен

НПТА — пивалоилтрифторацетон

НПИБМ, НИБПМ — пивалоилизобутирилметан

НПрА — пропионилацетон

НСА — 2-селененоилацетон

НСТА — 2-селененоилтрифторацетон

НТА — 2-теноилацетон

НТАПМ — трифторацетилпропионилметан

НТИБМ — трифторизобутирилметан

НТТА — 2-теноилтрифторацетон

НТФА — трифторацетилацетон

НФА — 2-фуроилацетон

НФБМ — 2-фуроилбензоилметан

НФОД, НГФОД — гептафторбутаноил пивалоилметан

НФСМ — 2-фуроилселененоилметан

НФТА — 2-фуроилтрифторацетон

НФТМ — 2-фуроил-2-теноилметан

НСАА — тиацетилацетон

НСБА — тиобензоилацетон

НСБТА — тиобензоилтрифторацетон

НСДБМ — тиодибензоилметан

НСТТА — тиотеноилтрифторацетон

НСТФА — тиотрифторацетон

НССАА — дитиацетилацетон

НSeSeAA — диселеноацетилацетон

НSeSeBA — диселенобензоилацетон

НSeSeДБМ — диселенодибензоилметан

ОЭЭДТА — N(β-оксизтил) этилдиоксин, N,N-триуксусная кислота

ПК — пирокатехин

Пл. фот. — пламенно-фотометрически метод

ТАЛА — триаллиламин

ТАуА — триауриламин

ТБА — трибутиламин

ТБеА — трибензиламин

ТБФ — трибутилфосфат

ТБФО — трибутилфосфиноксид

ТДА — тридодециламин

ТМФ — триметилфосфат

ТОА — триоктиламин

ТОФО – триоктилфосфиноксид
ТПА – трипропиламин
ТПЭ – трансплутониевые элементы
ТФФ – трифенилфосфин
ТФФО – трифенилфосфиноксид
ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная
кислота
Dipy – α, α' -дипиридил
Phen – фенапролин

α -pic – α -пиколин
 β -pic – β -пиколин
 γ -pic – γ -пиколин
Pipе – пиперидин
Py – пиридин
Qin – хинолин
NL – β -дикетон
B – донорно-активная добавка

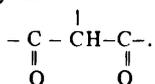
Глава I

СВОЙСТВА И СИНТЕЗ β -ДИКЕТОНОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ β -ДИКЕТОНОВ

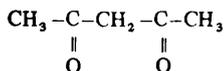
Среди большого числа органических соединений, используемых в аналитической химии для разделения и определения различных элементов, широкое распространение получили 1,3-дикарбонильные соединения – β -дикетоны.

В настоящее время синтезировано большое число β -дикетонов, различающихся природой, расположением и числом радикалов, связанных с группой



На схеме приведены элементы, образующие хелаты с β -дикетонами.

В научной литературе встречаются в основном два типа названий β -дикетонов – согласно предложенной ИЮПАК и сложившейся рациональной номенклатуре. Например, соединение



I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						I	II	III	IV	V	VI	VII	0
H																		He		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	**	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	**																	

Л а н т а н о и д ы

*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

А к т и н о и д ы

*	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	
---	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	--

Таблица 1
 β -Дикетоны общей формулы $R'-CO-CH_2-CO-R''$

Реагент	R'	R''	Брутто-формула	Мол. масса	$T_{\text{кип}}, ^\circ C/p,$ мм.рт.ст. ($T_{\text{пл}}, ^\circ C$)	Литература
2,4-Пентандион Ацетилацетон (НАА)	CH_3	CH_3	$C_5H_8O_2$	100,11	134–136/745	[41, 965]
2,4-Гександион Пропионилацетон (НПра)	CH_3	C_2H_5	$C_6H_{10}O_2$	114,14	154–157	[41]
2,4-Гептандион (НГД) n-Валериолацетон	CH_3	C_3H_7	$C_7H_{12}O_2$	128,17	87–90/38	[240]
2-Метил-3,5-гександион Изобутирилацетон (НИБА)	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$C_7H_{12}O_2$	128,17	71–72/30	[240]
2,2-Диметил-3,5-гександион Пивалоилацетон (НПА)	CH_3	$C(CH_3)_3$	$C_8H_{14}O_2$	142,20	74–75/30	[240]
3,5-Гептандион Дипропионилацетон (НДПра)	C_2H_5	C_2H_5	$C_7H_{12}O_2$	128,17	65/18	[165]
2,6-Диметил-3,5-гептандион Диизобутирилметан (НДИБМ)	$(CH_3)_2CH$	$CH(CH_3)_2$	$C_9H_{16}O_2$	156,23	49–50/4,5	[165]
2,6,6-Триметил-3,5-гептандион Пивалоилизобутирилметан (НПИБМ)	$(CH_3)_2CH$	$C(CH_3)_3$	$C_{10}H_{18}O_2$	170,26	77–78/13	[41, 240]
2;2,6,6-Тетраметил-3,5-гептандион Дипивалоилметан (НДПМ)	$(CH_3)_3C$	$C(CH_3)_3$	$C_{11}H_{20}O_2$	184,28	96–98/27 100–102/36	[546]
1-Фурил-1,3-бутандион 2-Фуриолацетон (НФА)		CH_3	$C_8H_8O_3$	152,15	(24–27)	[141]
1-Тиенил-1,3-бутандион 2-Теноилацетон (НТА)		CH_3	$C_8H_8O_2S$	168,21	(128–131)	[24]

1-Селенил-1,3-бутандион
2-Селеноилацетон (НСА)



CH₃

C₉H₈O₂Se

215,11

(33–34)

[322]

1-Фенил-1,3-бутандион
Бензоилацетон (НБА)

C₆H₅

CH₃

C₁₀H₁₀O₂

168,18

(58, 60)

[253]

1,3- Ди- (2-тиенил)-1,3-пропандион
Ди-2-теноилметан (НДТМ)



C₁₁H₈O₂S₂

236,30

(99–100)

[24]

1,3-Дифенил-1,3-пропандион
Дибензоилметан (НДБМ)

C₆H₅

C₆H₅

C₁₅H₁₂O₂

224,26

(77–78)

[1014]

1,1,1,5,5,5-Гексафтор-2,4-пентандион
Гексафторацетилацетон (НГФА)

CF₃

CF₃

C₅H₂O₂F₆

208,07

63/70

[169]

1,1,1-Трифтор-2,4-пентандион
Трифторацетилацетон (НТФА)

CH₃

CF₃

C₅H₅O₂F₃

154,09

(107)

[191]

1,1,1-Трифтор-2,4-гександион
Трифторацетилпропионилметан (НТАПМ)

C₂H₅

CF₃

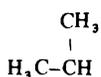
C₆H₇O₂F₃

168,12

31–31,5/26

[240]

1,1,1-Трифтор-5-метил-2,4-гександион
Трифторацетилизобутирилметан (НТИБМ)



CF₃

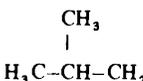
C₇H₉O₂F₃

182,15

42–43,5/26

[240]

1,1,1-Трифтор-5-метил-2,4-гептандион
Трифторацетилметилбутилметан (НТМБМ)



CF₃

C₈H₁₁O₂F₃

196,17

50–51/22

[240]

Таблица 1 (окончание)

Реагент	R'	R''	Брутто-формула	Мол. масса	T _{кип} , °C/p, ммрт. ст. (T _{пл} , °C)	Литература
1,1,1-Трифтор-5,5-диметил-2,4-гександион Трифторацетилпивалоилметан (НТФПМ) Пивалоилтрифторацетон (НПТА)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CF ₃	C ₈ H ₁₁ O ₂ F ₃	196,17	47-47,5/18	[240]
1,1,1,2,2,3,3-Гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандион Гептафторбутаноилпивалоилметан (НФОД)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₃ F ₇	C ₁₀ H ₁₁ F ₇ O ₂	296,20	33/2,7	[917]
1,1,1-Трифтор-4- (2-фурил)-2,4-бутандион 2-Фурилтрифторацетон (НФТА)		CF ₃	C ₈ H ₅ O ₃ F ₃	206,13	(19-21)	[191]
1,1,1-Трифтор-4- (2-тиенил)-2,4-бутандион 2-Тенилтрифторацетон (НТТА)		CF ₃	C ₈ H ₅ O ₂ F ₃ S	222,19	(42,5-43,2)	[191]
1,1,1-Трифтор-4- (2-селененоил)-2,4-бутандион 2-Селененоилтрифторацетон (НСТА)		CF ₃	C ₈ H ₅ O ₂ F ₃ Se	269,08	(32-33)	[191]
1,1,1-Трифтор-4-фенил-2,4-бутандион Бензоилтрифторацетон (НБТА)	C ₆ H ₅	CF ₃	C ₁₀ H ₇ O ₂ F ₃	216,16	(39-40,5)	[191]

Примечание. В таблице представлены β-дикетоны, наиболее часто используемые в исследовании и анализе неорганических и органических соединений.

согласно номенклатуре ИЮПАК имеет название "2,4-пентандион", но в литературе гораздо чаще встречается "ацетилацетон". Рациональные (или просто тривиальные) названия реагентов являются производными от основ: "метан" — дибензоилметан, "ацетон" — бензоилацетон или "ацетилацетон" — трифторацетилацетон. Это относится, однако, к наиболее простым представителям β -дикетонов.

Для более сложных реагентов практически отсутствуют рациональные названия. Поэтому в табл. 1 наряду с распространенными в литературе приведены названия реагентов по международной номенклатуре.

В табл. 1—3 представлены β -дикетоны, которые находят практическое применение для определения, разделения и концентрирования элементов или имеют перспективу применения в ближайшем будущем для решения указанных задач, а также даны наиболее распространенные сокращенные обозначения реагентов. Обычно при этом в начале формулы добавляют "H" для того, чтобы показать участие β -дикетона в реакциях комплексообразования в енольной форме с отрывом протона. Так, для ацетилацетона сокращенное обозначение самого реагента будет HAA, а в комплексных соединениях с ионами металлов обозначение лиганда — AA, и тогда комплекс для M^{n+} имеет вид $M(AA)_n$.

К сожалению, названия, как и их сокращения, по классу β -дикетонов лишены унификации. Нам кажется правильным придерживаться международной номенклатуры, в особенности для новых реагентов с большим углеродным скелетом, с последующей заменой на сокращенное буквенное обозначение, отражающее природу реагента. Это в большой степени относится к широко используемым в настоящее время полифторированным β -дикетонам, но не исключает возможности применения и рациональных общепринятых названий.

Несмотря на большое число известных и вновь синтезируемых β -дикетонов, в настоящее время сложившейся классификации их нет [996]. Разнообразие радикалов в молекулах β -дикетонов затрудняет возможность четкого обозначения групп реагентов. Однако имеется некоторая тенденция провести определенную классификацию β -дикетонов в соответствии с природой заместителей в молекуле реагента. Это можно проследить по табл. 1—3, в которых представлены алифатические β -дикетоны с открытой цепью, группа алифатических реагентов с разветвленной цепью, реагенты с ароматическими заместителями, гетероциклическими и др.

Можно проводить классификацию по радикалам, вызывающим изменения определенных свойств как самих реагентов, так и их соединений с элементами.

В отдельную группу обычно выделяют фторированные β -дикетоны, у которых введение фтора в молекулу β -дикетона изменяет их кислотно-основные свойства и вызывает увеличение летучести их комплексных соединений [67, 169].

Нам кажется полезным провести такое подразделение β -дикетонов на три группы. В таком порядке составлены табл. 1—3.

Подобная классификация во многом является условной, так как в отличие от HAA или HГФА в большинстве случаев мы имеем дело с несимметричными β -дикетонами. Отсюда свойства самих реагентов и обра-

Таблица 2

$$\beta\text{-Дикетоны общей формулы } R'\text{-CO}-\overset{R'''}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-CO}-R''$$

Реагент	R'	R''	R'''	Брутто-формула	Мол. масса	T _{кип} , °C/p, мм рт.ст. (T _{пл} , °C)	Литература
3-Метил-2,4-пентандион	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₀ O ₂	114,14	(168–170)	[165]
3-Этил-2,4-пентандион	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₇ H ₁₂ O ₂	128,17	175–178/740	[165]
3-(<i>n</i> -Пропил)-2,4-пентандион	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₄ O ₂	142,19	192–194/740	[165]
3-(<i>n</i> -Бутил)-2,4-пентандион	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₉ H ₁₆ O ₂	156,22	90–94/10	[165]
3-(<i>n</i> -Амил)-2,4-пентандион	CH ₃	CH ₃	C ₅ H ₁₁	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170,25	72–73/4,5–5	[288]

Таблица 3

$$\beta\text{-Дикетоны общей формулы } R'\text{-C}(=\text{S})\text{-CH}_2\text{-C}(=\text{O})\text{-R''}$$

Реагент	R'	R''	Брутто-формула	Мол. масса	T _{кип} , °C/p, мм рт.ст. (T _{пл} , °C)	Литература
Тиоацетилацетон (HSAА)	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₄ OS	116,18	50–55/10	[322, 510]
Тиобензоилацетон (HСВА)	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₁₀ H ₁₀ OS	178,25	(61–62)	[322, 510]
Тиотеноилацетон (HСТА)		CH ₃	C ₈ H ₆ OS	184,27	(75–76)	[322, 510]
Тиотеноилтрифторацетон (HСТТА)		CF ₃	C ₈ H ₅ OSF ₃	238,20	(74)	[322, 510]
Тиотрифторацетилацетон (HСТФАА)	CH ₃	CF ₃	C ₅ H ₅ OSF ₃	170,15	50/20	[322, 510]

зуемых ими комплексных соединений зависят от природы соответствующих радикалов и от длины цепи углеродного скелета β -дикетона.

В табл. 3 также приведены некоторые представители соединений, содержащих в качестве второго донорного атома атомы серы — монодио- β -дикетоны. Этот класс реагентов привлекает внимание исследователей и с теоретической и с практической точки зрения [322, 510]. Особенно это относится к фторированным монодио- β -дикетонам.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА β -ДИКЕТОНОВ

β -Дикетоны с алифатическими радикалами представляют собой в основном жидкие вещества, а с алициклическими и ароматическими — твердые с низкой растворимостью в воде и хорошей в органических растворителях. В табл. 4 приводятся данные о растворимости ряда β -дикетонов в воде и некоторых органических растворителях. Изучению экстракционных свойств β -дикетонов в системе органический растворитель—вода посвящено много работ [79, 81, 253].

В табл. 5 приведены константы распределения ($\lg K_D$) β -дикетонов. Были сделаны попытки найти единый критерий экстракционной способности различных органических растворителей [108, 229]. Проведена кор-

Таблица 4
Растворимость β -дикетонов в различных растворителях

Реагент	Среда	$T, ^\circ\text{C}$	Растворимость, моль/л	Литература
НАА	0,1 M NaClO ₄	20	1,72	[253]
	H ₂ O	25	1,54	[222]
	CHCl ₃	20	Неограниченно смешивается	[253]
	C ₆ H ₆	20	То же	[253]
	CCl ₄	20	"	[253]
НПра	H ₂ O	20	0,57	[222]
НДДА	H ₂ O	20	$2,6 \cdot 10^{-3}$	[165]
НПА	H ₂ O	25	$2,3 \cdot 10^{-3}$	[165]
НДАММ	H ₂ O	25	0,978	[165]
НДАЭМ	H ₂ O	20	0,23	[165]
НБА	H ₂ O	25	$2,36 \cdot 10^{-3}$	[747]
	0,1 M NaClO ₄	25	$2,0 \cdot 10^{-3}$	[165]
	CHCl ₃	25	3,9	[747]
	C ₆ H ₆	25	2,5	[747]
	CCl ₄	20	1,9	[747]
НДБМ	0,1 M NaClO ₄	20	$6 \cdot 10^{-6}$	[747]
	CHCl ₃	20	2,4	[747]
	C ₆ H ₆	20	1,8	[747]
	CCl ₄	20	1,3	[747]

Таблица 5

Константы распределения $\lg K_D$ β -дикетонов
 между органическими растворителями и водой

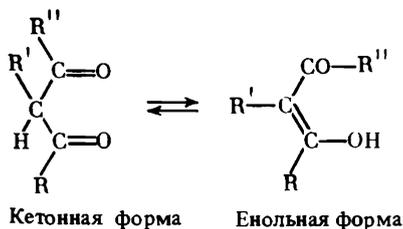
Реагент	Растворитель	μ	$T, ^\circ\text{C}$	$\lg K_D$	Литература
НАА	C_6H_6	0,1	20	0,76	[253]
	C_6H_6	0,1	25	0,74	[1006]
	CHCl_3	0,1	25	1,37	[1006]
	CHCl_3	0,1	20	1,40	[1006]
	CHCl_3	—	20	1,39	[115]
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,1	25	0,62	[235]
		—	20	0,62	[115]
	CCl_4	0,1	25	0,50	[1006]
	CCl_4	0,1	20	0,52	[235]
	CCl_4	—	20	0,60	[115]
	C_6H_{14}	0,1	25	0,05	[1006]
	C_6H_{14}	—	20	0,02	[115]
	C_6H_{12}	—	20	0,05	[115]
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	—	20	0,43	[115]
	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	—	20	0,72	[115]
	НБА	C_6H_6	0,1	25	3,14
CHCl_3		0,1	25	3,60	[115]
CHCl_3		0,1	25	3,44	[254]
CHCl_3		0,1	20	3,53	[24]
CCl_4		0,1	20	1,79	[254]
C_6H_{14}		—	20	1,97	[115]
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$		—	20	2,94	[115]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	—	20	3,19	[115]	
НДБМ	C_6H_6	0,1	20	5,35	[115]
	CHCl_3	0,1	20	5,40	[747]
	CHCl_3	—	30	5,2	[747]
	CCl_4	0,1	20	4,51	[254]
	C_6H_6	0,1	25	2,40	[1006]
НТА	CCl_4	0,1	25	2,06	[1006]
	C_6H_{14}	0,1	25	1,30	[1006]
НСА	C_6H_6	0,1	25	9,00	[24]
	CHCl_3	0,1	25	2,92	[26]
НТФА	C_6H_6	0,1	25	0,11	[1006]
	C_6H_6	—	20	0,27	[115]
	CHCl_3	0,1	25	0,29	[115]
	CHCl_3	—	20	0,53	[115]
	CHCl_3	0,1	25	0,44	[179]
	CCl_4	0,1	25	0,14	[1006]
	C_6H_{12}	0,1	25	0,50	[1006]
	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	—	20	1,33	[371]
НГФА	CHCl_3	0,1	25	0,23	[179]

Таблица 5 (окончание)

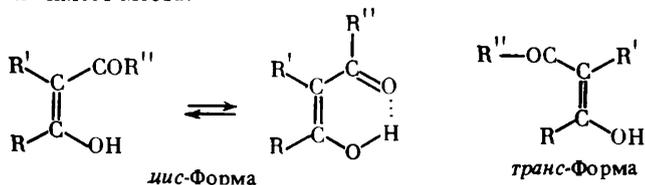
Реагент	Растворитель	μ	$T, ^\circ\text{C}$	$\lg K_D$	Литература
НТТА	C_6H_6	0,1	25	1,62	[1006]
	C_6H_6	0,1	25	2,12	[206]
	CHCl_3	0,1	25	1,73	[1006]
	CHCl_3	0,1	25	1,84	[253]
	CCl_4	0,1	25	1,30	[1006]
	C_6H_{14} $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$	0,1	25	0,68 2,22	[1006] [868]
НСТА	C_6H_6	0,1	25	1,92	[205]
НБТФА	C_6H_6	—	20	2,47	[253]
	CHCl_3	—	20	2,66	[253]
	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	—	20	3,49	[253]
НПТА	C_6H_{12}	0,1	25	0,94	[179]

реляция констант распределения веществ для различных экстрагентов с константами Гаммета или Тафта, их электроотрицательностью [229], параметром растворимости Гильдебрандта и поляризации растворителя [116]. Однако приведенные в работах объяснения экстракционной способности различных органических растворителей носят частный характер и справедливы лишь для ограниченного числа экстрагентов.

Отличительной чертой β -дикетонов является повышенная подвижность водородных атомов при втором углеродном атоме. Так, в НАА при 17°C за 70 ч оба атома водорода метиленовой группы полностью обмениваются на дейтерий, а в НДБМ обмен обоих атомов водорода заканчивается за 21 ч при 100°C [33]. Повышенная подвижность атомов водорода при втором углеродном атоме обуславливает высокую степень енолизации β -дикетонов:

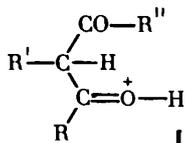


Енолы β -дикетонов могут существовать в *цис*- и *транс*-формах [57]. *цис*-Форма может стабилизироваться за счет образования прочных внутримолекулярных водородных связей; у *транс*-формы подобная стабилизация не имеет места:

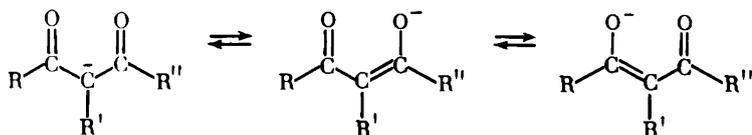


Прочность внутримолекулярных водородных связей в β -дикетонах уменьшается в ряду: НДБМ > НБА > НАА > НТБА > НТФА > НГФА.

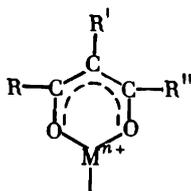
Химические свойства β -дикетонов в значительной степени определяются кето-енольной таутомерией. Наряду с типичными реакциями, характерными для С=О-группы, склонностью к реакциям замещения и конденсации по метиленовой группе β -дикетоны участвуют в реакциях, определяемых связью С=C и ОН-группой. В кислой среде β -дикетоны протонируются с образованием катионов I.



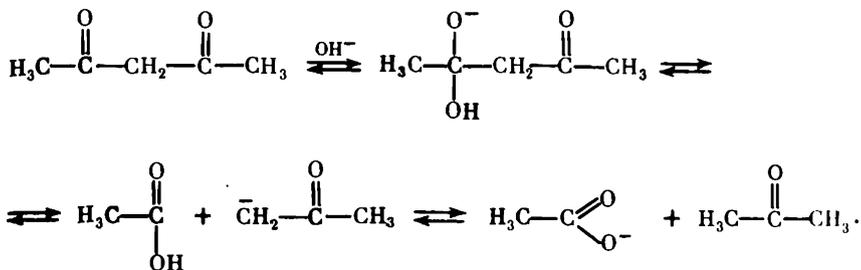
Подвижность атомов водорода при втором углеродном атоме обуславливает растворение β -дикетонов в щелочах с образованием карбанионов. Относительная легкость образования карбанионов у β -дикетонов объясняется стабилизацией карбанионов при помощи двух карбонильных групп вследствие резонанса:



Карбанионы β -дикетонов являются полифункциональными лигандами. Они обладают высокой реакционной способностью и почти со всеми элементами периодической системы образуют хелаты, которые характеризуются высокой степенью делокализации π -электронной плотности в кольце, что приводит к эквивалентности связей С-О и С-С



Эквивалентность связей С-О и С-С в хелатном цикле, однако, может нарушаться, если карбанионы содержат различные радикалы R и R''. Высокая степень делокализации π -электронной плотности в хелатном цикле приводит к тому, что дейтерообмен с атомом водорода, находящимся при втором углеродном атоме, например в ацетилацетонатах алюминия и кобальта, практически не происходит [33]. Свойства хелатов β -дикетонов сильно различаются между собой [895]. Это позволило разработать методы определения, разделения и концентрирования многих элементов (главы III и IV). При нагревании с сильными основаниями β -дикетоны легко расщепляются. В случае ацетилацетона такое расщепление протекает, вероятно, следующим образом:



β -Дикетоны поглощают излучение в УФ- и ИК-областях электромагнитного спектра. Исследованию спектров поглощения β -дикетонов посвящено большое число работ. Полосы поглощения в ИК-области, позволяющие определять строение молекул β -дикетона, здесь не рассматриваются. В аналитических целях используют полосы поглощения в УФ-области. Кетонная форма поглощает в более коротковолновой области; по мере накопления енольной формы наблюдается батохромное смещение. Различие в поглощении кетонной и енольных форм используется для определения $K_{\text{дис}}$ β -дикетонов, если они обладают достаточной растворимостью в воде для определения содержания енольной формы. Полосы поглощения,

Таблица 6
Характеристики УФ-спектров некоторых β -дикетонов

β -Дикетоны	Среда	λ , нм	$\bar{\epsilon} \cdot 10^{-3}$	Литература
НАА	H ₂ O	277	1,9	[54]
	H ₂ O + H ₂ SO ₄	275	1,9	[54, 487]
	H ₂ O + NaOH	293	21,8	[54, 487]
	CH ₃ OH + HCl	272	12,5	[54, 487]
	CH ₃ OH + NaOH	293	21,9	[54, 487]
	CH ₃ OH	275	8,13	[54, 810]
	C ₂ H ₅ OH	275	0,50	[54, 810]
	C ₆ H ₁₄	270	1,0	[54, 810]
	C ₆ H ₁₂	270	0,16	[54, 810]
НБА	H ₂ O	250	10,3	[54]
		310	5,5	
	H ₂ O + H ₂ SO ₄	250	10,5	[54, 487]
		310	5,5	
	H ₂ O + NaOH	236	8,8	[54, 487]
		321	20,0	
	CH ₃ OH	245	6,4	[54, 487]
		311	13,45	
	C ₂ H ₅ OH	250	5,012	[54, 810]
		245	3,612	
	C ₆ H ₁₄	245	6,31	[687]
		305	18,2	
C ₆ H ₁₂	250	5,012	[810]	
	270	7,943		

Таблица 6 (окончание)

β -Дикетоны	Среда	λ , нм	$\bar{\epsilon} \cdot 10^{-3}$	Литература	
НДБМ	$H_2O + NaOH$	238	13,7	}	[57]
		351	23,0		
	C_2H_5OH	265	12,59	}	[958, 57]
		355	31,62		
	C_6H_{14}	250	9,5	}	[57]
		339	24,3		
	C_6H_{14}	250	19,95	}	[958]
		355	31,62		
	C_6H_{12}	250	5,012	}	[958]
		335	12,59		
НСТТА	CH_3OH	260	7,24	}	[958]
		285	5,72		
		338	7,55		
	C_2H_5OH	288	7,94	}	[958]
		340	19,95		
	C_6H_{14}	265	6,31	}	[958]
		345	5,01		
	C_6H_{12}	270	6,31	}	[958]
		345	7,94		
	НДТМ	CH_3OH	265	12,5	}
375			25,12		
C_2H_5OH		275	6,31	}	[36, 54]
		375	12,59		
C_6H_{14}		270	7,94	}	[36, 54]
		365	19,05		
C_6H_{12}		270	6,31	}	[36, 54]
		370	15,85		

отвечающие енольной форме, всегда более интенсивны по сравнению с таковыми для кето-формы [580]. Влияние радикалов R и R' сказывается на смещении полос поглощения. При образовании β -дикетонатов происходит дальнейшее батохромное смещение полосы поглощения по сравнению с енольной формой. В табл. 6 приведены характеристики УФ-спектров β -дикетонатов.

КЕТО-ЕНОЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА β -ДИКЕТОНОВ

КЕТО-ЕНОЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Изучению кето-енольной таутомерии β -дикетонатов посвящены работы многих исследователей [337, 382, 408, 483, 487, 459, 854].

Равновесие между таутомерными формами характеризуется константой, равной отношению концентраций енольной и кетонной форм тау-

томеров:

$$K_e = [\text{енол}]/[\text{кетон}] = \text{const.}$$

Равновесие между кето- и енольной формами устанавливается довольно медленно, в результате чего каждая из форм может быть определена в присутствии другой.

Первые работы по изучению равновесия кето-енольных систем были проведены Мейером [717, 718] и основывались на определении содержания енольной формы методом бромометрического титрования. Этот метод широко использовался и другими авторами [317, 318, 398, 402, 891]. С помощью этого метода было найдено, например, что НАА представляет собой смесь кетонной и енольной форм с содержанием енола 76–80%. Обе таутомерные формы могут быть определены по колебательным и электронным спектрам, а также по спектрам ЯМР.

При рассмотрении кето-енольного равновесия необходимо уделять большое внимание природе заместителей в молекуле β -дикетона и температуре [132, 309, 659]. Увеличение электроотрицательности радикалов приводит к смещению таутомерного равновесия в сторону енола, что обусловлено усилением полярности карбонильной группы [113, 962, 963]. Водородная связь, которая при этом образуется, стабилизирует енольную форму [376]. Наличие электроноакцепторного заместителя повышает подвижность протона у радикала R' [354], облегчая тем самым процесс енолизации [376]. Увеличение степени енолизации в β -дикетонах с ароматическими заместителями объясняется дополнительной стабилизацией енольной формы за счет образования единой π -электронной цепи сопряжения между бензольным кольцом и шестичленным циклом енольного таутомера [354].

Замена кислорода карбонильной группы на атом серы приводит, как правило, к практически полной енолизации тио- β -дикетона [333].

В табл. 7 приведены количественные характеристики кето-енольного равновесия для некоторых β -дикетонов.

Важным фактором, определяющим степень енолизации, является природа растворителя. В инертных растворителях доминирует енольная форма как менее полярная за счет образования внутримолекулярной водородной связи [104, 376]. И наоборот, полярные растворители, например спирты, увеличивают содержание кетона в таутомерной смеси за счет сольватации карбонильных групп полярными молекулами растворителя, повышающей устойчивость дикето-групп. Сопоставлены экспериментальные и рассчитанные константы кето-енольного равновесия β -дикарбонильных соединений с учетом диэлектрической проницаемости растворителя [104].

В табл. 8 приведены данные по влиянию различных растворителей на кето-енольное равновесие в ацетил- и бензоилацетоне [717].

Образование хелатного цикла в енолах в заметной степени определяет растворимость β -дикетонов в различных средах: β -дикетоны в енольной форме менее растворимы в спирте и воде, чем в неполярных растворителях [486]. Образование замкнутой шестичленной структуры в енолах маскирует гидрофильный характер ОН-группы, что обуславливает большую растворимость енолов в CCl_4 и $CHCl_3$.

Способность β -дикетонов к енолизации зависит также от их концентрации в растворах. С разбавлением равновесие смещается в сторону образо-

Таблица 7
Содержание енольной формы в β -дикетонах

β -Дикетон	T, °C	Содержание енола, %	K_e	Литература
НАА	38	79	3,65	[308]
	—	85	5,66	[616]
НБА*	33	79,5	3,89	[363]
	38	98	49	[309]
НДБМ	38	100	—	[376]
	33	100	—	[309]
	33	97	32	[376]
НГФА	20	92,5	12,3	[780]
	38	100	—	[309]
	33	100	—	[376]

* Растворы в CCl_4 .

Таблица 8
Влияние природы растворителя на константу енолизации ацетил- и бензоилацетона

Растворитель	K_e		Растворитель	K_e	
	НАА	НБА		НАА	НБА
Вода	0,22	0,38*	Бензол	5,7	—
Метанол	2,6	9	Хлороформ	3,8	13
Этанол	4,0	14	Ацетон	2,2	10

* Данные работы [245].

вания енола и процентное содержание енола достигает предельного значения, которое и является характерным для данного растворителя [568]. Это объясняется тем, что при сравнимых концентрациях растворителя и β -дикетона последний выступает в качестве растворителя енольной формы, происходит так называемая "самосольватация". Более детально вопрос о влиянии концентрации дикетона на положение кето-енольного равновесия рассмотрен в работе [309].

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА β -ДИКЕТОНОВ

β -Дикетоны являются слабыми кислотами. Следует различать кислотность енольной формы, обусловленную енольным протоном, и кислотность кетонной формы, метильный водород которой, находясь в α -положении по отношению к карбонильным группам, обладает повышенной подвижностью. Константа кислотной диссоциации β -дикетонных кислот, определяемая обычно по формуле $[H][L] = K_{дис} [HL]$, будет содержать некоторую погрешность, если считать концентрацию енольной формы равной общей концентрации реагента. По мнению Келвина и Вилсона [383], приводимое значение $K_{дис}$ не представляет собой характеристику енольной формы как таковой.

Согласно [855], константа кето-енольного равновесия K_e в узком интервале концентраций водородных ионов остается практически постоянной. С учетом этого обстоятельства Вольфом и Ветцелем [1026] было выведено соотношение между истинной константой диссоциации енольной формы и экспериментально определяемой кажущейся величиной константы диссоциации того или иного β -дикетона:

$$K_{\text{енол}} = K_{\text{дис}} \left(1 + \frac{[\text{кетон}]}{[\text{енол}]} \right).$$

Таким образом, исходя из констант ионизации, найденных экспериментально (спектрофотометрическим или потенциометрическим методом), можно рассчитать истинные константы диссоциации кетонной и енольной форм реагента [659, 835]:

$$pK_{\text{кетон}} = pK_{\text{дис}} - \lg(1 + K_e)$$

$$pK_{\text{енол}} = pK_{\text{дис}} - \lg(1 + K_e) + \lg K_e.$$

В сильнокислых средах [482] можно получить выражение для истинного значения константы диссоциации протонированной енольной формы. Учитывая, что

$$K_{\text{ВН}^+} = \frac{([\text{кетон}] + [\text{енол}]) [\text{H}^+]}{[\text{ВН}^+]},$$

где ВН^+ – протонированная енольная форма, получаем

$$K_{\text{ВН}^+} = \frac{[\text{енол}] [\text{H}^+]}{[\text{ВН}^+]} \cdot \frac{(K_e + 1)}{K_e}.$$

В табл. 9 представлены значения экспериментально полученных констант диссоциации ряда β -дикетонов. Как видно из представленных данных, константы диссоциации двух таутомерных форм заметно отличаются друг от друга.

Основываясь на термодинамических константах диссоциации, β -дикетоны можно расположить в ряд в порядке уменьшения их $K_{\text{дис}}$: $\text{НДБМ} > \text{НАА} > \text{НБА} > \text{НТФА} > \text{НТТА} > \text{НВТФА} > \text{НГФА}$ [892]. Эта последовательность в изменении кислотных свойств β -дикетонов сохраняется как для водных растворов, так и для водно-диоксановых сред и определяется, по мнению авторов, электронодонорной способностью заместителей.

Влияние заместителей на кислотность некоторых слабых органических кислот, в том числе и НАА, подтверждают работы и японских ученых [556]. Ими показано, что на константу диссоциации влияют функциональные группы (или атомы), связанные с метильной группой. Это влияние снижается в ряду: $\text{NO}_2 > \text{CHO} > \text{COCH}_3 > \text{CN} > \text{COOCH}_3 > \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{Cl}$.

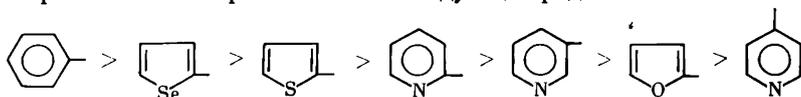
Изучены также кислотно-основные свойства β -дикетонов ряда селенофена [74]. Методом потенциометрического титрования были определены константы диссоциации примерно 20 реагентов. Исследование кислотно-основных свойств β -дикетонов ряда селенофена с различными заместите-

Таблица 9

Константы диссоциации таутомерных форм некоторых β -дикетонов [52, 971]

Реагент	$pK_{\text{дис}}$	$pK_{\text{кетон}}$	$pK_{\text{енол}}$	Реагент	$pK_{\text{дис}}$	$pK_{\text{кетон}}$	$pK_{\text{енол}}$
НАА	8,82	8,74	8,05	НБА	8,70	8,52	8,21
	8,92	8,85	8,19		8,68	8,54	8,12
	8,94	8,85	8,23	НДБМ	9,80	—	9,80
				НТТА	6,23	6,22	4,43

лями показало, что кислотность реагентов с алкильными радикалами уменьшается с увеличением углеродной цепи. Еще более резкое изменение константы диссоциации происходит при замещении одного атома водорода в метиленовой группе на R, что, по-видимому, обусловлено как стерическими затруднениями, так и понижением "подвижности" второго протона метиленовой группы, а следовательно, незначительной степенью енолизации β -дикетона [113]. Для дикетонов ряда селенофена с арильными радикалами, практически полностью енолизированных (на основании изучения их ИК-спектров [21]), заместители по влиянию на снижение основности реагента можно расположить в следующий ряд:



Константа кислотной диссоциации β -дикетонов может быть определена различными методами, в основном спектрофотометрическими и электрохимическими [85, 224, 475, 1088].

Выбор метода в большой степени зависит от свойств реагентов, и в первую очередь от их растворимости. Если растворимость β -дикетона в воде $> 10^{-3}$ М (например, НАА), то для определения $pK_{\text{дис}}$ используют титриметрические методы [475]. Для β -дикетонов, растворимость которых $< 10^{-4}$ М, используют потенциометрический метод определения $K_{\text{дис}}$ в водно-органических средах, например в водно-диоксановых [469, 1056]. В этом случае $pK_{\text{дис}}$ для водных растворов находят экстраполяцией значений $pK_{\text{дис}}$, полученных для водно-диоксановых смесей при содержании диоксана, стремящемся к нулевому значению, что не является достаточно точным при растворимости реагента в смесях вода—диоксан с содержанием последнего не менее 50% [469].

Если растворимость реагентов составляет $\sim 10^{-4}$ моль/л, то с большим успехом может быть использован спектрофотометрический метод при условии различия оптической плотности (A) в абсорбционных спектрах для недиссоциированной HL и диссоциированной L^- форм β -дикетона [234, 1088].

Спектрофотометрический метод мало пригоден для реагентов с незначительным смещением в спектрах кетонной и енольной форм при переходе от L к HL реагента или из-за разложения реагентов в щелочной среде, как, например, в случае фторированных β -дикетонов [649].

В табл. 10 приведены условия определения и значения констант кислот-

Таблица 10
Константы кислотной диссоциации β -дикетоноров

Реагент	Метод	μ (среда)	$T, ^\circ\text{C}$	$pK_{\text{дис}}$	Литература
НАА	СФ	1,0	25	8,76	[232]
	П	> 0	20	9,02	[720]
	П	0,2	25	8,93	[1010]
	П	1,0	25	8,88	[1005]
	П	0,01	20	8,94	[585]
	П	0,1	25	8,82	[582]
НБА	СФ	0,1	25	9,0	[645]
	П	—	25	8,70	[561]
	СФ	0,1	20	8,74	[278]
	СФ	0,1	25	8,96	[85]
	СФ	1,0	25	8,54	[252]
НДБМ	П	0,01	20	8,68	[585]
	П	0,1	20	9,35	[875]
	П	0,1	30	9,20	[1014]
	П	—	20	9,10	[469]
НТА	П	—	20	8,10	[469]
НДФМ	П	Водно-диоксано- вая среда	20	7,8	[469]
НДТМ	П	То же	20	8,30	[469]
НИБА	СФ	”	25	9,41	[780]
НПМ	СФ	—	25	9,98	[780]
НДПМ	П	0,01	25	11,77	[973]
НТФА	П	Водно-диоксано- вая среда	25	6,30	[973]
НГФА	П	Водно-диоксано- вая среда	—	6,70	[973]
	П	Водно-диоксано- вая среда	25	6,23	[973]
НСТТА	П	То же	—	6,38	[475]
	П	1,0	25	6,53	[232]
	П	1,0	25	6,32	[232]
НСеТА	П	1,0	25	6,32	[232]
НБТТА	П	—	25	6,3	[825]

Примечание. СФ — спектрофотометрический, П — потенциометрический методы.

ной диссоциации β -дикетоноров, наиболее широко применяемых в практике аналитической химии.

В табл. 11 представлены константы кислотной диссоциации для некоторых β -дикетоноров и их тиоаналогов, полученных потенциометрическим методом в водно-диоксановой среде (75% диоксана) при 30°C. Как видно из табл. 11, значения $pK_{\text{дис}}$ тио- β -дикетоноров в среднем на 2,0 единицы меньше, чем соответствующих β -дикетоноров.

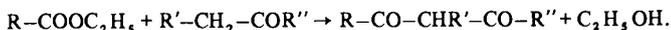
Таблица 11
Значения $pK_{\text{дис}}$ некоторых β -дикетонов и их тиоаналогов

β -Дикетон	$pK_{\text{дис}}$	Литература	β -Дикетон	$pK_{\text{дис}}$	Литература
НАА	8,9	[35,253]	НСБА	10,43	[685]
НБА	8,7	[253]		10,40	[985, 987]
НДБМ	9,35	[253]	НСДБА	11,14	[685]
НТТА	8,64	[831]		11,40	[985, 987]
НТА	12,35	[406]	НСТФА	7,05	[985,987]
НСАА	10,26		НСТА	10,00	[985, 987]
	10,20	[985, 987]			

СИНТЕЗ β -ДИКЕТОНОВ

Наиболее распространенным методом синтеза β -дикетонов общей формулы $R-CO-CHR'-CO-R''$ является конденсация Кляйзена [399, 400].

В результате взаимодействия эфиров карбоновых кислот с кетонами, содержащими водород в α -положении, в присутствии щелочных конденсирующих агентов происходит отщепление молекулы спирта и образуется соответствующий 1,3-дикетон:



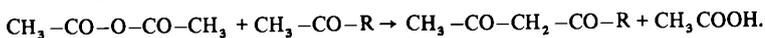
Реакция протекает в присутствии металлического натрия (калия), алкоголятов щелочных металлов в суспензии или спиртовых растворах. Применяются и более сильные конденсирующие агенты, такие, как амид или гидрид натрия, мезитилмагнийбромид, трифенилметилнатрий.

При конденсации сложного эфира с алифатическими, гетероциклическими или ароматическими метилкетонами у образующихся β -дикетонов метиленовая группа остается незамещенной. Конденсация сложного эфира с кетоном, у которого рядом с карбонильной имеется метиленовая группа, приводит к образованию замещенных в метиленовой группе β -дикетонов [916].

Необходимо указать, что для реакции конденсации большое значение имеет выбор конденсирующего агента, мольное соотношение реагентов, а также чистота взаимодействующих веществ. Это в особенности относится к широко используемому уксусному этиловому эфиру (этилацетату) [41].

В разное время, используя конденсацию Кляйзена, с помощью конденсирующих агентов были получены многочисленные симметричные и несимметричные β -дикетоны линейного строения с разнообразными заместителями (см. табл. 1).

Получение β -дикетонов с хорошим выходом может быть также осуществлено конденсацией по Меервейну — ацилированием кетонов ангидридами кислот в присутствии в качестве катализаторов кислот Льюиса:



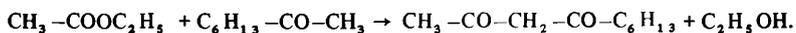
В настоящее время разработан целый ряд методов получения β -дикето-

нов, замещенных в метиленовой группе [67, 322, 510, 711]. Выделение и очистку получаемых β -дикетонатов обычно проводят, используя реакцию комплексообразования с солями меди. После перекристаллизации из подходящего растворителя (спирта, эфира, бензола и др.) комплекс разлагают 10–15%-ным водным раствором серной кислоты или концентрированной соляной кислотой либо пропускают в эфирный раствор сероводород с последующей перегонкой в вакууме. Иногда более предпочтительным является разложение сероводородом, так как при этом повышается выход β -дикетоната. Выделение в виде медного комплекса особенно удобно в тех случаях, когда β -дикетон представляет собой жидкость. Если β -дикетон — твердое вещество, то очистку и выделение его можно проводить подкислением реакционной смеси с последующим высушиванием и перегонкой полученного продукта в вакууме.

В настоящее время в большинстве руководств по препаративной органической химии можно найти подробные методики по синтезу широко используемых β -дикетонатов (НАА, НБА, НДБМ, некоторых фторированных β -дикетонатов и ряда других) [41, 240, 1014].

Определенный интерес представляют β -дикетонаты с большим углеродным скелетом или имеющие объемные концевые радикалы, что позволяет получать негидратированные комплексные соединения — β -дикетонаты металлов.

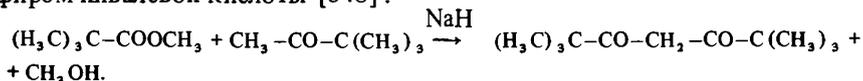
Так, для синтеза 2,4-декандиона (НДД) используют взаимодействие этилацетата и *n*-гексилметилкетона:



Полученный β -дикетон представляет собой жидкость с $T_{\text{кип}}$ 108–112°C. Выход ~54%.

В последние годы для разделения элементов методом газожидкостной хроматографии, а также для изучения свойств соответствующих комплексных соединений нашли широкое распространение β -дикетонаты, имеющие в качестве концевых заместителей третичный бутильный радикал; особый интерес представляет дипивалоилметан (НДПМ). Синтез подобных реагентов требует тщательной очистки и осушки исходных веществ. При несоблюдении точных условий проведения реакции возможно протекание побочных процессов.

Дипивалоилметан получают конденсацией пинаколиина с метиловым эфиром пивалево́й кислоты [648]:



Для повышения выхода НДПМ некоторые авторы рекомендуют проводить реакцию в токе аргона [24].

Сравнительно недавно были получены β -дикетонаты, содержащие пятичленный гетероцикл с атомом селена [132, 288]. Для синтеза большинства β -дикетонатов ряда селенофена применяют общий метод Кляйзена и проводят конденсацию 2-ацетоселенофена (или 3-ацетоселенофена) с эфирами алифатических, ароматических и гетероциклических кислот в присутствии амида натрия. Отмечено, что метиловые эфиры кислот дают, как правило, более высокий выход реагентов, чем этиловые [132, 288].

Для аналитической химии особый интерес представляют фторированные β -дикетоны. Наиболее простые реагенты, такие, как трифторацетил-ацетон (НТФА), гексафторацетил-ацетон (НГФА), теноилтрифторацетон (НТТА) и др., могут быть получены конденсацией этилтрифторацетата и соответствующего кетона в присутствии алкоголятов натрия [824].

В последние годы большое внимание привлекают полифторированные β -дикетоны, которые синтезируют взаимодействием алкильных или фторированных кетонов с этиловыми эфирами соответствующих перфторкарбоновых кислот в присутствии алкоголятов натрия [191, 824].

ОБНАРУЖЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ β -ДИКЕТОНОВ

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ

Для обнаружения β -дикетонов применяется небольшое число методов, не отличающихся селективностью. Так, например, используют получение раствора комплекса β -дикетоната железа(III), окрашенного в красный цвет. Интенсивность окраски усиливается при добавлении этилового спирта или малополярного органического растворителя, что увеличивает енолизацию β -дикетона [114]. При взаимодействии 1,2-диаминов и β -дикетонов получены гетероциклические соединения — гептазины, которые дают с ионами металлов соли, окрашенные в фиолетовый цвет. С первичными аминами в присутствии альдегида β -дикетоны образуют производные 3,5-диацетил-2,6-лутидина желтого цвета [114].

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для определения β -дикетонов, за небольшим исключением, используют спектрофотометрические, экстракционно-спектрофотометрические и в последнее время люминесцентные методы. В основу большинства методов положено комплексобразование β -дикетонов с рядом ионов металлов, окрашенные соединения которых фотометрируют. Предлагаемые методы относятся главным образом к определению НТТА вследствие его широкого применения в аналитической химии начиная с 1950-х годов. В меньшей степени известны методы определения НАА [57].

Для определения содержания НТТА в комплексном соединении с РЗЭ навеску вещества 0,25 мг растворяют в ацетоне в мерной колбе вместимостью 25 мл, отбирают аликвотную часть (2 мл) в пробирку, добавляют 1,5 мл раствора соли Мора с содержанием Fe(II) 5 мг/мл, 1 мл ацетона и 2,5 мл воды. Через 10 мин экстрагируют образовавшийся комплекс 5 мл бензола и измеряют оптическую плотность экстракта при 530–540 нм. Содержание НТТА определяют по предварительно построенному градуировочному графику, используя стандартный раствор в ацетоне (1 мг/мл). Линейность градуировочного графика соблюдается до содержания 2 мг НТТА в 5 мл бензола [112].

Описан метод определения НТТА в его комплексах с РЗЭ и с 1- или 4-метилпиридином [878].

Навеску образца, содержащего 0,4–40 мг НТТА, растворяют в 50 мл ксилола и встряхивают с 50 мл 6М HCl в течение 10 мин. К 10 мл органической фазы прибавляют 10 мл 0,05М раствора Co(II), 2 мл 1М ацетатного буфера (pH 5,6) и 1 мл раствора пиридина, проводят экстракцию в течение 2 мин и измеряют оптическую

плотность экстракта при 430 нм, используя предварительно построенный градуировочный график. Состав соединения – ML_4Pu .

Авторы [453, 455] для определения НТТА использовали комплексообразование с солями железа (III).

Аликвотную часть бензольного раствора, содержащую 1–15 мг НТТА, помещают в делительную воронку, добавляют 1–2 мл раствора железоммонийных квасцов, содержащих 10 мг железа (III), создают рН 2,0 добавлением 13–14 мл хлорацетоуксусной кислоты, чтобы общий объем водной фазы был равен 15 мл. Перемешивают содержимое воронки, после расслаивания отделяют органическую фазу и фотометрируют экстракт при 460 нм. Для определения НТТА в водной фазе (при исследовании распределения комплексов с НТТА) добавляют 5–10 мг железа (III) в виде соли железоммонийных квасцов, создают рН 2, добавляют 15 мл бензола. В дальнейшем проводят определение в условиях, указанных выше. Содержание НТТА находят по предварительно построенному градуировочному графику.

Представляет интерес метод определения НТТА по спектрам флюоресценции комплекса $Eu(TTA)_3Phen$ [30]. При определении НТТА рекомендуется брать избыток соли $Eu(III)$ и 1,10-фенантролина.

В небольшую делительную воронку помещают 1 мл раствора, содержащего 200 мкг/мл европия, 1 мл 4%-ного раствора уротропина, 0,2 мл 3%-ного раствора 1,10-фенантролина, 0,5–1 мл испытуемого раствора и разбавляют смесь водой до объема 5 мл. Параллельно готовят другую пробу с раствором образца и стандартным спиртовым раствором НТТА в количестве 0,1–1 мкг в зависимости от его содержания в испытуемой пробе. Через 2–5 мин экстрагируют комплекс 5 мл бензола и проводят измерение интенсивности флюоресценции. Содержание НТТА рассчитывают по формуле

$$x = \frac{\Delta c(I_x - I_0)V_1 \cdot 10^{-4}}{(I_{\Delta c} - I_x)V_2 g},$$

где I_x – относительная интенсивность флюоресценции анализируемого раствора; $I_{\Delta c}$ – относительная интенсивность анализируемого раствора с добавкой определяемого вещества; I_0 – относительная интенсивность флюоресценции холостой пробы; Δc – добавка определяемого вещества, мкг; V_1 – общий объем анализируемого раствора, мл; V_2 – аликвотный объем, мл; g – навеска, г. Возможность определения НТТА – 0,008 мкг/мл [30].

Для фотометрического определения НАА используют образование комплексного соединения с солями железа (III) [520, 366].

К 1–15 мл испытуемого раствора в 0,05M H_2SO_4 , содержащего 0,1–1 мл ацетил-аcetона, добавляют 1–5 мл 6,5%-ного раствора железоммонийных квасцов в 0,05M H_2SO_4 и разбавляют кислотой той же концентрации до объема 20 мл. Через 15 мин фотометрируют раствор при 484 нм [42, с. 118–124]. Аналогично можно определять и другие β -дикетоны [360].

Иногда для фотометрического определения НАА применяется образование комплексного соединения с солями меди [920].

При определении НАА используют его реакцию с 4-нитрофенилгидразином. Раствор, окрашенный в красный цвет, фотометрируют при 510 нм [645].

Предложен метод [176] определения НАА при наличии ацетофенона и других органических веществ в воздухе цеховых помещений по производству стеклопластика на основе полиэфирных смол.

Пробу воздуха в течение 30 мин пропускают через поглотитель, наполненный 0,1M раствором NaOH. Измеряют оптическую плотность раствора, содержащего НАА, 3. Зак. 1007

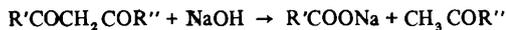
при 294 нм и определяют его концентрацию по ранее построенному градуировочному графику. Метод пригоден для определения микрограммовых количеств НАА. Авторы не указывают, что являлось раствором сравнения.

Известны титриметрические методы определения β -дикетонов. В работах [296, 297] рекомендуют пробу β -дикетона растворить в 10 мл 0,1 М раствора щелочи, добавить индикатор кристаллический фиолетовый и проводить титрование.

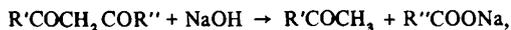
Предложен титриметрический метод определения монохлор-, монобром- и дибромдобензоилметана.

К растворам указанных соединений добавляют раствор КJ, выдерживают в термостате (40°), добавляют 10М HCl и титруют выделившийся J₂ раствором тиосульфата. В случае дибромпроизводного добензоилметана вместо HCl применяют 7,6М HBr [358].

Для определения β -дикетонов используется их реакция с щелочами. При нагревании с едким натром β -дикетоны расщепляются на кетон и натриевую соль, причем расщепление может идти по одному из двух возможных направлений:



или

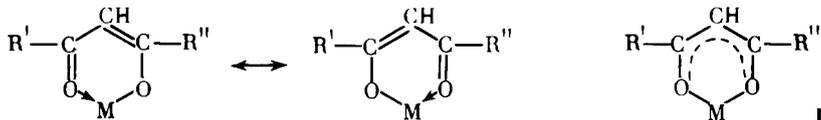


либо по обоим одновременно. Кетон, образовавшийся в результате реакции, обнаруживают с помощью реагентов на карбонильную группу [287]. Можно проводить определения β -дикетона фотометрическим методом и по реакции с 1,2-диаминами, измеряя оптическую плотность раствора, окрашенного в красно-фиолетовый цвет, при 560 нм [114]. Разработаны титриметрические методы определения галогенпроизводных НДБМ [321].

Глава II

СОСТАВ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ С β -ДИКЕТОНАМИ

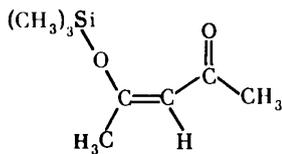
β -Дикетоны являются хорошими комплексообразующими веществами благодаря их способности к кето-енольной перегруппировке. Обычно металл замещает водород енольной группы, и образуется шестичленное хелатное кольцо (структура I).



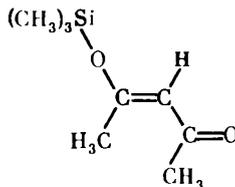
В настоящее время известны комплексы β -дикетонатов почти со всеми металлами и многими неметаллами [253, 513, 528, 535, 624, 797].

Рентгеноструктурные исследования показали [281–283, 326, 561, 799], что в молекулах β -дикетонатов происходит сопряжение пяти атомов лиганда, входящих в металлоциклы. Металлоциклы не имеют ароматического характера. Это подтверждается изучением электронных ИК-, ПМР- и ЭПР-спектров β -дикетонатов [55, 136, 179, 180, 327, 344, 391, 482, 667, 673, 759, 760, 1020]. Расчет хелатного узла NiO_4 в β -дикетонатах никеля (II) показал, что степень π -связывания металл–лиганд незначительна [97]. Устойчивость β -дикетонатов определяется ковалентностью σ -связи металл–лиганд.

Однако β -дикетон может координироваться с элементом и другими способами. В β -дикетонатах ртути(II) [551, 768] и кремния(IV) [594] центральный атом связан только с одним кислородом и эти соединения имеют разомкнутую енольно-эфирную структуру; второй атом кислорода некоординирован. Такое строение приписано ацетилацетонату триметилкремния $(CH_3)_3Si(AA)$, полученному при реакции триметилхлорсилана и ацетилацетона (структура II). Существуют два изомера этого соединения:



цис-Форма

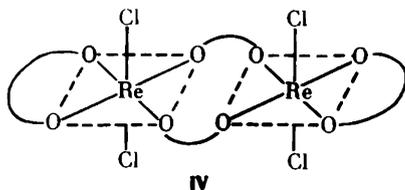
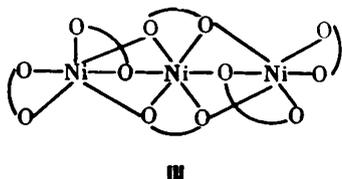


транс-Форма

Такой тип связывания β -дикетона, при котором он является монодентатным лигандом, встречается редко.

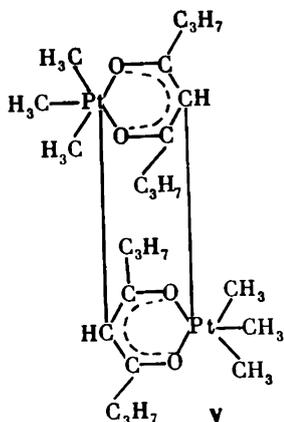
Существуют полимерные β -дикетонаты, содержащие мостиковые енолятные лиганды. Примерами могут служить ацетилацетонат [374] и бензоил-

ацетонат [536] никеля(II), которые в твердом состоянии образуют линейные тримеры (структура III).

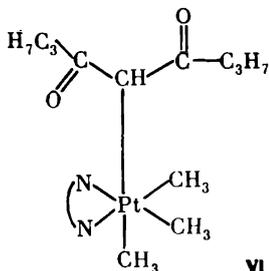


Полимеризация может осуществляться также за счет связывания β -дикетонатных лигандов с двумя атомами металла. В комплексе $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{AA})_4$ ацетилацетонатные группы связывают мостиком атомы рения [542] (структура IV).

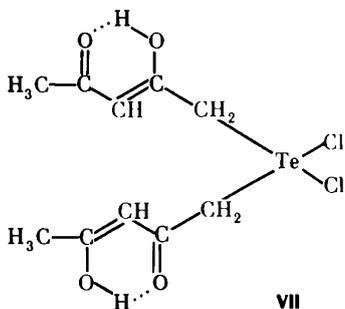
Менее часто встречаются β -дикетонаты, в которых атомы металлов связаны не с кислородом, а с атомом углерода лиганда. Первый платиновый комплекс такого рода описан Трутером с соавт. [561, 941]. На основании рентгеноструктурных данных было показано, что платина координирует β -дикетон по атому углерода. В соединении $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COCHCOC}_3\text{H}_7)]_2$ β -дикетон выступает как тридентатный лиганд, образуя две связи платина–кислород и одну связь платина–центральный атом углерода (структура V).



При действии дипиридила на соединение V получается $\text{Diru}(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COCHCOC}_3\text{H}_7)$. В нем β -дикетон является монодентатным лигандом, который связан с металлом только через центральный атом углерода (структура VI) [528].



Возможен и другой способ связывания металла с атомом углерода радикала, как это происходит в ацетилацетонате теллура (структура VII) [468].



Существуют спектроскопические критерии, позволяющие различать O- и C-связанные лиганды. Так, рентгенографическое исследование соединения $K [Pt (AA)_2 Cl]$, полученного Вернером [1016], показало, что в комплексе атом Pt(II) связан с одной молекулой НАА через метиновый атом углерода, а со второй молекулой — через атом кислорода [504]. В спектре ПМР этого комплекса сдвиг метинового протона и протона метильных групп обоих лигандов больше для углеродсвязанного, чем для кислородсвязанного ацетилацетона.

Льюис [671] установил следующие критерии различия O- и C-связанных лигандов:

1. В O-связанных комплексах углерод и кислород — sp^2 -гибридизованные. В C-связанном лиганде протон находится у sp^3 -гибридизованного углерода, поэтому частота валентных колебаний C—H ниже.

2. Внеплоскостные деформационные колебания C—H в спектре O-связанного комплекса дают узкий сильный пик, а в C-связанном лиганде он отсутствует.

3. В монодентатном C-связанном лиганде карбонильные группы близки к органическим карбонильным группам с порядком связи, равным 2, а в O-связанном порядок связи углерод—кислород составляет $\sim 1,5$. Частота колебаний карбонильной группы O-связанного лиганда на 100 см^{-1} ниже, чем C-связанного.

4. В области $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ частота колебаний связи металл—кислород лежит ниже 500 см^{-1} , а связи металл—углерод — выше 500 см^{-1} .

Поэтому при синтезе β -дикетонатов металлов учитываются сродство металла к кислороду и углероду и стерические препятствия к образованию хелатного кольца.

β -Дикетонаты Mn(I) [553], Rh(I), Ir(I), Au(I) [528], Pt(II) [310, 504, 530–532, 1016], Pt(IV) [561, 941], S, Se, Te, [468, 797] содержат C-связанные лиганды. За исключением комплексов марганца и серы, все известные комплексы со связью элемент—углерод содержат β -дикетон в кетоформе (по данным ПМР- и ИК-спектров), стабилизация которой связана с электронодонорной способностью заместителя при центральном атоме углерода и стерическими факторами [528]. Введение электронодонорных объемистых заместителей в метиленовую группу и электроноакцепторных — в радикалы приводит к снижению содержания енольной формы и

уменьшает тенденцию к образованию обычных хелатов со связью элемент–кислород. Большинство элементов образуют более прочные связи с кислородом.

β -Дикетоны иногда называют "протонными хелатами" [269]. Так как образование связей металл–кислород и протон–кислород в первом приближении определяют одни и те же силы, то между константами устойчивости β -дикетонатов металлов $\lg\beta_{MLN}$ и основностью β -дикетонов pK_{HL} должна быть линейная зависимость. На существование такой зависимости впервые указали Кальвин и Уилсон [383] на примере β -дикетонатов меди (II). Позднее аналогичная зависимость была найдена для таких элементов, как Th(IV), Zr(IV), Hf(IV) [202], а для Be(II) [232, 239], V(III, IV) [118, 153] получена корреляция $(\lg\beta_{MLN} + \lg K_{DMLN}) - (pK_{HL} + \lg K_{DHL})$, где K_{DMLN} и K_{DHL} – константы распределения комплекса и β -дикетона соответственно.

β -Дикетонаты многих металлов координационно насыщены: все связывающие молекулярные орбитали β -дикетона и атомные орбитали металла заполнены. Атом металла взаимодействует только с донорными атомами кислорода β -дикетона. К таким соединениям относятся β -дикетонаты Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), U(IV), Pu(IV), Ce(IV), Be(II), Al(III), Cr(III), V(III), Fe(III), Co(III), Mn(III).

К координационно ненасыщенным относятся β -дикетонаты Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ca(II), Sr(II), U(VI), Mo(V), Mo(VI), V(IV), V(V), PЗЭ (III) и др. В них есть свободные энергетически выгодные орбитали, поэтому такие соединения способны образовывать межмолекулярные связи. Примером этого является образование полимерных соединений. Координационно ненасыщенные β -дикетонаты могут образовывать аддукты с молекулами основания (вода, донорно-активные добавки, активные растворители). Интерес к изучению образования аддуктов β -дикетонатов металлов в растворах связан с изучением явления синергизма в экстракции. Акцепторные свойства β -дикетонатов обратно пропорциональны устойчивости β -дикетоната и пропорциональны основным свойствам добавок.

Один или оба донорных атома кислорода β -дикетона могут быть заменены на другие донорные атомы, например серу, селен, или NR-группу:

	X	Y	Соединение
	O	O	β -Дикетон
	O	S	Монотио- β -дикетон
	S	S	Дитио- β -дикетон
	O	Se	Моноселено- β -дикетон
	Se	Se	Диселено- β -дикетон
	O	NR	β -Кетоимин
	S	NR	β -Иминотион

В данной монографии мы не рассматриваем NR-производные β -дикетонатов. Из S- и Se-производных β -дикетонатов более полно изучены монотио- β -дикетонаты [4, 8, 280, 284, 393, 395, 427, 683, 981, 985–988].

Тио- β -дикетонаты образуют комплексные соединения со многими элементами, представленными на схеме 2, из них более детально исследованы комплексы никеля, палладия, платины.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								I	II	III	IV	V	VI	VII	0
H																		He				
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne					
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe					
Cs	Ba	La	* Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac	*																			

Л а н т а н о и д ы

* Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

А к т и н о и д ы

* Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	
------	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	--

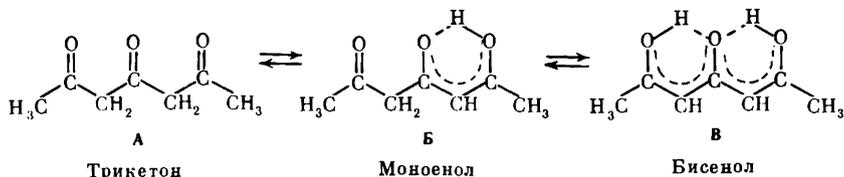
Взаимодействие тио- β -дикетонов с металлами в большинстве случаев сопровождается реакцией окисления-восстановления в системе металл-лиганд. Если металл находится в высшей степени окисления, то происходит окисление тио- β -дикетонов до дисульфидов, как, например для Fe(III) [427]. Если же металл находится в низшей степени окисления, то он может восстановить некоторые лиганды. Это наблюдается для Ti(II) [427], Fe(II) [393], Co(II) [988].

Легкость окисления лиганда зависит от природы радикалов β -дикетонов. Одним из трудноокисляемых реагентов, образующих устойчивые комплексные соединения с металлами, является тиодибензоилметан [427, 985, 987, 988].

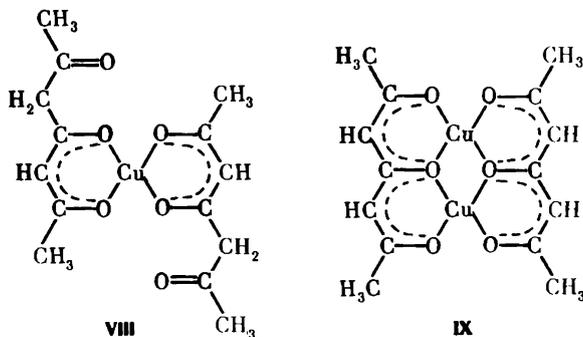
Из ИК- и электронных спектров, спектров ПМР, измерений магнитной восприимчивости, рентгеноструктурных исследований следует, что структуры комплексных соединений переходных металлов с β -дикетонами и тио- β -дикетонами различны. При переходе от O,O- к O,S- и S,S-реагентам, как правило, происходит уменьшение координационного числа центрального атома [194]. Моно- и дитио- β -дикетонаты некоторых переходных металлов диамагнитны и имеют плоскую четырехкоординированную структуру, тогда как β -дикетонаты этих металлов парамагнитны и шестикординированы [395]. Для внутрикмоплексных соединений металлов с β -дикетонами более характерна способность присоединять донорно-активную добавку, чем для соответствующих соединений с тио- β -дикетонами.

Для повышения селективности реакций представляет интерес изучение комплексообразования металлов с три- и тетракетонами [66, 307, 388, 607, 643].

Трикетоны могут существовать в трех формах (А, Б и В) [388]:

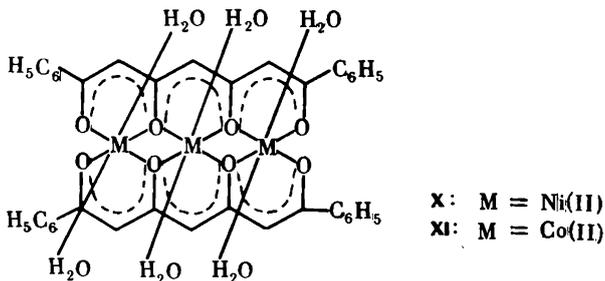


С ионами металлов они образуют два типа соединений: 1 : 2 (структура VIII) и 2 : 2 (структура IX), в которых трикетоны являются моно- и бидентатными лигандами:

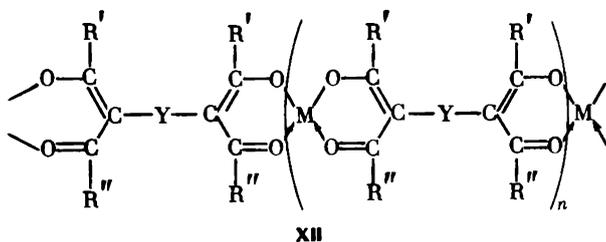


Устойчивость комплексов с трикетонами на основе НБА и НДБМ уменьшается в ряду металлов [643]: Ni(II) > Co(II) > Zn(II) > Cd(II).

Тетракетоны образуют с металлами соединения типа M_3L_2 , например комплексы Ni(II) (X) и Co(II) (XI) с 1,7-дифенил-1,3,5,7-гептантетраоном [388]:

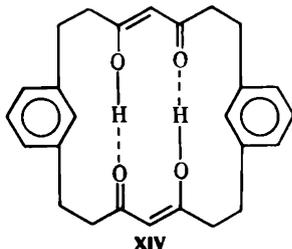
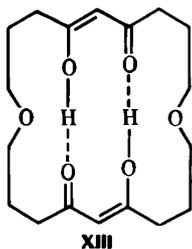


На основе бис- β -дикетонов $[(R'CO)(R''CO)CH]_2Y$ ($Y = -O-$; $-(CH_2)_n-$; $-CHR-$) получены полимеры (структура XII) с различными металлами ($M = Be(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)$) [769]:



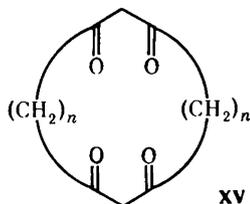
Наиболее устойчивыми являются полимеры с $Y = O$. В зависимости от природы металла термическая устойчивость комплексов уменьшается в ряду: $Be > Cu > Ni > Zn > Co$.

Синтезированы макроциклические тетракетоны XIII и XIV на основе НАА и их комплексы с рядом металлов.

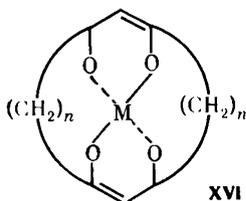


Определены константы образования комплексов этих тетракетонов с $Mg(II)$, $Ca(II)$, $Sr(II)$, $Ba(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Cu(II)$, $Co(II)$, UO_2^{2+} . Обнаружено, что устойчивость комплексов с макроциклическими лигандами на основе НАА выше устойчивости комплексов с НАА-лигандами [307].

Данные элементного анализа и спектроскопические исследования (ИК-спектры, ЯМР, масс-спектры) тетракетона XV [607]



$(n = 7, 8, 10)$



и его комплексов с $Ni(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$ (XVI) показывают, что все четыре карбонильных кислорода направлены внутрь кольца и находятся в одной плоскости. Выделены комплексы состава 1 : 1 для $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$; отмечено, что ИК- и УФ-спектры комплекса с $Cu(II)$ сходны со спектром ацетилацетоната меди, $Cu(AA)_2$.

Синтезированы полимеры, содержащие β -дикарбонильные группы, используемые для селективного ионообмена и в качестве катализаторов химических реакций [66]. Перспективным является синтез биологически активных веществ на основе растворимых в воде полимеров.

Кроме применения для определения и разделения металлов в различных степенях окисления, β -дикетоны используются для изучения состояния элементов в растворе и комплексообразования с маскирующими агентами. По методу конкурирующих реакций с использованием различных β -дикетонов (в основном НТТА) определены константы гидролиза и константы устойчивости гидроксокомплексов $Be(II)$ [231], $In(III)$ [833], $Ti(IV)$ [130, 675], $Zr(IV)$ [201, 409], $Hf(IV)$ [202], $Pa(V)$ [543, 544], $Po(IV)$ [249], $V(IV)$ [152], $V(III)$, $V(V)$ [285], $Mo(III)$ [159], изучена полимеризация

Hf(IV) [207], Zr(IV) [410], исследованы многие сульфатные, фторидные, хлоридные, нитратные, роданидные комплексы Zr(IV) [409], Hf(IV) [204, 465, 1003], Th(IV) [1037], Pu(IV) [323], Pu(VI) [704], U(VI) [442], U(IV) [443], Np(IV) [323, 936], а также U(VI) с оксикислотами (гликолевая, молочная, α -оксибензойная) [923].

ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ

Для Cu(I), Ag(I), Au(I) комплексы с β -дикетонами менее характерны, чем с лигандами, обладающими свободными орбиталями для образования π -дативных связей. Наиболее изучены β -дикетонаты Cu(II), для которых характерно образование аддуктов с основаниями.

Щелочные металлы. Соли натрия, калия и лития с НАА и НБА синтезированы впервые в 1914 г. [740], позднее получены соединениями $ML \cdot 2H_2O$, $ML \cdot nHL$, $ML \cdot 2nHL$ ($M = Li^+$, Na^+ , K^+ ; $L = AA^-$, BA^-) [894].

Разработаны методы получения β -дикетонатов натрия растворением β -дикетона в спирте с добавкой NaOH [53] или смешиванием эквивалентных количеств НБА и трифенилметидат натрия, $(C_6H_5)_3CNa$ [571]. Данные по летучести и сублимации β -дикетонатов щелочных металлов приведены в работах [338, 380].

ИК-спектроскопические исследования β -дикетонатов натрия и калия показывают, что комплекс представляет собой шестичленный металлоцикл [369, 474, 571, 667]. Данные по устойчивости β -дикетонатов щелочных металлов приведены в табл. 12.

В избытке β -дикетона образуются соединения $ML \cdot nHL$ и $ML \cdot 2nHL$, растворимые в органических растворителях. В присутствии ТБФ, ТОФО, ТФФО наблюдается синергетическая экстракция щелочных металлов β -дикетонами, образуются аддукты $ML \cdot 2B$ [562, 563, 670, 957]. Данные по экстракции и устойчивости аддуктов приведены в табл. 13.

Большую роль играет выбор растворителя и β -дикетона [432, 754, 957, 962, 963]. По влиянию на экстракцию β -дикетоны можно расположить в ряд: НБТА > НТТА > НДБМ > НБА > НДПМ > НАА. Синергетический эффект уменьшается в ряду растворителей: $C_6H_{12} > CCl_4 > C_6H_6 > CHCl_3$. Экстрагируемость комплексов щелочных металлов 0,1М НТТА в метил-изобутилкетоне (в скобках приведен % экстракции) изменяется в ряду: Li (82) > Na (34) > K (15) > Rb (12) > Cs (5).

Изучена экстракция Li^+ β -дикетонами [122, 123, 162, 572, 670]. В ацетонитриле [572] в присутствии $LiClO_4$ образуется ионная пара:



Количественно и селективно Li^+ экстрагируется НДБМ в додекане или ксилоле в присутствии ТОФО [670]. В присутствии Na^+ и NH_4^+ образуется $Li(ДБМ) \cdot 2ТОФО$, а в системах с K^+ , Rb^+ , Cs^+ — $Li_2(ДБМ)_2 \cdot 2НДБМ \cdot 4ТОФО$ ($\mu = 1,0$, $T = 24 \pm 2^\circ C$). Фактор разделения равен 570 для Li/Na и 12400 для Li/Cs в 3М аммиачном растворе. Дипивалоилметан (НДПМ) в щелочных растворах образует с Li(I) соединение, которое частично экстрагируется диэтиловым эфиром [546]. Для экстракции лития можно использовать различные фторсодержащие β -дикетоны ($R' = (CH_3)_3C$;

Таблица 12
Константы устойчивости β -дикетонатов щелочных металлов [901, 902]

Элемент	β -Дикетон	$\lg \beta$ в среде		
		метанола	этанола	75%-ного диоксана
Li(I)	НАА	$2,8 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$	—
	НБА	$3,1 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	—
	НДБМ	$4,1 \pm 0,2$	—	5,95
	НТТА	$3,2 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,2$	—
Na(I)	НАА	$1,6 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	—
	НБА	$1,8 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	—
	НДБМ	$2,4 \pm 0,05$	—	4,18
	НТТА	$2,4 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	—
K(I)	НАА	$0,9 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	—
	НБА	$1,2 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	—
	НДБМ	$1,6 \pm 0,2$	—	3,67
	НТТА	$1,6 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	—
Rb(I)	НДБМ	—	—	3,52
Cs(I)	НДБМ	—	—	3,42

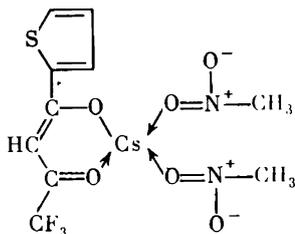
Пр и м е ч а н и е. Определение проводили потенциометрическим методом при 25°C ; $\mu = 0,1$.

Таблица 13
Константы экстракции и устойчивости аддуктов комплексов щелочных металлов с НДБМ [562] и НТТА [563]

Элемент	β -Дикетон	$\lg K_{ex}$	В	$\lg K_{ex, B}$	$\lg \beta_{1,2}$
Li(I)	НДБМ	-14,15	ТОФО	-6,60	7,55
			ТБФ	-9,73	4,22
			ТФОФ	-10,20	3,95
	НТТА	-10,16	ТОФО	-2,20	7,96
			ТБФ	-4,20	5,96
			ТФОФ	-4,75	5,41
Na(I)	НДБМ	-14,97	ТОФО	-9,90	5,07
			ТБФ	-12,73	2,24
			ТФОФ	-5,0	6,16
	НТТА	-11,16	ТБФ	-6,90	4,26
			ТОФО	-10,46	4,59
			ТБФ	-13,17	1,88
K(I)	НДБМ	-15,05	ТОФО	-6,36	4,80
			ТБФ	-8,16	3,00
			ТФОФ	-8,16	3,00
	НТТА	-11,16	ТБФ	-13,6	1,0
			ТОФО	-6,90	3,30
			ТБФ	-8,42	1,78
Cs(I)	НДБМ	-14,63	ТБФ	-13,6	1,0
			ТОФО	-6,90	3,30
			ТБФ	-8,42	1,78

$R' = CF_3, C_2F_5, C_3H_7$), что дает возможность экстрагировать литий в присутствии ТОФО почти в нейтральной среде [865].

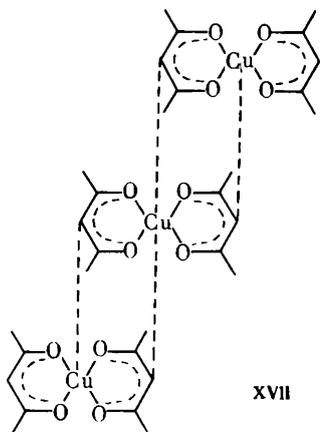
Показано, что цезий экстрагируется НТТА в нитрометане в виде



Экстракция цезия с помощью НТТА имеет большое значение для аналитической химии и технологии [432].

Медь. β -Дикетонаты меди (II) состава $CuL_2 \cdot 2H_2O$ [355] обычно нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях. Многие соединения устойчивы, например $Cu(AA)_2$ сублимируется при атмосферном давлении [535].

Известны структуры многих β -дикетонатов меди (II) [100, 179, 282, 326, 384, 417, 422, 527, 582, 758, 825]. В газовой фазе атом меди имеет плоскоквадратную координацию и выходит из плоскости четырех атомов O, связанных с Cu, на 0,2 Å [250]. В молекулах в кристаллическом состоянии обнаружено слабое взаимодействие между атомом меди одной молекулы β -дикетоната и метиленовым атомом углерода кольца соседней молекулы [800, 825], к.ч. меди равно 6 (структура XVII). В дибензоилметанате наблюдается дополнительная координация меди углеродом фенильного кольца [102].



xvii

Данные по устойчивости β -дикетонатов $Cu(II)$, полученные методом потенциометрического титрования, приведены в табл. 14. Увеличение кислотных свойств β -дикетона приводит к уменьшению ковалентности связи $Cu-O$, устойчивость β -дикетонатов падает.

Таблица 14
Константы устойчивости β -дикетонатов Cu(II)

β -Дикетон	Диоксан, %	$T, ^\circ\text{C}$	$\lg K_1$	$\lg K_2 (\lg \beta_2)$	Литература
НАА	75	30	11,85	10,74	[1001]
	50	20	9,0	8,1	[383]
	50	30	9,55	8,13	[901]
	0	10	8,38	7,06	[608]
	0	20	8,31	6,85	[608]
	0	30	8,22	6,73	[608]
	0	40	7,96	6,4	[608]
НБА	75	30	12,38	11,22	[901]
	50	20	—	(18,0)	[383]
НТА	75	20	9,43	8,25	[901]
	75	30	11,70	10,68	[901]
НДБМ	75	30	12,98	12,00	[1002]
НДТМ	75	30	12,23	11,28	[1001]
НФТМ	75	30	11,92	10,01	[1001]
НБФМ	75	30	12,48	11,44	[1001]
НТТА	75	20	6,55	(13,0)	[901]
НТФА	75	30	—	(17,2)	[1001]
	50	20	6,3	5,9	[383]
НГФА	75	30	2,7	(4,3)	[1001]
НФТА	75	20	5,86	(11,7)	[901]
НБТА	75	20	6,55	—	[901]
НСДБМ	75	30	—	(22,2)	[902]

Определены двухфазные константы устойчивости $\lg(\beta_2 \cdot K_{D_2})$ ряда β -дикетонатов Cu(II) ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)

β -Дикетон	$\lg(\beta_2 \cdot K_{D_2})$	Литература
НТТА	15,16	[814]
НАА	15,3	[252]
НБА	19,6	[252]
НДБМ	25,6	[252]

и константы экстракции $\lg K_{ex}$ $\text{Cu}(\text{TТА})_2$ в различных растворителях [604, 867]

Растворитель	$\lg K_{ex}$
Циклогексан	-2,84
Четыреххлористый углерод	-1,08
Хлороформ	-1,25
Метилизобутилкетон	-0,94

Известны комплексы Cu(II) с монодио- β -дикетонами [353, 393, 574, 576, 756, 974, 985, 987], а также с HSeSeБА и HSeSeДБМ [8].

С основаниями Льюиса β -дикетонаты Cu(II) образуют аддукты. Первым был получен аддукт, выделенный при кристаллизации $\text{Cu}(\text{AA})_2$ из хинолина [740]. К настоящему времени известны многие аддукты состава $\text{CuL}_2 \cdot n\text{B}$ ($n = 1, 2$) [3, 6, 7, 172, 538, 634, 635, 673, 703, 868, 1008,

1009, 1010]. Структура аддукта $\text{CuL}_2 \cdot \text{B}$ — квадратно-пирамидальная. Атом меди располагается в центре квадратной пирамиды, в основании которой находятся четыре атома кислорода β -дикетона, а в вершине — атом азота основания. Связь $\text{Cu}-\text{N}$ значительно длиннее, чем связь $\text{Cu}-\text{O}$ [535], к.ч. меди равно 5. В аддуктах $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{B}$ к.ч. меди равно 6 (координационный полиэдр — искаженный октаэдр). Устойчивость аддуктов зависит от природы β -дикетона, основания и растворителя.

Методом ЭПР исследованы аддукты $\text{Cu}(\text{AA})_2$, $\text{Cu}(\text{TТА})_2$, $\text{Cu}(\text{ДБМ})_2$ с органическими основаниями, содержащими донорные атомы — O , N , S , $\text{P}(\text{III})$ [139, 197]. Аддукты получают за счет образования σ -связи электронной пары на донорном атоме основания и d_{z^2} -атомной орбитали меди и ослабления плоскостных π -связей металл—донорный атом β -дикетона без изменения их ковалентности. При увеличении константы диссоциации β -дикетона возрастает степень ионности плоскостных σ - и π -связей, а с увеличением ионности связей меди с β -дикетоном увеличивается акцепторная способность хелатов CuL_2 . Отмечается, что с сильными основаниями ($\rho K \sim 3$) CuL_2 дает соединения, в которых происходит замещение донорных атомов реагента HL молекулами оснований.

Алексеевским с соавт. спектроскометрическим методом изучены аддукты $\text{Cu}(\text{AA})_2$ [3, 6], $\text{Cu}(\text{БА})_2$ [7], $\text{Cu}(\text{ДБМ})_2$ [172] с Py , Pipr , Qin в различных растворителях (CHCl_3 , ДМФА, C_6H_6 , смесь $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{ДМФА}$). Приведены константы нестойкости аддуктов $\text{CuL}_2 \cdot n\text{B}$ ($n = 1; 2$). С увеличением основности атома азота гетероциклического основания в ряду $\text{Qin} < \text{Py} < \text{Pipr}$ происходит увеличение устойчивости аддуктов и смещение полос поглощения соединений в длинноволновую область спектра. Устойчивость аддуктов зависит от природы растворителя. Все соединения в ДМФА менее устойчивы, чем в малополярных растворителях, а при одинаковом значении диэлектрической проницаемости среды (CHCl_3 и смесь $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{ДМФА}$) образование ассоциатов CHCl_3 с основаниями состава 1 : 1 за счет водородных связей приводит к уменьшению устойчивости аддуктов. Устойчивость аддуктов $\text{Cu}(\text{БА})_2$ с Py и его производными увеличивается также в ряду $\text{CHCl}_3 < \text{CH}_3\text{COCH}_3 < \text{C}_6\text{H}_6$ в порядке уменьшения энергии сольватации основания, а с серией замещенных пиридинов — в ряду $2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N} < 2\text{-(CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N} < \text{C}_5\text{H}_5\text{N} < 4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ [538].

Прочность β -дикетонатов $\text{Cu}(\text{II})$ увеличивается с уменьшением кислотности β -дикетонов: $\text{HГФА} < \text{HTТА} < \text{HTФА} < \text{НАА}$. Устойчивость аддуктов β -дикетонатов $\text{Cu}(\text{II})$ с Py и его производными и фосфорсодержащими эфирами в такой же последовательности уменьшается [673, 1010].

По сравнению с тию- β -дикетонами [4] Se-производные β -дикетонов образуют более устойчивые аддукты CuL_2 с Py и имеют более высокие значения молярных коэффициентов погашения [8]. Константы устойчивости аддуктов приведены в табл. 15.

Серебро. Серебро (I) образует слабые координационные связи с кислородом, для него более характерна связь с серой.

Отмечается [195, 794, 924], что $\text{Ag}(\text{I})$ не экстрагируется в бензоле 0,1 М раствором НАА, частично (60%) экстрагируется 0,1 М раствором НБА ($\text{pH}_{5,0} 8,9$; $\lg K_{ex} = -7,8$) и менее чем на 60% экстрагируется 0,1 М раствором НДБМ при $\text{pH} 10\text{--}11$ ($\text{pH}_{5,0} 9,9$; $\lg K_{ex} = -8,6$).

Трифенилфосфат не дает синергетического эффекта для β -дикетонатов

Таблица 15
Константы устойчивости аддуктов $\text{CuL}_2 \cdot n\text{B}$

β -Дикетон	Основание	Растворитель	$\lg \beta_{2,1}$ ($\lg \beta_{2,2}$)	Литература
НАА	2- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	CHCl_3	0,66	[538]
	Py	CHCl_3	2,00	[538]
	4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	CHCl_3	2,7	[538]
	ТОФО	C_6H_6	2,65	[635]
3- CH_3 АА	2- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	C_6H_6	1,00	[825]
	Py	C_6H_6	2,35	[825]
	4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	C_6H_6	3,51	[825]
3- C_6H_5 АА	2- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	C_6H_6	1,62	[535]
	Py	C_6H_6	4,60	[535]
	4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	C_6H_6	8,50	[535]
НБА	2- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	CHCl_3	1,6	[538]
	Py	CHCl_3	3,3	[538]
	4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	CHCl_3	8,0	[538]
НТТА	Py	CHCl_3	2,43	[94]
	Qin	CHCl_3	1,20	[94]
	ТБФ	C_6H_6	1,66	[94]
	ТБФ	$\text{C}_6\text{H}_{1,2}$	3,32	[604]
	ТБФ	CCl_4	2,27	[867]
	ТБФ	CHCl_3	0,65	[867]
	ТФФ	C_6H_6	2,58	[135]
	ТБФО	$\text{C}_6\text{H}_{1,2}$	3,98	[604]
НТФА	ТБФ	C_6H_6	1,56	[635]
	ТФФО	C_6H_6	2,25	[635]
	ТОФО	C_6H_6	2,97	[635]
	ТФФ	C_6H_6	0,48	[635]
НГФА	ТФФ	C_6H_6	0,48	[635]
	ТБФ	C_6H_6	2,66	[635]
	ТФФО	C_6H_6	2,34	[635]
	ТОФО	C_6H_6	3,23	[635]
НSeSeБА	Pipe	C_6H_6	(4,77)	[8]
	Pipe	ДМФА	3,85 (5,09)	[8]
НSeSeДБМ	Pipe	C_6H_6	1,48 (3,88)	[8]
	Pipe	ДМФА	1,24 (3,88)	[8]

Ag(I) [195]. Введение трифенилфосфина в систему Ag(I)– β -дикетон (НАА [195, 794], НТТА, НТФА, НГФА [793]) приводит к увеличению коэффициента распределения и сдвигу восходящей ветви кривой $\lg D$ –pH в кислую область. Так, величина pH_{50} равна 5,9 при экстракции Ag(I) 0,1 М раствором НТТА; при добавлении к раствору β -дикетона 0,001 М раствора трифенилфосфина значение pH_{50} снижается до 0,4. Эффективность дейст-

вия растворителей уменьшается в ряду: $\text{CHCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_6 > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Найдено, что экстрагируется соединение $\text{AgL} \cdot \text{ТФФ}$. Определены значения $\lg K_{ex}$, в при экстракции Ag(I) β -дикетонами в присутствии фосфина (30°C) [793]:

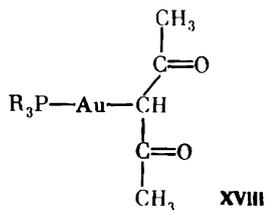
β -Дикетон	НТТА	НТФА	НГФА
$\lg K_{ex, B}$	$4,29 \pm 0,08$	$5,43 \pm 0,13$	$3,61 \pm 0,18$

В присутствии ТФФ образование дативной π -связи между атомами Ag(I) и P(III) приводит к снижению электронной плотности на металле, что в свою очередь стабилизирует связь Ag-O [195].

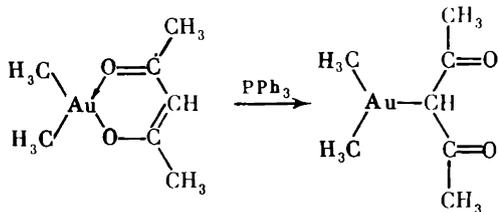
Изучено комплексообразование Ag(I) с рядом β -дикетонов в водно-диоксановой среде. Отмечается, что существует прямая зависимость для ρK_{HL} и $\lg \beta$ (исключением являются НАА, НФА) [257]. Получены комплексные соединения Ag(I) с НСДБМ [393, 987] и НСТТА [591].

Нитрат серебра(I) образует с ацетилацетонатами переходных металлов аддукты; например, с Ni(AA)_2 получено соединение состава $\text{AgNi(AA)}_3 \cdot n\text{AgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$). По данным рентгеноструктурного анализа, атомы Ag(I) связаны как с углеродными атомами, так и с атомами кислорода ацетилацетонатных групп [1012].

Золото. Известны комплексы золота(I) с НАА и НБА общей формулы RAuL [529] ($\text{L} - \text{AA}^-, \text{BA}^-$; $\text{R} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}, (\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$), получающиеся при взаимодействии фосфиновых и арсиновых комплексов хлорида Au(I) типа RAuCl с β -дикетонатами таллия(I) в органических растворителях. По данным ПМР- и ИК-спектров, эти комплексы содержат C -связанные β -дикетоны (XVIII).



Золото(III) образует с β -дикетонами соединения $(\text{CH}_3)_2\text{AuL}$ ($\text{L} - \text{AA}^-, \text{BA}^-, \text{ДПМ}^-, \text{ТФА}^-, \text{ПТА}^-, \text{БТА}^-, \text{ГФА}^-$) [71, 76, 268]. Отмечается высокая летучесть комплексов, особенно $(\text{CH}_3)_2\text{Au(ГФА)}$, который сублимируется уже при комнатной температуре. При взаимодействии $(\text{CH}_3)_2\text{Au(AA)}$ с PPh_3 происходит реакция [648]



1 ацетилацетон из бидентатного превращения в монодентатный лиганд.

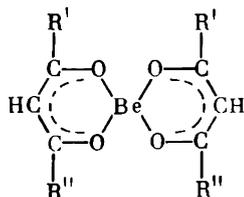
Экстракция золота(III) НАА [1023] и расплавленным НБА [125] происходит в незначительной степени. 2-Теноилтрифторацетон используется для экстракционно-фотометрического определения Au(III) [778].

ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ

Бериллий(II) образует с β -дикетонами координационно насыщенные соединения с к.ч. 4, а Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) — координационно ненасыщенные комплексы, в которых два координационных места могут быть заняты молекулами воды — $ML_2 \cdot 2H_2O$. В некоторых случаях образуются координационно насыщенные соединения $[ML_3]^-$ или $ML_2 \cdot HL$.

Zn(II) и Cd(II) являются аналогами Mg(II), а Hg(II) отличается от них меньшей реакционной способностью, ее комплексы устойчивее, чем комплексы Cd(II) и Zn(II).

Бериллий. Соединения бериллия с НАА известны давно (с 1894 г.), но для аналитических целей β -дикетонаты бериллия начали использоваться позднее [359]. К.ч. Be(II) в β -дикетонатах равно 4.



Данные масс-спектрометрии, ПМР и ИК-спектров свидетельствуют о полимерном строении ацетилацетоната бериллия, $[Be(AA)_2]_n$, и мономерном строении бензоилацетоната бериллия, $Be(BA)_2$, и дипивалоилметаната бериллия, $Be(DPM)_2$ [667, 759].

Детальное исследование комплексообразования бериллия(II) с НАА, НБА, НБДМ и НТТА проведено методом экстракции [120, 121, 232, 239, 937] различными растворителями (хлороформ, бензол, изоамиловый спирт) при различных температурах (10, 20, 30°C); $\mu = 1,0$. Найдено, что при использовании изоамилового спирта экстракция протекает в более кислой среде, и равновесие наступает быстрее при одинаковых значениях pH. Такое же действие вызывает повышение температуры.

С увеличением температуры константы устойчивости всех β -дикетонатов Be(II) уменьшаются. Значения констант экстракции, устойчивости и распределения β -дикетонатов бериллия(II) приведены в табл. 16, 17.

Взаимодействие Be(II) с рядом β -дикетонатов изучено также методом потенциометрического титрования [357, 371, 608, 609, 901, 902, 1001].

β -Дикетон	$\lg K_1$	$\lg K_2$	Литература
НАА	12,36	10,94	[901]
НБА	12,02	11,36	[901]
НБДМ	13,62	12,41	[985]
НБФМ	13,10	12,07	[901]
НФТМ	12,73	11,44	[901]
НСДБМ	9,00	8,86	[985]

Комплекс Be(II) с НСДБМ менее устойчив, чем комплекс с НБДМ.

Таблица 16
Данные по экстракции Ве(II) β -дикетонами

β -Дикетон	Растворитель	$\lg K_{ex}$	$(\rho H_{s0})_{1,0}$	Литература
НАА	CHCl ₃	—	2,30	[232]
	C ₆ H ₆	-2,79	1,83	[232, 924]
	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ OH	—	1,80	[232]
	НАА	-3,3	0,67	[652, 925]
НБА	CHCl ₃	—	3,88	[232]
	C ₆ H ₆	-3,88	3,40	[232, 924]
	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ OH	—	2,25	[232]
НДБМ	C ₆ H ₆	-3,46	2,73	[924]
НТТА	CHCl ₃	—	2,08	[232]
	C ₆ H ₆	-3,2	2,20	[232]
	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ OH	—	1,81	[232]

Таблица 17
Константы устойчивости и распределения β -дикетонатов Ве (II) в бензоле

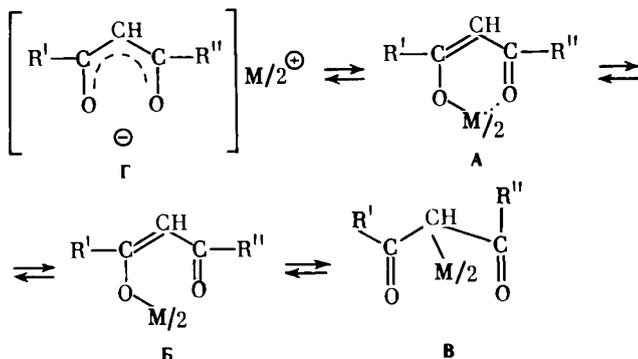
β -Дикетон	$T, ^\circ\text{C}$ (μ)	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg K_{D_2}$ [$\lg (\beta_2 \cdot K_{D_2})$]	Литература
НАА	20 (0,1)	—	—	[16,42]	[924]
	22 (0,1)	7,27 \pm 0,04	14,26 \pm 0,06	2,07 \pm 0,03	[232]
	10 (1,0)	—	16,32	2,15	[120, 121]
	20 (1,0)	—	15,40	2,45	[120, 121]
	30 (1,0)	—	14,32	3,05	[120, 121]
НБА	20 (0,1)	—	—	[19,86]	[924]
	22 (0,1)	9,00 \pm 0,04	16,06 \pm 0,06	1,90 \pm 0,06	[232]
	10 (1,0)	—	17,56	2,65	[120, 121]
	20 (1,0)	—	17,18	2,65	[120, 121]
	30 (1,0)	—	16,90	2,65	[120, 121]
НДБМ	20 (0,1)	—	—	[25,94]	[924]
	22 (0,1)	11,11 \pm 0,04	18,78 \pm 0,06	—	[232]
НТТА	25 (0,1)*	5,54*	11,10*	3,10*	[458, 902]
	22 (0,1)	5,42 \pm 0,04	11,50 \pm 0,06	2,58 \pm 0,03	[232]
	10 (1,0)	—	9,52	2,69	[120, 121]
	20 (1,0)	—	9,34	2,69	[120, 121]
	30 (1,0)	—	9,08	2,69	[120, 121]
НСДБМ	—	—	17,35	—	[989]

* В качестве растворителя использовали *o*-ксилол.

В водно-диоксановой среде изучена также экстракция Ве (II) производными НАА: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COR}$, $\text{CH}_3\text{COCH(R)COCH}_3$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COCH(R)COCH}_3$ [165, 222, 223, 371, 701]. Определены константы устойчивости, растворимость, температуры плавления и возгонки комплексов. На основании изучения всех свойств для гравиметрического определения Ве (II) предложены β -дикетоны $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COCH}_3$.

Магний, кальций, стронций, барий образуют β -дикетонаты состава $\text{ML}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [745]. Методами ПМР и масс-спектрологии установлено, что ацетилацетонаты Mg(II), Ca(II), Ba(II) в растворе имеют полимерное строение, а их бензоилацетонаты и дипивалоилметанаты мономерны [551]. В работе [614] указано на существование димера Mg_2L_3 . Кальций и барий с НГФА в триметилортоформиате дают хелаты $[\text{M}(\text{ГФА})_3]^-$. Синтезированы $\text{Na}[\text{BaL}_3] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{BaL}_3] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{CaL}_3] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ [614].

Изучены свойства и строение β -дикетонатов Ca(II) и Ba(II) [25–29, 103]. По данным методов ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии, комплексам в твердом виде приписана структура А. В растворах в зависимости от природы растворителя устанавливается равновесие между хелатом А и ковалентными формами Б (енольной) и В (карбениевой) или между хелатом А и структурой Г.



Константы устойчивости β -дикетонатов Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), определенные потенциометрическим методом, приведены в табл. 18.

На примере ацетилацетоната Mg(II) найдена температурная зависимость констант устойчивости [608, 609]:

T, °C	lg K ₁	lg K ₂
10	3,75	2,75
20	3,67	2,71
30	3,65	2,54
40	3,63	2,44

Ионы Ca(II), Sr(II), Ba(II) не экстрагируются 0,1 М раствором ацетилацетона в бензоле или хлороформе [924], а Mg(II) 0,01 М раствором НАА в бензоле экстрагируется на 60% при pH 9–12, равновесие достигается через 24 ч. Данные по экстракции этих же элементов другими β -дикетонами (НБА, НДБМ, НТТА) в бензоле даны в табл. 19 [642, 802, 924].

Большую роль при экстракции играет выбор растворителя. При использовании в качестве растворителя МИБК ионы Sr(II) экстрагируются 0,05 М раствором НТТА уже при pH ~8 [642]. При экстракции кальция (II)

Таблица 18

Константы устойчивости β -дикетонатов Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) [901, 1001, 1002]

Элемент	β -Дикетон	$\lg K_1$	$\lg K_2$	Элемент	β -Дикетон	$\lg \beta_2$
Mg(II)	НБА	7,69	6,40	Ba(II)	НАА	9,0
	НДБМ	8,54	7,67		НБА	9,4
	НБФМ	8,37	7,30		НДБМ	11,5
Ca(II)	НДБМ	7,17	6,38	НТА	9,2	
	НФТМ	6,72	5,98	НДТМ	11,4	
Sr(II)	НДБМ	6,40	5,70	НБФМ	11,4	
				НГФА	8,0	
				НТФА	8,0	
				НФТА	10,2	
				НТТА	10,6	
				НБТА	15,4	

Примечание. Определение проводили при 30° С в 75%-ном диоксане.

Таблица 19

Данные по экстракции Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) 0,1 М растворами β -дикетонатов в бензоле

Элемент	β -Дикетон	pH_{s_0}	$\lg K_{ex}$	Элемент	β -Дикетон	pH_{s_0}	$\lg K_{ex}$
Mg(II)	НБА	9,4	-16,65	Sr(II)	НБА	11,5	-20,0
	НДБМ	8,5	-14,72		НДБМ	11,1	-20,9
Ca(II)	НБА	11,5	-18,28		НТТА	8,0	-14,0
	НДБМ	9,9	-18,0	Ba(II)	НДБМ	12	-
	НТТА	-	-11,4		НТТА	-	-14,4

раствором НТТА в присутствии ТБФ и ТОФО в бензоле и циклогексане образуются аддукты $Ca(TTA)_2 \cdot 2B$ [763], для которых определены $\lg K_{ex}, B$:

Растворитель	B	$\lg K_{ex}, B$	$\lg \beta_{2,2}$
Бензол	ТБФ	-5,27	6,7
	ТОФО	-3,27	8,8
Циклогексан	ТБФ	-3,27	8,7
	ТОФО	-1,99	10,1

Данные по влиянию различных растворителей на экстракцию Sr(II) раствором НТТА приведены в табл. 20 [939].

Определены константы нестойкости и константы распределения между МИБК и водой при $\mu = 1,0$ для комплексов Sr(II) с НТТА:

Комплекс	$pK_{нест}$	$\lg K_D$
Sr(TTA) ⁺	1,3	
Sr(TTA) ₂	3,1	2,1
Sr(TTA) ₂ · НТТА	7,2	2,6

Показано [36, 210], что при pH 8,5–9,5 ионы щелочноземельных металлов образуют ионные ассоциаты с НТТА и родамином С(В), которые

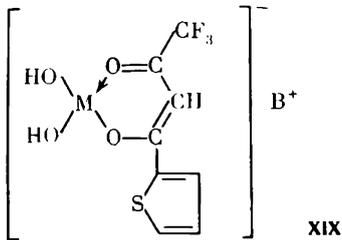
Таблица 20

Влияние растворителя на коэффициент распределения Sr(II)

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	D	Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	D
Гексан	1,87	0,014	Бензиловый спирт	13,0	58
Бензол	2,08	4,5	Амиловый спирт	15,1	55
Хлороформ	5,05	21,5	Циклогексан	18,2	42
Этилацетат	6,40	11,3	Нитробензол	36,1	60
Анилин	7,25	200			
Метилизобутилкетон	13,1	138			

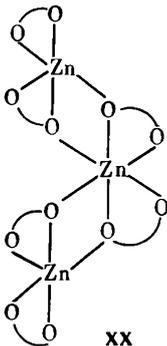
Примечание. Экстракцию проводили 0,2 М раствором НТТА при pH 10–12; $\mu = 1,0$.

экстрагируются бензолом, ксилолом, толуолом, четыреххлористым углеродом. Найдено соотношение компонентов М:НТТА:В = 1:1:1 и определена формула экстрагируемого соединения (XIX).



Комплекс сольватирован восемью молекулами бензола. Разработан экстракционно-фотометрический метод определения Mg(II).

Цинк. Ацетилацетонат Zn(II) впервые был получен в 1900 г. и ему была приписана формула $Zn(AA)_2$. Однако позднее было доказано [539, 682], что образуется моногидрат $Zn(AA)_2 \cdot H_2O$ или дигидрат $Zn(AA)_2 \cdot 2H_2O$. Безводный ацетилацетонат Zn(II) получается из гидрата при нагревании выше $105^\circ C$ и в твердом состоянии является тримером (XX) [345, 535].



В отличие от ацетилацетоната и теноилтрифторацетоната [643] дипи-валоилметанат [424, 823], бензоилацетонат [540, 823] и дибензоилметанат Zn(II) [632] являются мономерами.

Так как β -дикетонаты Zn(II) образуют дигидраты в водных растворах, то они лучше экстрагируются донорными растворителями, чем инертными. В присутствии донорно-активных добавок наблюдается синергетическая экстракция, образуются аддукты $ZnL_2 \cdot nB$, где B – азотсодержащие [539, 540, 725, 818, 970, 998] и фосфорсодержащие [604, 673, 771, 820, 864, 867, 872, 885, 970, 1009, 1039] донорно-активные вещества. Координационное число Zn(II) в аддуктах может быть равным 5 ($n = 1$) и 6 ($n = 2$). Однако предполагается [864], что в аддукте $Zn(TTA)_2 \cdot TBF$ координационное число цинка равно 4; одна молекула β -дикетона является монодентатной, другая – бидентатной.

Определены константы устойчивости β -дикетонатов Zn(II) (табл. 21) и их аддуктов с различными донорными добавками (табл. 22).

Комплекс цинка (II) с НСДБМ более устойчив, чем с НДБМ. Известны комплексы цинка с НСТТА [353, 590, 591, 974] и НСТФА [900].

Таблица 21
Константы устойчивости и экстракции β -дикетонатов Zn(II)

β -Дикетон	Растворитель	$\lg K_{ex}$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$ ($\lg K_2$)	$\lg K_{D_2}$	Литература
НАА	Четыреххлористый углерод	-11,40	4,58	7,76	-0,38	[872]
	Метанол	–	5,36	(4,49)	–	[902]
	Этанол	–	5,7	(4,8)	–	[902]
НБА	Четыреххлористый углерод	-11,36	4,15	7,70	3,50	[872]
	Диоксан*	–	9,62	8,28	–	[901]
НДБМ	Диоксан*	–	10,23	9,42	–	[1001]
НФТМ	Диоксан*	–	9,60	8,63	–	[1001]
НТФА	Четыреххлористый углерод	-8,76	2,72	5,48	-1,44	[872]
НБТА	Четыреххлористый углерод	-9,02	3,28	5,49	2,45	[872]
НГФА	Четыреххлористый углерод	-5,2	1,0	–	–	[872]
НТТА	Бензол	-8,00±0,18	–	–	–	[1039]
	МИБК	-5,69	–	11,21	–	[867]
	Хлороформ	-8,13	–	8,01	–	[867]
	Четыреххлористый углерод	-8,04	–	7,54	–	[867]
	Циклогексен	-8,33	–	–	–	[867]
	Диоксан*	–	7,75	6,3	–	[902]
СДБМ	Диоксан*	–	11,94	10,70	–	[985]

*Применяли 75%-ный диоксан.

Таблица 22
Константы устойчивости и экстракции аддуктов $ZnL_2 \cdot nB$

β -Дикетон	B	Раствори- тель	lgK_{ex}, B	$lg\beta_{2,1}$	$lg\beta_{2,2}$	Литература
НАА	Ру	C_6H_6	—	1,34	2,20	[998]
	α -Pic	C_6H_6	—	2,17	3,20	[998]
	β -Pic	C_6H_6	—	1,82	3,05	[998]
	γ -Pic	C_6H_6	—	1,59	2,70	[998]
	<i>o</i> -Толуидин	C_6H_6	—	—	1,10	[998]
	<i>m</i> -Толуидин	C_6H_6	—	—	1,30	[998]
	ТОФО	C_6H_6	—	3,30	—	[885]
	ТОФО	CCl_4	—	3,07	4,66	[872]
НБА	ТОФО	C_6H_6	-11,54	4,46	—	[885]
	ТОФО	CCl_4	—	3,76	—	[872]
НДБМ	ТОФО	C_6H_6	-11,86	4,51	—	[885]
НДПМ	ТОФО	C_6H_6	-11,27	3,42	—	[885]
НТА	ТБФ	C_6H_{12}	-3,56	4,77	—	[604]
	ТБФ	CCl_4	-8,04	4,34	—	[604]
	ТБФ	$CHCl_3$	-8,13	2,69	—	[604]
	ТБФ	МИБК	-5,69	—	—	[604]
НТТА	ТОФО	C_6H_6	-7,95	6,17	—	[885]
	ТБФ	C_6H_6	-4,15	3,85	—	[1039]
	ТБФ	$CHCl_3$	—	2,69	—	[867]
	ТБФ	CCl_4	—	4,34	—	[867]
НБТА	ТОФО	CCl_4	-8,71	6,24	—	[885]
	ТОФО	CCl_4	—	6,71	—	[872]
НТФА	ТОФО	CCl_4	—	7,0	11,6	[872]
НПТА	Ру	C_6H_6	—	5,15	—	[970]
	α -Pic	C_6H_6	—	4,90	—	[970]
	γ -Pic	C_6H_6	—	5,31	—	[970]
	ТФФО	C_6H_6	—	4,95	—	[970]
	ТОФО	C_6H_6	—	6,19	—	[970]

Найдено, что константы устойчивости аддуктов возрастают с ростом констант протонизации азотсодержащих оснований [998], а для фосфорсодержащих донорных добавок — в ряду $ТОФО > ТФФО$ [970]. Синергетический эффект увеличивается в порядке изменения концевых групп β -дикетонатов [885]: алкильные < ароматические < фторсодержащие.

Кадмий. Кадмий(II) образует менее устойчивые β -дикетонаты, чем цинк(II), но более устойчивые аддукты (табл. 23). Устойчивость тио- β -дикетонатов $Cd(II)$ выше, чем β -дикетонатов $Cd(II)$ [353, 590, 591].

Ртуть. Соединения $Hg(II)$ с β -дикетонами известны давно. Предполагалось, что они имеют нормальную циклическую структуру. Но ИК-спектроскопическое исследование ацетилацетоната, динивалоилметаната, диизобутирилметаната $Hg(II)$ показало, что соединения представляются в виде

Константы устойчивости, распределения и экстракции β -дикетонатов Cd(II) и константы устойчивости аддуктов с триоктилфосфиноксидом

β -Дикетон, 0,1 М	Растворитель	pH ₅₀	lgK _{ex} (lgK _{D₂})	lgK ₁	lgK ₂ (lg β_2)	lg $\beta_{2,1}$ (lg $\beta_{2,2}$)	Литература
НАА	Четыреххлористый углерод	—	< -3	3,84	(6,72)	—	[233, 609]
	Хлороформ	—	-14,3 (-2,4)	3,94	(6,68)	4,45 (6,30)	[872]
	Диоксан*	—	—	7,64	6,42	—	[1001]
НБА	Четыреххлористый углерод	8,48	-14,90 (1,7)	3,96	(6,75)	4,71 (6,34)	[233, 753, 924]
	Бензол	8,48	-14,92 (2,15)	—	—	—	[233, 924]
	Хлороформ	8,96	-15,82 (2,15)	—	—	4,71 (6,34)	[872]
	Диоксаи*	—	—	7,79	6,75	—	[1002]
НДБМ	Бензол	8,0	-13,98	—	—	—	[924]
	Диоксан*	—	—	8,67	7,96	—	[1002]
НБФМ	—	—	—	8,46	7,59	—	[1001]
НФТМ	—	—	—	8,23	7,32	—	[1001]
НТФА	Хлороформ	—	-10,9 (2,3)	2,08	(3,20)	5,8 (9,9)	[872]
НБТА	—	—	-11,63	—	—	(10,4)	[872]
НТТА	—	6,7	-11,4	—	—	—	[861]
НГФА	—	—	-6	—	—	(12)	[872]
НСДБМ	Диоксаи*	—	—	10,57	8,96	—	[985]

*Применяли 75%-ный диоксан.

енолятов дикетонов $\text{Hg}(\text{OCR}'=\text{CHCOR}'')_2$ с открытой цепью, где Hg(II) связана с одним донорным атомом кислорода, а второй атом кислорода остается некоординированным в кето-форме [551, 768].

Соединения Hg(II) плохо растворяются в неполярных растворителях (C_6H_6 , CCl_4). Найдено, что 0,1M раствор НАА в бензоле при pH 4–10 экстрагирует менее 25% Hg(II), в аналогичных условиях НБА экстрагирует 75% Hg(II) (pH_{50} 3,7), а НДБМ при pH 5,5–7,5 полностью экстрагирует Hg(II) (pH_{50} 3,9) [924]. В присутствии трифенилфосфина (ТФФ) наблюдается синергетическая экстракция бензолным раствором НТТА [793], а с НБА и НБТА в четыреххлористом углероде Hg(II) дает в присутствии ТОФО аддукты HgL_2 (ТОФО) $_2$ [753].

Известны соединения Hg(II) с моноио- β -дикетонами [393, 576, 590, 591]; так, НСДБМ используется для экстракционно-фотометрического определения ртути в сточных водах [757].

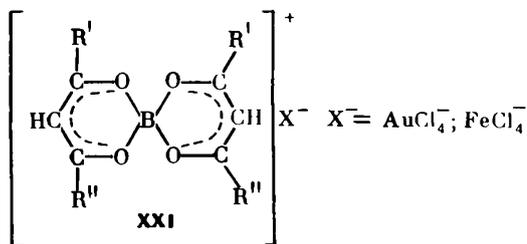
ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ

Для элементов группы алюминия характерна степень окисления M(III), а для галлия, кроме Tl(III), еще и Tl(I). Скандию и иттрию присуща одна степень окисления – M(III). Для лантаноидов характерны еще и другие – M(II) и M(IV). В ряду Sc(III) – Y(III) – La(III) термическая устойчивость *трис*-хелатов уменьшается.

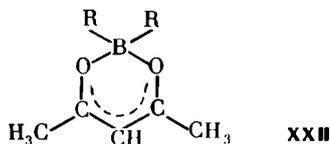
Актиноиды имеют сходство с лантаноидами, но отличаются повышенной склонностью к комплексообразованию. Для них характерны степени окисления III, IV, V, VI. Тенденция к образованию комплексных ионов уменьшается в ряду: M(IV) > MO_2^{2+} > M(III) > MO_2^+ .

Бор по своим свойствам более похож на кремний, чем на алюминий и его аналоги.

Бор. β -Дикетонаты B(III) известны давно. При взаимодействии трихлорида бора с НАА или НБА и хлоридными комплексами Au(III) и Fe(III) получены координационные соединения состава $[\text{BL}_2] \text{AuCl}_4$ и $[\text{BL}_2] \text{FeCl}_4$ (XXI), в которых к.ч. бора равно 4 [325].



При обработке трифторида бора бензолными растворами ацетилацетона и его производных получается соединение $\text{B}(\text{AA})\text{F}_2$ [741, 842], а при взаимодействии триалкилборанов с НАА синтезированы диалкилацетил-ацетонаты бора [560, 650].



В работе [797] описаны производные хелатов бора и приведены [560, 650, 842] данные УФ-, ИК-, ЯМР-спектров этих соединений. β -Дикетонаты используются для определения боратов в воде [661].

Алюминий, галлий, индий, таллий. β -Дикетонаты Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III) имеют состав ML_3 и являются координационно насыщенными, к.ч. металла равно 6. Кристаллографические характеристики Al(AA)₃, Ga(AA)₃, In(AA)₃ приведены в работе [736].

При получении β -дикетонатов через алкоксиды синтезированы соединения Al(OR)₂L (к.ч. 4) и Al(OR)L₂ (к.ч. 5) (L — AA⁻, БА⁻; R = C₂H₅, C₃H₇) [713], мономерные в бензоле.

β -Дикетонаты Al(III) труднолетучи. Летучесть уменьшается с увеличением молекулярной массы соединений: Al(ГФА)₃ > Al(AA)₃ > Al(ДПМ)₃ [87]. Комплексы Ga(AA)₃ и Ga(БА)₃ при нагревании ($T > 50^\circ\text{C}$) переходят в жидкое состояние и затем испаряются [228a].

β -Дикетонаты Al(III) экстрагируются органическими растворителями, но равновесие достигается медленно, при использовании НДБМ — в течение нескольких дней [924]. β -Дикетонаты Ga(III), In(III), Tl(III) хорошо растворяются в органических растворителях, что используется для отделения их от других элементов [233, 234, 227в]. При экстракции Tl(III) β -дикетонами время установления равновесия зависит от строения β -дикетона: от 1 ч для НТТА до 3 ч для НДБМ [37, 38, 40]. Для улучшения экстракции Ga(III) из ацетатного буферного раствора теноилтрифторацетоном в *o*-дихлорбензоле добавляют [Ph₄As]Cl; образуется ионный ассоциат состава [Ga(ТТА)₂(CH₃COO)Cl]⁻[Ph₄As]⁺ [811].

Данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III) приведены в табл. 24. Устойчивость комплексов In(III) с НАА и НБА при увеличении температуры (25°, 35°, 45°C) возрастает [845].

Для Al(III) получены смешанные комплексы Al(AA)(ГФА)₂, Al(AA)₂(ГФА), Al(AA)₂(ДБМ) [387]. Изучена экстракция смешанных хелатов In(III) состава InL_nL'_{3-n} (L — БА⁻, ДБМ⁻, БАТ⁻, ФТА⁻; n = 0, 1, 2, 3; T = 30°C; $\mu = 0,1$). Константы экстракции комплексов InL_nL'_{3-n} приведены в табл. 25 [935].

В водно-спиртовой среде в избытке HL могут образовываться комплексы [TlL₄]⁻. Например, в 0,1–2,5 М HNO₃ в присутствии НТТА образуется соединение [Tl(ТТА)₄]⁻, не экстрагируемое органическими растворителями; максимум поглощения при 265 нм. В присутствии производных пиазолон образуются комплексы Tl(ТТА)₄·3В, (В — ДАМ, ДАПМ, ДАФМ), состав которых установлен спектрофотометрическим методом, методом электромиграции и по данным элементного анализа выделенных твердых препаратов [37].

Таллий (I) образует с β -дикетонами комплексы состава TlL. Ацетилацетон практически не экстрагирует Tl(I) [860], а 0,25 М НТТА в бензоле при pH 7 экстрагирует Tl(I) на 95% [548]. Для комплекса Tl(ТТА) определены $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ (5,8) и $\lg K_{\text{ex}}$ (-5,2). Если использовать для экстракции НТТА меньшей концентрации (0,025 М) в бензоле, хлороформе, этилацетате, диэтилолом эфире, метилэтилкетоне, *n*-гептане, то при pH 7–10 экстрагируется 40–80% Tl(I) [17]. Получены комплексы Ga(III), In(III), Tl(I) с НДБМ [987].

Таблица 24

Данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III)

Элемент	β -Дикетон, 0,1 М	Растворитель	pH _{5,0}	lg K _{ex}	lg($\beta_3 \cdot K_{D_3}$)	lg β_3	Литература
Al(III)	НАА	—	1,75	—	—	—	[926]
		C ₆ H ₆	3,30	-6,48	22,3	—	[924]
	НБА	C ₆ H ₆	3,6	-7,6	28,0	—	[924]
		CHCl ₃	4,4	-10,5	24,5	—	[924]
	НДБМ	C ₆ H ₆	4,0	-8,92	35,2	—	[924]
	НТТА	МИБК	—	3,5	—	—	—
C ₆ H ₆			4,5	2,5	-5,23	19,1	—
Ga(III)	НАА	—	1,20	-6,6	—	24,35	[550, 926]
		C ₆ H ₆	2,90	-5,51	—	—	[924]
		CHCl ₃	—	-0,63	—	—	[873]
	НБА	C ₆ H ₆	3,1	-6,3	—	—	[924]
	НДБМ	C ₆ H ₆	2,9	-5,76	—	—	[924]
In(III)	НАА	—	1,7	-8,1	—	—	[926]
		CCl ₄	4,15	-7,2	21,2	18,60	[234, 235]
		C ₆ H ₆	3,95	-7,2	21,8	18,7	[234, 235]
		CHCl ₃	4,55	-9,0	21,8	18,7	[234, 235]
	НБА	CCl ₄	4,13	-9,24	24,5	20,8	[234, 235]
		CHCl ₃	4,6	-10,65	25,3	—	[234, 235]
		C ₆ H ₆	4,14	-9,30	25,3	—	[234, 235]
	НДБМ	C ₆ H ₆	—	-7,61	—	36,5	[253]
НТТА		C ₆ H ₆	1,9	-4,34	—	20,0	[802]
Tl(III)	НАА	C ₆ H ₆	1,3	-5,42	—	24,60	[40, 924]
	НБА	C ₆ H ₆	4,0	-4,34	—	31,58	[40, 924]
	НДБМ	C ₆ H ₆	3,8	-7,15	—	33,15	[40, 924]
	НТТА	C ₆ H ₆	2,6	-6,44	—	25,01	[40, 924]

*1 *2 *3 Приведены значения при концентрации β -дикетона 0,2 М; 0,5 М и 0,05 М соответственно.

Скандий, иттрий. Скандий (III) и иттрий (III) образуют с β -дикетонами соединения состава ML_3 (к.ч. 6) и $[ML_4]^-$ (к.ч. 8). Получены комплексы Sc(III) со многими β -дикетонами [108, 179, 346, 485, 580, 714, 772, 809, 905]. Соединения ScL_3 по своим свойствам ближе к β -дикетонатам 3d-переходных металлов, чем к аналогичным соединениям лантаноидов; они изомерны FeL_3 и VL_3 . Масс-спектрометрически в парах были обнаружены димерные комплексы $[Sc(AA)_3]_2$ [705] и аддукты $Sc(AA)_3 \cdot 2CHCl_3$, $Sc(AA)_3 \cdot 2CH_2Br_2$ [402]. Есть сообщение о получении аддуктов $Sc(TTA)_3 \cdot 2B$ (B – phen, dipy [108], ТБФ, ТОФО, ТФФО [503]). По данным ИК-спектроскопических исследований, в аддуктах $Sc(TTA)_2 \cdot 2B$

Таблица 25

Константы экстракции разнолигандных комплексов $\text{InL}_n\text{L}'_{3-n}$

Смесь β -дикетонов	$\lg K_{ex}$			
	$K_{0,3}$	$K_{1,2}$	$K_{2,1}$	$K_{3,0}$
НБТА + НБА	-6,40	-4,52	-3,77	-3,65
НБТА + НДБМ	-6,40	-4,70	-3,77	-3,62
НФТА + НБА	-6,40	-3,90	-2,80	-2,05
НФТА + НДБМ	-6,40	-4,30	-2,98	-2,05
НФТА + НБТА	-3,66	-2,53	-2,39	-2,04
НДБМ + НБА	-6,40	-5,80	-5,80	-

обе молекулы β -дикетона становятся монодентатными [503]. β -Дикетонаты Sc (III) и Y (III) хорошо растворяются в органических растворителях. Экстракция Sc (III) с помощью НТТА в различных растворителях [772, 938, 1006] используется для отделения скандия от ряда элементов [320, 612, 775, 933]. Экстракция Y (III) бензоилацетоном применяется для отделения ^{90}Y от носителя ^{90}Sr [254].

Способность образовывать тетракис-хелаты $\text{M}[\text{ScL}_4]$ и $\text{M}[\text{YL}_4]$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) увеличивается с уменьшением устойчивости соответствующих трис-хелатов. Исследована термическая устойчивость тетракис-хелатов [59, 60, 680]. Данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов Sc (III) и Y (III) приведены в табл. 26.

Редкоземельные элементы. Редкоземельные элементы образуют с β -дикетонами трис-хелаты общей формулы $\text{ML}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 \div 4$). Нагревание кристаллогидратов сопровождается частичным гидролизом [141, 171, 346, 534].

В твердом состоянии безводные β -дикетонаты РЗЭ димеризуются, так как для иона РЗЭ к.ч. 6 нехарактерно [142, 807]. Будучи координационно ненасыщенными, β -дикетонаты легко присоединяют донорные лиганды (ТБФ, ТОФО, ТФФО, Phen, Dipy, Py) с образованием аддуктов [68, 69, 142, 170, 304, 564, 869–871]. У донорных лигандов найдена внутрисферная координация, поэтому связь РЗЭ– β -дикетон в аддуктах существенно не нарушается по сравнению с исходными β -дикетонатами [69]. По данным ИК-спектроскопических исследований [69] и рентгеноструктурного анализа [24, 116, 218, 220], дивалоилметанаты элементов цериевой и иттриевой групп имеют различное строение.

Образование аддуктов в растворе происходит следующим образом [68]:

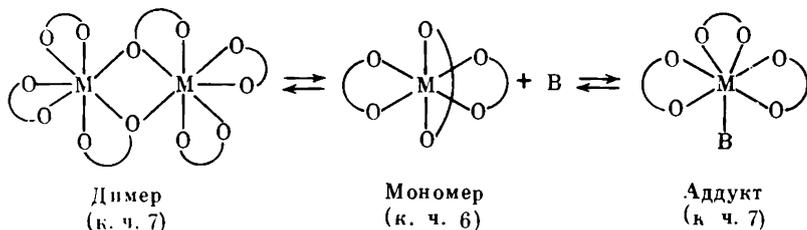


Таблица 26
 Данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов Sc(III) и Y(III)

Элемент	β -Дикетон	Растворитель (%)	C_{HL} , М	pH_{50}	lgK_{ex}	$lg(\beta_3 \cdot K_{D_3})$ ($lg K_{D_3}$)	$lg\beta_3$	Литература
Sc(III)	НАА	Бензол	0,1	2,95	-5,83	22,9	-	[924]
	НБА	"	0,1	3,10	-5,99	29,6	-	[924]
	НДБМ	"	0,1	3,05	-6,04	28,1	-	[924]
	НТТА	"	0,5	0,5	-0,77	-	-	[802]
Y(III)	НАА	Хлороформ	0,1	-	-8,55	-	12,53	[598]
		Ацетон (67)	-	-	-	-	18,53	[902]
		Диоксан (75)	-	-	-	-	18,50	[901]
	НБА	Бензол	0,1	6,86	-16,95	(4,2)	14,3	[254]
		Ацетон (67)	-	-	-	-	20,57	[902]
		Диоксан (75)	-	-	-	-	20,57	[901]
		Метанол (80)	-	-	-	-	19,06	[902]
		Хлороформ	0,1	7,31	-18,3	(4,2)	-	[254]
		Четыреххлористый углерод	0,1	6,89	-17,01	(3,5)	-	[254]
		НТТА	Бензол	0,3	3,8	-6,8	(3,9)	13,1
	Хлороформ	0,3	3,3	-5,6	(3,4)	-	[802]	
	МИБК	МИБК	0,3	2,3	-3,6	(4,2)	-	[385, 643]
			1,0	2,3	-	-	-	[858]
			1,0	2,8	-	-	-	[858]
		1,0	1,8	-	-	-	[858]	

Таблица 27

Данные по устойчивости и экстракции β -дикетонатов РЗЭ

Элемент	β -Дикетон	Растворитель (%)	pH_{50}	$lg K_{ex}$	$lg \beta_3$	Литература
La(III)	НАА	Диоксан (75)	—	—	14,50	[901]
		Ацетон (67)	—	—	14,50	[902]
		Диоксан*(0)	—	—	11,90*	[610]
	НБА	Диоксан (75)	—	—	16,78	[901]
		Ацетон (67)	—	—	16,21	[902]
		Метанол (80)	—	—	15,63	[902]
НПТА	Циклогексан	6,24	-12,41	9,21	[180а, 181]	
Ce(III)	НАА	Хлороформ	7,50	—	—	[73]
		Диоксан (75)	—	—	25,30	[1001]
		Диоксан*(0)	—	—	12,75*	[609]
	НБА	Хлороформ	7,75	-20,19	16,99	[73]
		Диоксан (75)	—	—	27,04	[1001]
	НДБМ	Хлороформ	7,00	-16,80	25,95	[73]
		Диоксан (75)	—	—	30,38	[1001]
	НПАС	Хлороформ	4,60	-8,57	24,41	[73]
	НДТМ	Диоксан (75)	—	—	29,72	[1001]
	НФТМ	То же	—	—	28,58	[1001]
	НБФМ	”	—	—	29,43	[1001]
	НТТА	Хлороформ	3,80	—	—	[73]
НСТА	”	3,75	-8,30	—	[73]	
Pr(III)	НАА	Диоксан (75)	—	—	16,55	[901]
		Ацетон (67)	—	—	17,05	[902]
	НБА	Диоксан (75)	—	—	18,74	[901]
		Ацетон	—	—	18,30	[902]
		Метанол (80)	—	—	17,88	[902]
		Метанол (100)	—	—	23,50	[902]
Nd(III)	НАА	Диоксан (75)	—	—	17,1	[901]
		Ацетон (67)	—	—	17,08	[902]
	НБА	Хлороформ	7,35	-18,78	17,81	[198]
		Ацетон (67)	—	—	13,19	[902]
		Метанол (80)	—	—	18,09	[902]
		Метанол (100)	—	—	23,7	[902]
	НСА	Хлороформ	7,20	-18,60	14,90	[199]
	НСТА	”	3,50	-7,42	13,05	[199]
Eu(III)	НАА	Диоксан*(0)	—	—	13,64*	[901]
	НТФА	Хлороформ	—	-11,9	8,64	[180а]
	НГФА	”	—	-7,7	7,71	[180а]
	НПТА	Циклогексан	5,57	-10,74	10,98	[180а, 181]
Gd(III)	НАА	—	—	—	13,79	[901]
	НБА	Метанол (80)	—	—	18,48	[902]
		Хлороформ	6,60	-16,86	19,70	[198]
Tb(III)	НАА	—	—	—	14,04	[901]
	НБА	Метанол (80)	—	—	19,12	[902]

* Данные получены экстраполяцией на 0% диоксана.

Таблица 27 (окончание)

Элемент	β -Дикетон	Растворитель (%)	pH_{s_0}	$lg K_{ex}$	$lg \beta_3$	Литература
Dy(III)	НАА	—	—	—	14,04	[902]
	НБА	Метанол (80)	—	—	19,28	[902]
Ho(III)	НАА	—	—	—	14,13	[901]
	НБА	Метанол (80)	—	—	19,41	[902]
Er(III)	НПТА	Циклогексан	5,35	-9,89	11,70	[180a, 181]
	НБА	Хлороформ	5,90	-14,77	24,00	[75, 198]
Yb(III)	НБА	"	5,70	-14,30	—	[198]

Таблица 28
Константы устойчивости аддуктов РЭЭ

Элемент	β -Дикетон (Растворитель)	В	$lg \beta_{3,1}$	$lg \beta_{3,2}$	Литература	
La(III)	НПТА (C_6H_{12})	ТБФ	3,3	6,6	[181]	
		ТОФО	4,8	9,0	[181]	
	НБТА (C_6H_{12})	н-Гексанол	1,95	3,30	[68]	
		ТБФ	4,38	7,80	[68]	
Eu(III)	НТФА (C_6H_{12})	ТОФО	7,00	12,30	[68]	
		ТБФ	4,43	8,42	[180a]	
		ТФФО	4,55	8,80	[180a]	
	НГФА (C_6H_{12})	ТОФО	4,64	8,96	[180a]	
		ТБФ	4,36	8,45	[180a]	
		ТФФО	4,60	9,07	[180a]	
	НПТА (C_6H_{12})	ТОФО	4,85	9,20	[180a]	
		ТБФ	4,40	8,46	[180a]	
		ТФФО	4,32	8,40	[180a]	
		ТОФО	4,64	8,99	[180a]	
		НБТА (C_6H_{12})	н-Гексанол	1,85	3,10	[68]
			ТБФ	4,55	7,40	[68]
	НТТА ($CHCl_3$)	ТОФО	6,85	11,70	[68]	
		ТБФ	3,62	5,44	[869]	
		ТБФ	5,46	8,46	[869]	
		МИБК	0,9	1,6	[869]	
МИБК		1,6	2,5	[869]		
ТБФ		3,3	6,3	[181]		
Er(III)	НПТА (C_6H_{12})	ТОФО	4,4	8,9	[181]	
		ТБФ	3,3	6,3	[181]	
Tb(III)	НБТА (C_6H_{12})	н-Гексанол	1,85	3,10	[68]	
		ТБФ	4,50	7,30	[68]	
		ТОФО	6,90	11,20	[68]	
Yb(III)	НПТА (C_6H_{12})	ТОФО	4,30	8,52	[180a]	

Таблица 28 (окончание)

Элемент	β -Дикетон (Растворитель)	В	$\lg \beta_{3,1}$	$\lg \beta_{3,2}$	Литература
Lu(III)	НПТА (C ₆ H ₁₂)	ТОФО	4,15	8,28	[180a]
		н-Гексанол	1,65	2,70	[68]
		ТБФ	4,70	6,00	[68]
		ТОФО	7,5	—	[68]

Таблица 29

Константы образования разнолигандных комплексов РЗЭ с β -дикетонами и ЭДТА

Элемент	$\lg K_{обр}$			
	НАА	НБА	НДБМ	НТТА
La(III)	3,17	2,16	2,44	2,18
Ce(III)	3,20	2,62	—	2,49
Pr(III)	3,22	2,80	2,50	2,76
Nd(III)	3,24	3,05	2,37	2,69
Sm(III)	3,27	3,12	2,44	2,65
Eu(III)	3,25	3,14	2,45	2,44
Gd(III)	3,27	3,14	2,50	2,25
Tb(III)	3,32	3,09	2,96	1,92
Dy(III)	3,35	3,10	3,60	1,90
Ho(III)	3,37	3,03	3,62	1,66
Er(III)	3,39	2,98	3,66	1,40
Tm(III)	3,39	3,01	3,60	1,30
Yb(III)	3,38	2,98	3,51	1,18
Lu(III)	—	—	3,34	1,12

Устойчивость аддуктов возрастает с увеличением основности нейтрального лиганда и понижается с возрастанием устойчивости *трис*-хелата и уменьшением ионного радиуса РЗЭ [68]. С уменьшением ионного радиуса РЗЭ устойчивость β -дикетоната увеличивается, а $pH_{5,0}$ уменьшается. Данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов РЗЭ и их аддуктов с основаниями приведены в табл. 27 и 28. Устойчивость аддуктов при переходе от кислородсодержащих дополнительных лигандов к азот- и серасодержащим снижается в ряду: O > N > S.

Установлено, что константы образования комплексов Nd(III) с НАА, включающих молекулы H₂O и CH₃OH, всегда меньше соответствующих констант комплексов, сольватированных только молекулами воды [117].

При нагревании β -дикетонатов M(AA)₃ · H₂O в токе паров НАА происходит дегидратация и образование аддуктов M(AA)₃ · НАА или тетракис-ацетилацетонатов состава HM(AA)₄ [141], причём большая склонность к дегидратации наблюдается у тяжелых лантаноидов. Получены смешанные летучие соединения Eu(III) с фторсодержащими β -дикетонами и НАА [65].

тетракис- β -Дикетонаты РЗЭ могут существовать в двух формах: в виде

комплексных кислот – HML_4 (β -форма) и солей органических оснований – ML_4^- (α -форма) [219]. Расшифрованы структуры некоторых тетраакис- β -дикетонатов РЗЭ [15, 88]: Cs [Eu(ГФА) $_4$], NH_4 [Pr(ТТА) $_4$] H_2O , HgD (БА) $_4$, HPrE [Eu (БА) $_4$], HEu (БА) $_4 \cdot \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, изучены УФ-, ИК-, масс-спектры комплексов $\text{M}'\text{ML}_4$ [340], где M' – щелочные металлы; M – РЗЭ; HL – НТТА, НТФА, НГФА. Во всех этих соединениях к.ч. иона РЗЭ равно 8.

Тищенко М.А. с сотр. [48, 77, 212, 213, 217, 260–267] изучены разнолигандные комплексы РЗЭ с β -дикетонами (НАА, НБА, НДБМ, НТТА) и ЭДТА или диантипирилметаном (ДАМ) и его производными. Соотношение компонентов в комплексах равно 1:1:1. В табл. 29 приведены данные по устойчивости разнолигандных комплексов РЗЭ с β -дикетонами и ЭДТА.

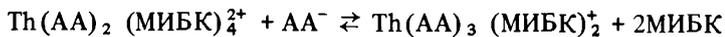
Мартыненко Л.И. с сотр. [68, 69, 141, 142, 170, 171] исследовано образование аддуктов с целью использования их для разделения РЗЭ путем фракционной сублимации и дистилляции.

Летучесть и растворимость β -дикетонатов в органических растворителях зависят от ковалентности связи металл–лиганд [51].

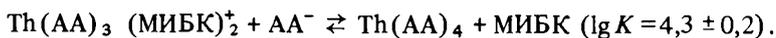
Из всех лантаноидов только церий в степени окисления IV образует соединения CeL_4 [953, 955]. Так, методом экстракции доказано, что при взаимодействии Ce(IV) с ацетилацетоном образуется комплекс $\text{Ce}(\text{AA})_4 \cdot 2\text{НАА}$. Ряд соединений Ce(IV) с β -дикетонами выделен в твердом виде [45, 810, 1025, 1036]. Дибензоилметан при pH 5–6 экстрагирует Ce(IV) полностью, а Ce(III) в этих условиях не экстрагируется. Образующийся комплекс $\text{Ce}(\text{ДБМ})_4$ устойчив ($\lg \beta_4 = 51,60$), но в водном растворе происходит частично восстановление Ce(IV) до Ce(III) [45].

АКТИНОИДЫ

Торий. Th(IV) образует с β -дикетонами координационно насыщенные соединения ThL_4 (к.ч. 8), хорошо растворяющиеся в органических растворителях. При экстракции Th(AA) $_4$ метилизобутилкетонем в комплексах обнаружены молекулы органического растворителя. Вычислены константы равновесия реакций [839]



$$(\lg K = 8,0 \pm 0,2),$$



Получены смешанные комплексные соединения ThL_3X и ThL_2X_2 , (L – AA^- , ДПМ $^-$; X = NO_3^- , ClO_4^-) [229].

Торий(IV) с НТТА в присутствии фосфорорганических добавок (В – ТБФ, ТОФО, ТФФО) образует аддукты $\text{Th}(\text{ТТА})_4 \cdot \text{В}$ [503, 562–565, 763, 785, 869]. По данным ИК-спектроскопических исследований, к.ч. тория в этих соединениях остается равным 8, но одна молекула НТТА становится монодентатной. В среде HNO_3 могут образоваться $\text{ThL}_3\text{NO}_3 \cdot \text{ТБФ}$, $\text{ThL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ТБФ}$, $\text{ThL}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ТБФО}$ [602]. Получены также аддукты $\text{Th}(\text{ТТА})_4 \cdot \text{Phen}$ и $\text{Th}(\text{ТТА})_4 \cdot \text{Dipy}$, в которых к.ч. тория увеличивается до 10 [838]. В присутствии ТОА наблюдается синергетическая экстракция

Таблица 30
 Константы экстракции и константы устойчивости β -дикетонатов тория (IV) и аддуктов с ТБФ и ТОФО

β -Дикетон, 0,1 М	Растворитель	$pH_{5,0}$	$\lg K_{D_4}$ ($\lg K_{ex}$)	$\lg \beta_4$ [$\lg (\beta_4 \cdot K_{D_4})$]	$\lg K_{ex,B}$ (B)	$\lg \beta_{4,1}$ (B)	Литература	
ННА	Бензол	3,1	2,53	25,75	—	—	[837, 924]	
	Бензол	2,4	2,5	26,84	—	—	[200, 836]	
	Хлороформ			27,01				
			2,45	2,40	22,68	—	—	[389, 837]
				2,55	25,73	—	—	
Диоксан	—	—	26,7	—	—	[610]		
НБА	Бензол	1,9	—	[39,6]	—	—	[924]	
	Хлороформ	—	2,85	37,65	—	—	[201]	
НСА	Хлороформ	1,6	2,74	36,82	—	—	[201]	
НДБМ	Бензол	1,1	(-5,2)	[52,4]	4,3 (ТБФ)	0,9	[563, 924]	
НТТА	Бензол	—	(1,00)	—	5,70 (ТБФ)	4,7	[562]	
	Хлороформ	-0,5	—	[37,4]	—	3,30 (ТБФ)	[802, 869]	
	Гексан	—	—	—	7,95 (ТБФ)	6,28	[562]	
	Четырех- хлористый	—	—	—	—	5,18 (ТБФ)	[869]	
	углерод							
	Бензол	—	—	—	7,70 (ТОФО)	6,70	[562]	
Гексан	—	—	—	10,58 (ТОФО)	8,91	[562]		

Таблица 31

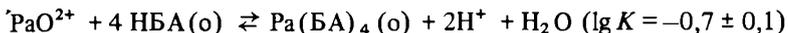
Данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов Pa (V)

β -Дикетон	Состав соединения	Растворитель	μ	$\lg \beta$	$\lg (\beta \cdot K_D)$ ($\lg K_D$)	Литература
НАА	$\text{PaO}(\text{AA})^{2+}$	Ксилол	3,0	$1,00 \pm 0,17$	—	[677]
	$\text{PaO}_2(\text{AA})$	"	3,0	$-2,10 \pm 0,15$	$(0,02 \pm 0,12)$	[677]
	$\text{PaO}_2(\text{AA})_2^-$	"	3,0	$-7,77 \pm 0,16$	—	[677]
	$\text{PaO}(\text{AA})_3$	"	3,0	$-0,38 \pm 0,11$	$-0,06 \pm 0,30$	[677]
	$\text{PaO}(\text{AA})_3 \cdot 2\text{НАА}$	"	3,0	—	$0,73 \pm 0,18$	[677]
НТТА	$\text{Pa}(\text{OH})_3(\text{ТТА})^+$	Бензол	1,0	8,29	—	[72]
	$\text{Pa}(\text{OH})_3(\text{ТТА})_2$	"	1,0	15,44	—	[72]

Th(IV) теноилтрифторацетоном, образуется комплекс $\text{Th}(\text{ТТА})_4 \cdot \text{ТОА}$, где ТОА связан не с Th(IV), а с НТТА [764].

Данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов Th(IV) и их аддуктов приведены в табл. 30. β -Дикетоны используются для количественного выделения Th(IV) и отделения его от других элементов [389, 548, 611, 715, 812, 1025].

Протактиний. Известны β -дикетонаты Pa(IV) и Pa(V). Протактиний(IV) образует с β -дикетонами координационно насыщенные соединения PaL_4 . Исследована экстракция Pa(IV) бензоилацетоном ($\mu = 1,0$; 25°C) в области pH 0–10 [689]. Определена константа равновесия реакции



β -Дикетонаты Pa(V) имеют сложный состав, и сведения об их строении противоречивы [72, 543–545, 677]. Одни авторы считают, что экстрагируется комплекс $\text{Pa}(\text{ТТА})_5$, а другие – что образуются комплексы с соотношением компонентов Pa(V): β -дикетон, равным 1 : 4 [545], 1 : 3 [545, 677], 1 : 2 [72], 1 : 1 [677]. Данные по составу и экстракции соединений Pa(V) с β -дикетонами приведены в табл. 31.

Теноилтрифторацетон широко используется для определения и отделения протактиния от продуктов деления урана [189, 724, 802]. Экстракция Pa(V) бензолными растворами НТТА большой концентрации (0,04–0,03 М) позволяет получить соединение $\text{Pa}(\text{OH})_3(\text{ТТА})_2$ ($\text{НТТА})_2$, а в присутствии ТБФ, ТОФО и ТФФО в органической фазе – аддукты $\text{Pa}(\text{OH})_3(\text{ТТА})_2 \cdot (\text{ТБФ})_2$, $\text{Pa}(\text{OH})_3(\text{ТТА})_2 \cdot \text{ТОФО}$ и $\text{Pa}(\text{OH})_3(\text{ТТА})_2 \cdot \text{ТФФО}$ [628].

Уран. Известны β -дикетонаты U(IV) и U(VI) общего состава UL_4 и UO_2L_2 . Уран(IV) образует координационно насыщенные соединения с β -дикетонами [512, 954, 1036]. β -Дикетонаты U(IV) хорошо экстрагируются органическими растворителями [253, 802]. U(IV) с рядом β -дикетонов (НБА, НТТА, НДБМ) и ЭДТА дает разнолигандные комплексы [193]: соотношение компонентов U(IV) : HL : ЭДТА = 1 : 1 : 1. Рассчитаны константы образования этих комплексов: $\lg \beta_{1,1} = 3,22$ (НБА); 2,80 (НТТА); 2,50 (НДБМ). При экстракции U(IV) смесью НТТА и ТОФО в бензоле из растворов HClO_4 выделены аддукты $\text{U}(\text{ТТА})_4 \cdot \text{ТОФО}$, возможно присутствие комплексов $\text{U}(\text{ТТА})_x(\text{ClO}_4)_{4-x} \cdot y\text{ТОФО}$ ($x = 1 \div 4$, $y = 1$ или 2) [785].

Таблица 32

Данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов U (VI)

Соединение	Растворитель	pH_{90} ($\lg \beta$)	$\lg K_{ex}$ ($\lg KD$)	Литература
UO_2 (АА) ₂	$CHCl_3$	(13,1)	(0,52)	[838]
UO_2 (АА) ₂ · НАА	$CHCl_3$	(14,8)	(1,34)	[839]
UO_2 (БА) ₂ · НБА	C_6H_6	3,82	-4,68	[922]
	$CHCl_3$	3,72	-4,44	[859, 922]
	CCl_4	4,03	-5,06	[922]
	C_6H_6	3,56	-4,12	[747]
UO_2 (ДБМ) ₂ · НДБМ	$CHCl_3$	3,51	-4,02	[747]
	CCl_4	3,74	-4,48	[747]
	$(CH_2)_4O_2$	(19,81)	-	[985]
UO_2 (ТТА) ₂ · НТТА	C_6H_6	3,5*	-2,26	[155, 802]
	$CHCl_3$	3,8*	-	[155]
	CCl_4	4,0*	-	[155]
UO_2 (АА)*	-	(6,8)	-	[839]
UO_2 АА (НАА)*	-	(8,7)	-	[839]
UO_2 (ОН)АА	-	(15,6)	-	[839]

Примечание. Экстракцию проводили при 25° С, $\mu = 0,1$ и концентрации β -дикетона $c_{HL} = 0,1$ М.

* $c_{HL} = 0,01$ М

Таблица 33

Данные по экстракции и устойчивости аддуктов $UO_2L_2 \cdot B$

β -Дикетон	$\lg K_{ex}$	B	$\lg K_{ex, B}$	$\lg \beta_{2,1}$	Литература
НАА	-5,85	ТБФ	-2,20	3,60	[334]
НБА	-5,50	ТБФ	-1,65	3,85	[334]
НДБМ	-5,50	ТБФ	-1,25	4,45	[334]
НТТА	-4,70	ТБФ	-1,25	3,35	[334]
НФТА	-2,25	ТБФ	2,95	5,10	[334]
НБТА	-2,95	ТБФ	2,40	5,35	[334]
НТТА	-2,40	ТБФ	2,70	5,05	[334]
	-2,26	ТОФО	3,10	5,36	[562]
	-2,76*	ТБФ	3,20*	6,02*	[562, 600]

Примечание. В качестве растворителя использовали бензол.

* Данные получены для растворителя — циклогексана.

Уран(VI) с β -дикетонами дает координационно ненасыщенные соединения, способные к дополнительной гидратации или сольватации, например $UO_2L_2 \cdot H_2O$ или $UO_2L_2 \cdot C_2H_5OH$ [333].

Изучено влияние различных растворителей на экстракцию U(VI) β -дикетонами [155, 600, 639, 802, 838, 839]. Данные приведены в табл. 32.

При экстракции U(VI) β -дикетонами в присутствии ТБФ, ТОФО, ТФФО (B) наблюдается синергетический эффект [334, 503, 562–565, 600, 763].

Состав и структура соединений $UO_2(TTA)_2 \cdot TOFO$ и $UO_2(TTA)_2 \cdot (TOFO)_3$ определены методом ИК-спектроскопии [503]. Данные по экстракции и устойчивости аддуктов приведены в табл. 33.

Таблица 34

Константы экстракции Pu(III), (IV), (VI) 0,2 М раствором теноилтрифторацетона в бензоле

Элемент	Среда	pH _{5,0}	lgK _{ex}
Pu(III)	LiNO ₃	2,21	-4,45
Pu(IV)	HClO ₄	-0,97	6,84
	HNO ₃	-0,85	6,34
	HCl	-0,70	6,83
Pu(VI)	HNO ₃	1,64	-1,82

Получены также аддукты для UO₂ (ТТА)₂ с Dipu и Phen [106], а для UO₂ (БА)₂ и UO₂ (ДБМ)₂ известны аддукты с NH₃ и Pu состава UO₂L₂ · S [841].

Нептуний. Известны β-дикетонаты Np(IV), Np(V) и Np(VI) состава NpL₄ [956], HNpO₂L₂ и NpO₂L₂. Нептуний (IV) экстрагируется растворами НТТА в бензоле [514], ксилоле [691, 727, 728], циклогексане [602]. При экстракции Np(IV) из растворов HClO₄ смесью теноилтрифторацетона с ТОФО [785] или ТБФ [783] наблюдается образование комплекса Np(ТТА)₄ · В (В – ТОФО, ТБФ). Для комплекса Np(ТТА)₄ · ТБФ получены следующие константы: lgK_{ex} = 4,26; lgK_{ex,В} = 5,88; lgβ_{4,1} = 1,62 [783]. Из азотнокислых растворов теноилтрифторацетоном в циклогексане экстрагируются комплексы Np(ТТА)₃(NO)₃ · ТБФ и Np(ТТА)₂ · (NO₃)₂(ТБФ)₂ [602]. При различных соотношениях НТТА и донорно-активного вещества возможно образование комплексов Np(ТТА)_x · (ClO₄)_{4-x} · yВ.

Нептуний (VI) экстрагируется эффективно НТТА при использовании кислородсодержащих растворителей [308]; в циклогексане в присутствии ТБФ образуется HNpO₂(ТТА)₂ · ТБФ (lgβ_{2,1} = 4,3) [601], в неполярных растворителях (C₆H₆, CHCl₃, CCl₄) экстракция не наблюдалась [80, 1038].

Нептуний (VI) с НТТА не образует устойчивого соединения: Np(VI) медленно восстанавливается до Np(V). При экстракции Np(VI) смесью НТТА и ТБФ в бензоле наблюдается синергетическое увеличение коэффициента распределения за счет образования аддукта NpO₂(ТТА)(NO₃)(ТБФ) (lgβ_{1,1} = 4,43) [782].

Плутоний. Известны β-дикетонаты Pu(III), Pu(IV) и Pu(VI) состава PuL₃, PuL₄ и PuO₂L₂ (HL – НАА и НТТА) [433, 554, 601, 732, 802, 840], но практическую ценность представляет наиболее устойчивый Pu(ТТА)₄. Данные по экстракции плутония в различных степенях окисления теноилтрифторацетоном приведены в табл. 34 [802].

При изучении влияния различных растворителей на экстракцию Pu(ТТА)₄ [156, 433, 732, 802] оказалось, что лучшими являются бензол (из ароматических углеводородов) и CCl₄ (из хлорпроизводных алифатических углеводородов). Для отделения Pu(IV) от Pu(III), Pu(V) и Pu(VI) используется экстракция Pu(IV) бензольным раствором 0,3 М теноилтрифторацетона из 1 М HNO₃. При этом Pu(IV) экстрагируется > 95%, Pu(VI) < 1%, а Pu(III) и Pu(V) практически не экстрагируются. При экстракции Pu(IV) раствором НТТА в присутствии ТБФ или ДББФ наблюдалось образование аддуктов Pu(ТТА)₄ · В, Pu(ТТА)₃(NO₃) · В, Pu(ТТА)₂(NO₃)₂ · В и

Таблица 35

Данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов Pu(IV)

β -дикетон	Растворитель	Среда (μ)	$\lg K_n$	$\lg K_{D_4} \cdot K_{D_4}$ ($\lg \beta_4$)	$\lg K_{ex}$	Литература
НАА	C_6H_6	$NaClO_4$ (0,1)	10,5	$2,5 \pm 0,2$ (36,6)		[840]
			9,2			
			8,4			
			6,0			
	$CHCl_3$	$NaClO_4$ (0,1)	—	$2,6 \pm 0,3$		[840]
			$CH_3COOC_4H_9$	$NaClO_4$ (0,1)	—	$1,4 \pm 0,1$
НТТА	$CHCl_3$	$NaClO_4$ (0)	2,78	(39,2)		[802]
	C_6H_6	$NaClO_4$ (1)	—	—	7,34	[787]
	C_6H_{12}	$NaClO_4$ (1)	—	—	7,74	[787]

Примечание. Экстракцию проводили при 25° С.

Pu (ТТА) $(NO_3)_3 \cdot 2B$ [786]. При экстракции плутония (IV) НТТА и ТОФО в бензоле из растворов $HClO_4$ образуются комплексы $Pu(ТТА)_x(ClO_4)_{4-x} \cdot y \cdot ТОФО$ ($x = 1 \div 4$, $y = 1$ или 2) [785], а из азотнокислых растворов — $Pu(NO_3)_3(ТТА)_2 \cdot 2(ТОФО)$ ($\lg K_{ex, B} = 12,25$), $Pu(NO_3)_2(ТТА)_2 \cdot (ТОФО)$ ($\lg K_{ex, B} = 9,74$) и $Pu(NO_3)(ТТА)_3 \cdot (ТОФО)$ ($\lg K_{ex, B} = 11,78$) [786]. Данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов Pu(IV) и аддуктов приведены в табл. 35. Экстракция Pu(IV) бензольным раствором НТТА в присутствии ТБФ из 0,4 М HNO_3 используется для отделения плутония от урана [790].

При экстракции Pu(VI) из азотнокислой среды НТТА в циклогексане образуется $PuO_2(ТТА)_2$ ($\lg K_{ex} = -1,54$), а в присутствии ТБФ — $PuO_2(ТТА)_2 \cdot ТБФ$ ($\lg K_{ex, B} = 2,89$, $\lg \beta_{2,1} = 4,67$) [601].

Ниже приведены константы экстракции аддуктов Pu(IV) с теноилтрифторацетоном и фосфорсодержащими синергентами

Комплекс	Среда	$\lg K_{ex, B}$	$\lg \beta_{4,1}$	Литература
$Pu(NO_3)_3 \cdot ТТА \cdot 2(ТОФО)$	C_6H_6	12,25	—	[786]
$Pu(NO_3)_2(ТТА)_2 \cdot (ТОФО)$	C_6H_6	9,74	—	[786]
$Pu(NO_3)(ТТА)_3 \cdot (ТОФО)$	C_6H_6	11,78	—	[786]
$Pu(ТТА)_4 \cdot (ТБФ)$	C_6H_{12}	11,10	3,36	[787]
$Pu(ТТА)_4 \cdot (ДББФ)$	C_6H_{12}	12,04	4,30	[787]
$Pu(ТТА)_4 \cdot (ДББФ)$	C_6H_6	10,22	2,84	[787]

ТРАНСПЛУТОНИЕВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Трансплутониевые элементы, как и лантаноиды, в степени окисления III образуют с β -дикетонами координационно ненасыщенные соединения, плохо экстрагируемые неполярными органическими растворителями (исключение составляют теноилтрифторацетонаты и пивалоилтрифторацетонаты).

Америций. Известны β -дикетонаты Am(III) состава AmL_3 , а также образующиеся при избытке β -дикетона $[AmL_4]^-$ [379, 437] и аддукты $AmL_3 \cdot 2B$. Константы экстракции и устойчивости комплексов AmL_3 (L — фторированные β -дикетонаты) и их аддуктов приведены в табл. 36, 37.

Таблица 36

Константы экстракции и устойчивости β -дикетонатов Am(III)

β -Дикетон	Растворитель	Среда (μ)	$(pH_{50})_{0,5}$	lgK_{ex}	$lg\beta_3$	Литература
НБТА	CHCl ₃	HCl, NH ₄ Cl (0, 1)	3,72	-10,25 ± ±0,16	14,84	[636]
ННТА	CHCl ₃	HCl, NH ₄ Cl (0, 1)	3,65	-9,8±0,1	18,31	[636]
НФТА	CHCl ₃	HCl, NH ₄ Cl (0, 1)	3,45	-	-	[636]
НТТА	CHCl ₃	HCl, NH ₄ Cl (0, 1)	3,35	-9,13±0,14	13,31	[636]
	C ₆ H _{1,2}	10 ⁻³ M HNO ₃	-	-6,62	-	[603]
	C ₆ H ₆	HCl, NH ₄ Cl (0, 1)	-	-7,48	-	[251]
	CCl ₄	HClO ₄ , NaClO ₄ (1, 0)	-	-8,88	-	[871]

Таблица 37

Константы устойчивости аддуктов AmL₃ · 2B

β -Дикетон	B	Растворитель	$lg\beta_{3,2}$	Литература
НТТА	МИБК	CHCl ₃	1,56	[636]
	МИБК	CCl ₄	2,4	[871]
	ДБСО	CCl ₄	8,48	[871]
	ТБФ	CCl ₄	8,89	[871]
	ТБФ	C ₆ H ₆	6,5	[763]
	ТБФ	C ₆ H _{1,2}	9,8	[763]
	ТОФО	C ₆ H ₆	10,0	[763]
	ТОФО	C ₆ H _{1,2}	12,0	[763]
НТФА	ТБФ	C ₆ H _{1,2}	5,6	[61]
	ТБФО	C ₆ H _{1,2}	7,65	[61]
	ТОФО	C ₆ H _{1,2}	7,69	[61]
НПТА	ТБФ	C ₆ H _{1,2}	6,06	[61]
	ТБФО	C ₆ H _{1,2}	7,74	[61]
	ТОФО	C ₆ H _{1,2}	8,67	[61]

Прочность аддуктов увеличивается с ростом электронодонорной способности нейтрального лиганда: ТБФ < ТБФО < ТОФО. Легучесть аддуктов AmL₃ · 2ТБФ уменьшается в ряду β -дикетонатов: НГФА > НПТА > НТФА [63, 64].

Америций(V) экстрагируется значительно слабее америция(III) [636, 871, 931].

Другие трансплутониевые элементы. Известны β -дикетонаты состава ML₃ для всех трансплутониевых элементов. Для экстракционного выделения элементов широко используются фторированные β -дикетонаты, особенно НТТА. В табл. 38 приведены данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов трансплутониевых элементов.

Таблица 38

Константы экстракции и устойчивости β -дикетонатов трансплутониевых элементов

Элемент	β -Дикетон	Растворитель	Среда (μ)	pH_{50}	lgK_{ex}	$lg\beta_3$	Литература
Cm(III)	НТТА	CHCl ₃	HClO ₄ , NH ₄ ClO ₄ (0, 1)	3,35	-9,15	13,4	[636]
	НТТА	C ₆ H ₁₂	HClO ₄ , NH ₄ ClO ₄ (0,1)	-	-6,6	-	[253]
	НТТА	C ₆ H ₆	HCl, NH ₄ Cl (0, 1)	-	-7,3	-	[251]
	НТТА	C ₆ H ₅ CH ₃	0,1 М ацетатный буферный раствор	-	-8,7	-	[47]
	НБТА	CHCl ₃	HClO ₄ , NH ₄ ClO ₄ (0, 1)	3,70	-	15,15	[636]
	ННТА	CHCl ₃	HClO ₄ , NH ₄ ClO ₄ (0, 1)	3,65	-	18, 17	[636]
Bk(III)	НФТА	CHCl ₃	HClO ₄ , NH ₄ ClO ₄ (0,1)	3,40	-	-	[636]
	НТТА	C ₆ H ₆	0,088 М ClCH ₂ COONH ₄	-	-6,82	-	[692]
		C ₆ H ₅ CH ₃	0,088 М ClCH ₂ COONH ₄	-	-7,5	-	[692]
Cf(III)	НТТА	CHCl ₃	HClO ₄ , NH ₄ ClO ₄ (0,1)	3,05	-8,31	14,94	[636]
	НТТА	C ₆ H ₆	0,008 М ClCH ₂ COONH ₄	-	-7,1	-	[802]
	НТТА	C ₆ H ₅ CH ₃	0,088 М ClCH ₂ COONH ₄	-	-7,8	-	[692]
	НБТА	-	HClO ₄ , NH ₄ ClO ₄ (0,1)	3,30	-	16,06	[636]
	ННТА	-	HClO ₄ , NH ₄ ClO ₄ (0,1)	3,25	-	18,83	[636]
	НФТА	-	HClO ₄ , NH ₄ ClO ₄ (0,1)	3,15	-	-	[636]
Es(III)	НТТА	C ₆ H ₆	0,088 М ClCH ₂ COONH ₄	-	-7,22	-	[802]
		C ₆ H ₅ CH ₃	0,088 М ClCH ₂ COONH ₄	-	-7,9	-	[692]
Fm(III)	НТТА	C ₆ H ₆	0,088 М ClCH ₂ COONH ₄	-	-7,1	-	[802]
	НТТА	C ₆ H ₅ CH ₃	0,088 М ClCH ₂ COONH ₄	-	-7,7	-	[692]
	НТТА	C ₆ H ₅ CH ₃	0,1 М ацетатный буферный раствор	-	-7,6	-	[47]

При переходе от Am к Cm и затем Cf увеличивается устойчивость β -дикетонатов, константа равновесия, а pH_{50} уменьшается.

Известно соединение $CsCm(ГФА)_4 \cdot H_2O$, изоструктурное соответствующему соединению Nd (III).

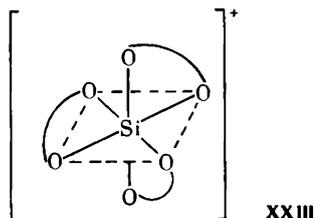
С метилизобутилкетонем Cf (ТТА)₃ образует аддукты Cf(ТТА)₃ · В и Cf(ТТА)₃ · 2В, для которых определены ($\mu = 0,1, 25^\circ C$) константы образования: $lg\beta_{3,1} = 0,95$ и $lg\beta_{3,2} = 1,30$. Известны аддукты комплексов Cm(ГФА)₃, Cm(ГФА)₃ и Cm(ПТА)₃ с Р-содержащими соединениями (ТБФ, ТФФО, ТОФО) [63].

Из всех элементов только берклий образует устойчивый хелат BkL_4 [730] и экстрагируется 0,5 М раствором НТТА в ксилоле из водных растворов 0,5–3,5 N HNO_3 или 0,5–1,0 N H_2SO_4 .

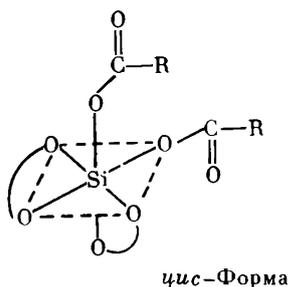
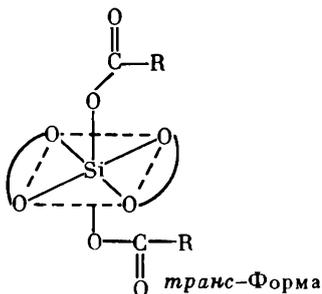
ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ

Для всех элементов IV группы характерна степень окисления M(IV), а для олова и титана — еще Sn(II) и Ti(III). Для элементов главной подгруппы в основном реализуется октаэдрическая конфигурация; элементы подгруппы титана M(IV) образуют координационно насыщенные β -дикетонаты состава ML_4 (к.ч.8), а Ti(III) — соединения TiL_3 (к.ч.6).

Кремний. Впервые соединение кремния с ацетилацетоном получено в 1903 г. при обработке тетрахлорида кремния ацетилацетоном [828]. Были выделены и исследованы такие соединения, как $(AA)_3SiHCl_2$, $(AA)_3SiFeCl_4$, где к.ч. кремния равно 6 [469]. Подобные соединения были получены также с НБА, НДБМ и производными НАА [473]. Данными ИК-спектроскопии и ЯМР [797, 1019] была подтверждена структура XXIII.



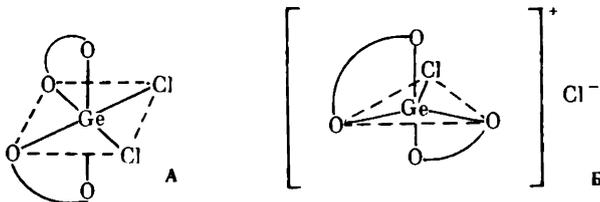
При использовании алкилхлоросиланов образуются нейтральные производные [1019]. На основании изучения УФ- и ИК-спектров, а также реакций замещения лигандов и выделения промежуточного вещества при взаимодействии НАА с карбоксисиланами для нейтральных комплексов были предложены следующие структуры [798]:



При помощи методов ЯМР выяснено, что в твердом состоянии и в свежеприготовленном растворе бис-ацетилацетонатдиацетат кремния находится в *транс*-форме; при стоянии он переходит в *цис*-форму (при равновесии соотношение *цис*-: *транс*-форм равно 1,6:1) [579].

Описаны многие производные β -дикетонатов кремния [797].

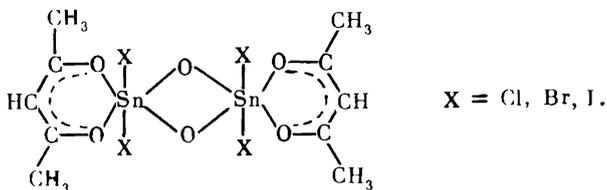
Германий. Тетрахлорид германия в безводном растворе реагирует с НАА, давая соединения $\text{Ge}(\text{AA})_2\text{Cl}_2$ [738], а тетрабромид $\text{Ge}(\text{IV})-\text{Ge}(\text{AA})_2\text{Br}_2$ [619]. В данном случае $\text{Ge}(\text{IV})$ ведет себя подобно $\text{Sn}(\text{IV})$. Соединения аналогичного состава получены для $\text{Ge}(\text{IV})$ и с другими β -дикетонами (НБА, НДБМ, НТФА) при смешении растворов GeCl_4 с избытком лиганда в сухом CCl_4 [186, 797]. Все выделенные соединения плохо растворяются в неполярных растворителях, хорошо — в хлороформе, немного хуже — в ацетоне. На основании измерения дипольных моментов и ИК-спектроскопических исследований выделенных соединений считается, что взаимодействие β -дикетонатов с германием должно протекать через стадию образования ковалентно-октаэдрической *цис*-структуры (А) [186] с одновременным усилением поляризации связи $\text{Ge}-\text{Cl}$, приводящим к вытеснению иона хлора во внешнюю сферу и образованию соединения со структурой тригональной бипирамиды (Б).



При взаимодействии тетрагалогенидов германия с β -дикетонатом меди (I) образуются комплексы $[\text{Ge}(\text{AA})_3]\text{CuCl}_2$, содержащие три молекулы β -дикетона [619]. Позднее [426, 749] было показано, что при взаимодействии НАА с тетрахлоридом германия и хлоридом $\text{Fe}(\text{III})$ образуется $[\text{Ge}(\text{AA})_3]\text{FeCl}_4$. В ацетонитриле, нитрометане и нитробензоле наблюдалась молярная проводимость растворов $[\text{Ge}(\text{AA})_3]\text{FeCl}_4$, характерная для электролитов 1:1 [773]. Показана возможность получения алкил- и арилпроизводных ацетилацетоната германия (IV) — $\text{Ge}(\text{AA})_2\text{R}_2$ и $\text{Ge}(\text{AA})\text{R}_3$ [712].

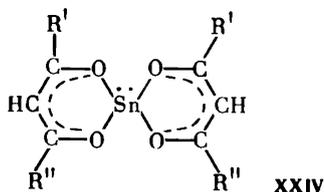
Олово. Известны β -дикетонаты $\text{Sn}(\text{IV})$ и $\text{Sn}(\text{II})$. Олово (IV), как и многие другие $\text{M}(\text{IV})$, образует β -дикетонаты состава SnL_2X_2 (X — галоген), обычно не устойчивые на воздухе. Сообщается о получении устойчивых соединений состава $\text{SnL}_2(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2$ (HL — НАА, НДБМ), приводятся данные по исследованию их ИК- и ПМР-спектров [525].

Получены инертные метоксиацетилацетонатные комплексы, в которых к.ч. $\text{Sn}(\text{IV})$ равно 6:



С монодио- β -дикетонами синтезированы комплексы состава $\text{SnX}_2 \cdot (\text{RCSCHCOR}')_2$, $\text{R}_3'\text{Sn}(\text{RCSCHCOR}')$, $\text{R}_2''\text{Sn}(\text{RCSCHCOR}')_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, CH_3 , C_6H_5 ; $\text{R}' = \text{OC}_2\text{H}_5$, C_6H_5 ; $\text{R}'' = \text{CH}_3$, C_4H_9 , C_6H_5) [843]. Комплексы SnX_2L_2 хорошо растворимы в органических растворителях, в бензоле мономерны [632, 987]. Олово (IV) экстрагируется полностью 0,5М раствором β -дикетона в МИБК из солянокислых растворов ($> 0,5 \text{ M}$). Этот метод используется для выделения радиоактивного олова [930].

При взаимодействии SnCl_2 с натриевыми солями β -дикетонатов или R_2Sn (R — циклопентаденил) с соответствующими β -дикетонами образуются β -дикетонаты Sn (II) состава SnL_2 (XXIV) [362].



При взаимодействии SnL_2 с SnCl_2 получены комплексы состава SnLCl . Соединения SnL_2 и SnLCl летучи и хорошо растворимы в неполярных растворителях; 0,1 М бензольные растворы НАА и НБА экстрагируют Sn (II) на $\sim 70\%$ при pH 3–9 [924].

Комплексы $\text{Sn}(\text{TFA})_2$ и $\text{Sn}(\text{GFA})_2$ являются кислотами Льюиса и при взаимодействии с Phen и Dipu образуют аддукты $\text{SnL}_2 \cdot \text{B}$ [493]. Измерение спектров Мёссбауера комплексов $\text{Sn}(\text{AA})_2$, $\text{Sn}(\text{TFA})_2$ и $\text{Sn}(\text{GFA})_2$, спектров ПМР, ИК-спектров и спектров ЯМР ^{19}F [493] показало, что все β -дикетонаты Sn (II) мономерны и имеют строение искаженной тригональной бипирамиды.

С монотиодибензоилметаном получен комплекс аналогичного состава: SnL_2 [987].

Свинец. Свинец (II) образует комплексы с β -дикетонами состава PbL_2 . С тио- β -дикетонами образуются более устойчивые комплексы аналогичного состава [353, 590, 591, 900, 974, 985, 989].

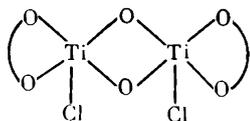
β -Дикетонаты Pb (II) хорошо растворяются в органических растворителях, а с НГФА в циклогексане в присутствии ТБФ или ДБСО наблюдается синергетическая экстракция Pb (II): образуются аддукты $\text{Pb}(\text{GFA})_2 \cdot 2\text{B}$ [771]. Данные по экстракции Pb (II) β -дикетонами приведены в табл. 39.

Титан. Известны β -дикетонаты Ti (IV) и Ti (III). Относительно состава β -дикетонатов Ti (IV) мнения противоречивы. В литературе встречается упоминание об образовании тетрахлоацетилацетоната Ti (IV) [951], где НАА в виде нейтрального кето-таутомера присоединяется к соли Ti (IV). При взаимодействии тетрагалогенидов Ti (IV) с β -дикетонами получены комплексы состава TiL_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , J^- , F^- ; L — НАА, НБА, НДБМ) и TiL_3X ($\text{X} = \text{Cl}^-$, ClO_4^- , FeCl_4^- ; L — НАА, НБА, НДБМ, НТТА, НФБМ) [450, 499, 773, 880]. При исследовании методами ЯМР- и ИК-спектроскопии найдено, что в комплексах TiL_2X_2 атомы фтора находятся в *транс*-, а хлора и брома — в *цис*-положении [426, 909]. При гидролизе $\text{TiCl}_2(\text{AA})_2$ образуется $[\text{TiCl}(\text{AA})_2]_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_3$ [1011].

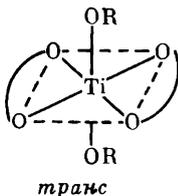
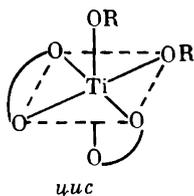
Данные по экстракции β -дикетонатов Рb (II)

β -Дикетон, 0,1 М	Раствори- тель	pH_{50}	lgK_{ex}	$lg\beta_2$	Литература
НАА	Бензол	5,65	- 13,3	-	[651]
	Бензол	6,2	- 10,15	-	[924]
НБА	Бензол	5,7	- 9,61	-	[924]
НДБМ	Бензол	5,6	- 9,45	18,79	[924, 985]
НТТА	Бензол	3,2	- 5,2	-	[548]
НСДБМ	Диоксан	-	-	19,72	[987]

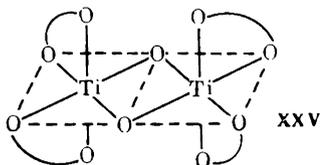
Стары [924], изучая экстракцию комплексов $Ti(IV)$ с НАА, НБА и НДБМ, предположил, что в состав комплекса входит титанил-ион $TiOL_2$. Получен комплекс $TiOCl(AA)$, который в бензоле и дихлорэтано является димером. ИК-спектры и спектры ЯМР подтверждают существование мостиковой связи [404]:



При взаимодействии $Ti(OR)_4$ с НАА и НБА получены комплексы $Ti(OR)_3L$ (к.ч. 5) и *cis*- и *trans*- $Ti(OR)_2L_2$ (к.ч. 6) [809, 1030]:



При гидролизе соединений $Ti(OR)_2L_2$ образуются димеры XXV.



Другие авторы считают [674], что при экстракции $Ti(IV)$ бензольными растворами НТТА образуется соединение $Ti(OH)(TTA)_3$, для которого определена константа устойчивости $lg\beta_3 = 21,92$.

В работах [128, 129] сделан вывод о получении соединений TiL_4 , где $Ti(IV)$ не гидролизован. Рассчитаны константы устойчивости, экстракции, аспределения $Ti(TTA)_4$ ($\mu = 1,0$; $T = 20 \pm 0,2^\circ C$); $lg\beta_4 = 30,22$; $lgK_{D_4} = 1,45 \pm 0,2$; $lgK_{ex} = -0,49 \pm 0,06$.

При изучении комплексообразования $Ti(IV)$ с НАА, НБА и НДБМ в

Таблица 40

Константы устойчивости и распределения β -дикетонатов Zr(IV) и Hf(IV)

Элемент	β -Дикетон	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg \beta_4$	$\lg K_{D_4}$	Литература
Zr(IV)	НАА	8,38	7,58	7,26	6,86	30,08	—	[652]
	НБА	12,71	11,86	11,34	11,08	46,99	0,83	[201]
	НСА	12,12	11,97	11,02	10,58	45,69	8,20	[150]
	НБТА	10,85	10,35	9,85	9,35	40,40	7,99	[184]
	НГТА	10,93	10,81	10,38	10,30	42,42	9,5	[149]
	НСТА	11,35	11,17	10,05	9,26	41,83	5,88	[151]
Hf(IV)	НАА	7,40	7,28	6,74	6,68	28,10	10,30	[205]
	НАА	8,73	6,64	6,38	6,35	28,10	—	[652]
	НБА	11,68	11,29	10,28	10,18	41,8	8,50	[225, 689]
	НДБМ	12,42	11,63	11,36	10,97	46,38	5,20	[225]
	НСА	11,61	11,07	10,96	10,58	44,22	8,70	[208]
	НГТА	10,80	10,64	10,06	10,02	41,52	3,16	[206]
	НСТА	10,46	10,28	9,48	9,47	39,69	1,41	[206]

Примечание. Экстракцию проводили при $25 \pm 0,1^\circ$ С и $\mu = 1,0$.

водно-спиртовой среде [127, 237] обнаружено, что образуются положительно заряженные ионы $[\text{TiL}_3]^+$. Общая константа устойчивости $[\text{Ti}(\text{БА})_3]^+$ равна $\lg \beta_3 = 32,88$.

Для Ti(IV) получены комплексы с НСДБМ состава TiL_2Cl_2 и $[\text{TiL}_3]^+$ [427].

Титан (III) образует с β -дикетонами координационно насыщенные соединения TiL_3 . При взаимодействии трихлорида титана с НАА выделен комплекс $\text{Ti}(\text{АА})_3$ темно-синего цвета, определены константы его устойчивости [327, 999]: $\lg \beta_1 = 10,43$; $\lg \beta_2 = 18,81$; $\lg \beta_3 = 24,92$. На воздухе $\text{Ti}(\text{АА})_3$ быстро окисляется, превращаясь в димер $[\text{TiO}_2(\text{АА})_2]_2$ [706]. Описано образование полимеров $[\text{OTi}(\text{АА})_2]_m$ [50]. Получены комплексы Ti(III) с НБА, НДБМ, НГФА при смешении $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ и соответствующих β -дикетонатов. Все комплексы имеют состав TiL_3 , они экстрагируются бензолом, но на воздухе быстро окисляются [428].

Изучено образование комплексов Ti(III) с НАА, НБА, НДБМ в водно-спиртовой среде, для стабилизации которых применен SnCl_2 [127, 237]. Методом электрофореза установлено, что Ti(III) с β -дикетонами образует в водно-спиртовой среде нейтральные комплексы TiL_3 . Рассчитана общая константа устойчивости комплекса $\text{Ti}(\text{БА})_3$: $\lg \beta_3 = 29,34$.

Цирконий, гафний. Комплексы Zr(IV) и Hf(IV) с НАА были получены давно [733], но их исследование и использование в аналитической химии началось позднее. β -Дикетонаты Zr(IV) и Hf(IV) координационно насыщены, к. ч. иона металла в них равно 8. Известны структуры ацетилацетонатов Zr(IV) и Hf(IV).

Методом экстракции исследовано комплексообразование Zr(IV) [149–151, 183, 184, 201, 652] и Hf(IV) [205, 206, 208, 225] с β -дикетонами с целью изучения влияния заместителей в молекуле β -дикетона на устойчивость комплексов. Значения констант устойчивости и распределения β -дикетонатов Zr(IV) и Hf(IV) приведены в табл. 40.

Таблица 41

Значения $(pH_{5,0})_{1,0}$ для Zr(IV) и Hf(IV) при экстракции β -дикетонами

β -Дикетон, 1,0 М	$pH_{5,0}$		β -Дикетон, 1,0 М	$pH_{5,0}$	
	Zr	Hf		Zr	Hf
НАА	0,86	0,88	НСА	- 0,45	- 0,15
НБА	0,10	0,30	НТТА	- 2,24	- 1,93
НДБМ	- 0,65	- 0,49	НСТА	- 2,31	- 2,01

Таблица 42

Оптимальные условия экстракции β -дикетонатов Zr(IV) бензолом в присутствии диамидгептилфосфата

Кислота (НХ)	$c_{НХ}$, М	β -Дикетон (НЛ)	$[НЛ] + [ДАГФ]$, М	$[Zr^{4+}]$, М	R, %
HNO ₃	6,0–10,0	НБА	$1 \cdot 10^{-1} + 5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$	92 ± 5
	8,0–10,0	НТТА	$2 \cdot 10^{-2} + 1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5} - 6,6 \cdot 10^{-3}$	98 ± 1
HClO ₄	6,0–7,0	НБА	$1 \cdot 10^{-1} + 5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-3}$	56 ± 6
	7,5–8,0	НТТА	$1 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5} - 6,6 \cdot 10^{-4}$	85 ± 5
HCl	6,0–10,0	НБА	$1 + 1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$	98 ± 1
	8,5–11,0	НТТА	$5 \cdot 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$	80 ± 3

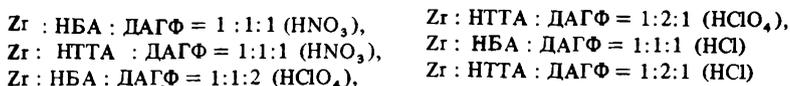
Для всех β -дикетонатов Zr(IV) и Hf(IV) характерно то, что комплексные соединения Zr(IV) более устойчивы, чем соответствующие соединения Hf(IV), что объясняется несколько большим размером иона Hf(IV) и наличием 4f-оболочки. Получена прямолинейная зависимость между константой диссоциации β -дикетонатов и константой устойчивости комплексных соединений (исключением является НАА). Наиболее устойчивые комплексные соединения Zr(IV) и Hf(IV) образуют с НДБМ, НБА и НСА. Введение CF₃-группы в молекулу β -дикетона приводит к значительному увеличению кислотных свойств и уменьшению основности лиганда, а следовательно, к уменьшению устойчивости β -дикетонатов металлов. Изменение кислотных свойств β -дикетонатов сильно влияет на pH 50%-ной экстракции Zr(IV) и Hf(IV): уменьшение pK ведет к уменьшению $pH_{5,0}$, что имеет большое значение при экстракции таких легкогидролизующихся элементов, как Zr(IV) и Hf(IV). Цирконий всегда экстрагируется в более кислой области, чем гафний. В табл. 41 приведены значения $pH_{5,0}$ экстракции Zr(IV) и Hf(IV), бензольными растворами β -дикетонатов.

Изучено влияние концентрации реагента, природы β -дикетона и природы растворителя на скорость установления экстракционного равновесия. Скорость экстракции увеличивается в ряду НБА < НБТА < НТТА, а также при увеличении концентрации реагента в органической фазе и при переходе от полярных растворителей к неполярным в ряду CH₃COC₄H₉-i < < CHCl₃ < C₆H₆ [183].

Изучена экстракция бензолом смешанных комплексных соединений Zr(IV) с β -дикетонами (НБА, НТТА) в присутствии диамидгептилфосфата

та (ДАГФ) из растворов минеральных кислот HNO_3 , HClO_4 , HCl [224, 270]. В молекуле ДАГФ электронная плотность на кислороде фосфорильной группы велика, по экстракционной способности ДАГФ не уступает ТОФО. При экстракции Zr(IV) β -дикетонами в присутствии ДАГФ наблюдается синергетический эффект. Растворители по влиянию на экстракцию Zr(IV) из концентрированных растворов кислот можно расположить в следующий ряд: $\text{C}_6\text{H}_6 > \text{CCl}_4 > \text{cyclo-C}_6\text{H}_{12} > n\text{-C}_6\text{H}_{14} > \text{CHCl}_3 > \text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_4$. Оптимальные условия экстракции смешанных комплексов приведены в табл. 42.

Соотношение компонентов в смешанных комплексных соединениях при $[\text{H}^+] = 5$ г-ион/л следующее:



ИК-спектроскопическое исследование выделенного из HNO_3 раствора комплекса Zr(IV) с НБА и ДАГФ позволило авторам сделать вывод, что ДАГФ координируется через кислород фосфорильной группы непосредственно к металлу. По данным элементного анализа, для комплексов Zr с НБА и ДАГФ предложен следующий состав: $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3(\text{БА})(\text{ДАГФ})$, $\text{Zr}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{БА}) \cdot 2\text{ДАГФ}$, $\text{Zr}(\text{ClO}_4)_3(\text{БА}) \cdot 2\text{ДАГФ}$. Образование смешанных комплексных соединений было использовано для разделения Zr(IV) и Hf(IV) , но наиболее эффективными экстрагентами для этой цели являются фторированные β -дикетоны [203, 595, 596, 662, 663, 852].

При экстракции Zr(IV) и Hf(IV) расплавленными НБА и НДБМ по сравнению с жидкостной экстракцией уменьшается время достижения равновесия [130, 255]. Найдено, что в этом случае экстрагируются координационно насыщенные β -дикетонаты ML_4 и можно проводить отделение Zr(IV) от Hf(IV) при экстракции расплавленными НБА и НДБМ в присутствии лимонной кислоты из 5–7 М HCl .

Синтезированы смешанные комплексные соединения, где лигандами являются различные β -дикетоны: $\text{ZrL}_2\text{L}'_2$, $\text{ZrL}_3\text{L}'$ [31, 292], а также комплексы ML_3X и ML_2X_2 ($\text{M} = \text{Zr(IV)}$, Hf(IV)); HL – НТТА [549], НАА [799], НДПМ [229]; $\text{X} = \text{Cl}^-$, ClO_4^- , NO_3^-) и биядерное соединение $[\text{Zr}(\text{АА})_2\text{Y}]_2\text{O}$ (Y – циклопентадиен [157]). Термическая устойчивость смешанных комплексов меньше, чем комплексов ML_4 [229].

ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ

Для элементов первой подгруппы (P , As , Sb , Bi) характерна степень окисления M(III) . Более детально изучены β -дикетонаты подгруппы ванадия. Известны β -дикетонаты V(V) , V(IV) , V(III) , Nb(V) , Nb(IV) , Ta(V) , Ta(IV) . Для ванадия характерны к.ч. 5 и 6, а для ниобия и тантала – к.ч. 6 и 8.

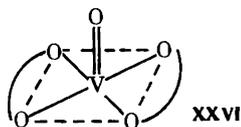
Фосфор, мышьяк, сурьма, висмут. Фосфор, мышьяк, сурьма и висмут образуют с β -дикетонами и тио- β -дикетонами комплексы ML_3 . Данные ИК-спектроскопического исследования показали, что фосфор связан с НСДБМ только через кислород, мышьяк – через серу, а сурьма и висмут – через кислород и серу [987].

При взаимодействии пентахлорида сурьмы с НАА и НБА, взятых в соотношении 1:1, в хлороформе получены соединения $SbCl_5 \cdot НАА$ и $SbCl_5 \cdot НБА$ [828], а при соотношении $SbCl_5 : НАА = 1 : 2$ получено соединение $SbCl_4 (AA)$.

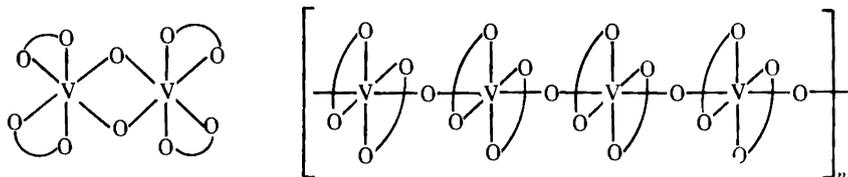
Соединения $Bi(III)$ с β -дикетонами экстрагируются органическими растворителями и используются для экстракционного выделения висмута. Бензольный 0,1 М раствор НАА почти не экстрагирует $Bi(III)$; НБА экстрагирует $Bi(III)$ при $pH > 7$ в небольших количествах ($pH_{5,0} = 9,2$), НДБМ при $pH 9-12$ экстрагирует $\sim 60\%$ $Bi(III)$ ($pH_{5,0} = 10,5$) [924], а 0,25 М бензольный раствор НТТА при $pH 2,5$ количественно экстрагирует $Bi(III)$ ($pH_{5,0} = 1,7$) [548].

Реагенты НСДБМ и НСТТА нашли применение для спектрофотометрического определения висмута [803, 912].

Ванадий. Для ванадия наиболее устойчивой является степень окисления $V(IV)$. Ион $V(III)$ окисляется до $V(IV)$ кислородом воздуха, а $V(V)$ восстанавливается до $V(IV)$ мягкими восстановителями. Комплексы $V(IV)$ с НАА, о получении которых давно известно, имеют состав $VO(AA)_2$ [479, 874]. На основании данных рентгеноструктурного анализа найдено, что ацетилацетонат $V(IV)$ имеет структуру тетрагональной пирамиды (XXVI) [622].

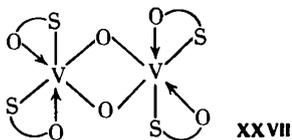


Для аксиального кислорода расстояние $V=O$ равно $1,56 \text{ \AA}$, а для других четырех атомов — $1,97 \pm 0,01 \text{ \AA}$; к.ч. ванадия равно 5. Были выделены в твердом виде соединения $V(IV)$ с рядом β -дикетонов (НАА, НБА, НТТА, НФТА) [620, 622, 583]. Эбулиоскопическими методами найдено, что β -дикетонаты $V(IV)$ в бензоле и камфоре мономерны, а в трифенилметане, бифениле, дифениламіне димерны. Возможно также образование полимеров $[VO(AA)_2]_n$ [536].

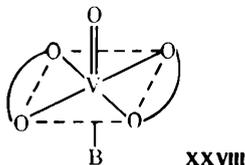


Соединения $V(IV)$ с моноито- β -дикетонами (НСТТА, НСБА, НСДБМ) имеют аналогичный с β -дикетонами состав $VO L_2$. Они мономерны в бензоле и метилхлориде [367] и имеют квадратно-пирамидальную конфигурацию.

Комплекс $V(IV)$ с НСТТА в нитробензоле имеет димерное строение, и в его ИК-спектре отсутствует полоса $\nu_{V=O}$ в области $900-1000 \text{ см}^{-1}$ [576]. Было предположено, что комплекс имеет μ -диоксомостикивую структуру (XXVII).



XXVII



XXVIII

Комплексы ванадия с к.ч. 5 легко присоединяют в шестое положение молекулу, обладающую донорными свойствами ($B - NH_3, Py$) [403, 622, 829, 876, 932, 1007], и превращаются в октаэдрические, образуя соединения $VO_2 \cdot B$ (к.ч. 6) (XXVIII). Рассчитаны энтальпия, энтропия, свободная энергия координации основания, занимающего шестое координационное место [403]. Получены спектральные характеристики β -дикетонатов $V(IV)$ (ИК-, УФ- и спектры ЭПР) [137, 328, 656, 667, 875–879, 928, 932, 1007]. Отмечено, что присоединение оснований к хелатам оксованадия (IV) осуществляется за счет образования δ -связи основания с комплексом.

В растворе ДМФА комплекс $VO(AA)_2$ превращается в аддукт $VO(AA)_2 \cdot ДМФА$ [137]. При добавлении в систему дитиола получен комплекс $VO(AA)_2 \cdot B$ (B – дитиолат-ион, находящийся в аксиальном положении). Методом ЭПР обнаружена дестабилизация смешанных комплексов, имеющих в своем составе донорные атомы серы и кислорода в экваториальной плоскости.

β -Дикетонаты $V(IV)$ хорошо растворимы в органических растворителях [547, 709]. Методом экстракции изучено комплексобразование $V(IV)$ с НБА, НТТА, НДБМ ($\mu = 0,1, T = 25 \pm 0,1^\circ C$, растворитель – бензол). Равновесие устанавливается медленно: 1,5 ч – для НТТА, 3ч – для НБА и 7,5 ч – для НДБМ. С увеличением кислотных свойств в ряду $НДБМ < НБА < НТТА$ устойчивость комплексов $V(IV)$ уменьшается (табл. 43).

Изучена экстракция $V(IV)$ раствором НТТА в присутствии 1,10-фенантролина, сделан вывод об образовании смешанного комплексного соединения состава 1:1:1, при этом $V(IV)$ экстрагируется быстрее и из более кислых сред, чем при экстракции одним НТТА [111].

Фторированные β -дикетоны образуют с $V(IV)$ летучие соединения, это широко используется в газовой хроматографии [246].

Ванадий (V) с β -дикетонами образует комплексные соединения $VO(OH)L_2$, время достижения равновесия больше, чем в аналогичных системах для $V(IV)$, что связано со структурой комплексных соединений [236, 477, 478]. Количественные характеристики комплексов $V(V)$ с НБА и НТТА, полученные в работе [284а], приведены в табл. 43.

При экстракции $V(V)$ β -дикетонами в присутствии активных растворителей и добавок наблюдается синергетическая экстракция [203, 447, 478, 573, 777]. Изучено влияние различных растворителей на экстракцию $V(V)$ теноилтрифторацетоном. Введение донорно-активных веществ [178, 284а] сокращает время установления равновесия и повышает степень извлечения ванадия (табл. 44).

Сведения по составу соединений, образующихся при взаимодействии β -дикетонатов $V(V)$ со спиртами, противоречивы. При экстракции $V(V)$ ацетилацетоном в присутствии бензилового спирта, по данным работы

Таблица 43

Данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов V(IV), V(V) и V(III)

Соединение	β -Дикетон	Растворитель	$\lg K_{ex}$	$\lg K_D$	$\lg \beta_n$	Литература
VO ₂	НАА	C ₆ H ₆	—	—	15,79	[964]
	НБА	C ₆ H ₆	- 2,62	0,92	20,55	[146]
	НДБМ	C ₆ H ₆	- 3,40	0,54	25,47	[118]
	НТТА	C ₆ H ₆	- 1,98	1,72	12,61	[118]
VO(OH)L ₂	НБА	CHCl ₃	- 2,76	- 0,33	21,65	[284a]
	НТТА	CHCl ₃	- 0,53	1,12	14,93	[284a]
		C ₆ H ₆	- 1,43	0,04	14,92	[284a]
		CCl ₄	—	1,16	14,90	[284a]
VL ₃	НБА	CHCl ₃	- 3,08	0,40	33,45	[284a]
	НТТА	CHCl ₃	0,33	0,85	24,32	[284a]

Примечание. Ионная сила раствора равна 0,1.

Таблица 44

Время установления равновесия и степень извлечения ванадия (V) β -дикетонами в отсутствие и в присутствии донорно-активных веществ

β -Дикетон	Донорно-активное вещество							
	Без добавок		n-C ₄ H ₉ OH		ДБЭ		МБК	
	τ , ч	R, %	τ , мин	R, %	τ , ч	R, %	τ , ч	R, %
НБА	5-6	50	15	93-95	3	94	2	94,8
НТТА	3	41	10-15	100	2	85	1,5	90,2

[478], образуется смешанное соединение состава 1:1:1, по данным работы [777], V(V) с ацетилацетоном и *n*-бутиловым спиртом дает соединение VO₂(OH)L · nL; с НТТА [477], НДБМ [236] и различными спиртами образуется эфироподобное соединение VOORL₂.

Изучена экстракция V(V) теноилтрифторацетоном в присутствии *n*-бутилового спирта, дибутилового эфира и метилбутилкетона в различных растворителях (CHCl₃, CCl₄, C₆H₁₂) [284a]. Образуются смешанные комплексы VO(OH)L₂ · nB (n = 1, 2) в зависимости от класса донорно-активного вещества и применяемого β -дикетона (табл. 45).

Уменьшение полярности растворителя в ряду CHCl₃ > CCl₄ > C₆H₁₂ улучшает процесс экстракции аддукта и сдвигает кривые распределения в сторону более низких значений pH. Устойчивость комплексов в этом ряду возрастает. Данные по экстракции и устойчивости аддуктов приведены в табл. 45.

β -Дикетонаты V(III) — координационно насыщенные соединения, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей [284a, 709]. Донорно-активные добавки не влияют на экстракцию V(III), равновесие достигается медленно (4 ч для НТТА, 6 ч — для НБА). Значения констант устойчивости и распределения комплексов приведены

Таблица 45

Константы экстракции и устойчивости аддуктов $\text{VO}(\text{OH})\text{L}_2 \cdot n\text{В}$ [178, 284а]

β -Дн-кетон	Растворитель	В	n	$\lg K_{ex, B}$	$\lg \beta_{2, n}$
НБА	CHCl_3	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	1	$-1,47 \pm 0,06$	2,08
		$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	1	—	2,35
		$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	1	—	2,60
		$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$	2	$-3,40 \pm 0,09$	2,34
		$\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$	2	$-3,49 \pm 0,09$	1,74
НТТА	CHCl_3	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	1	$-0,93 \pm 0,03$	2,35
		$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$	1	$-1,75 \pm 0,04$	1,65
		$\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$	1	$-2,31 \pm 0,07$	1,05
	CCl_4	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	1	$1,60 \pm 0,08$	2,62
		$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$	1	$0,75 \pm 0,02$	1,85
		$\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$	1	$0,24 \pm 0,02$	1,22
	C_6H_{12}	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	1	$3,27 \pm 0,07$	3,37
		$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$	1	$2,38 \pm 0,05$	2,50
		$\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$	1	$1,81 \pm 0,05$	2,02

Примечание. Экстракцию проводили при $T = 20 \pm 2^\circ \text{C}$ и $\mu = 0,1$.

в табл. 43. Экстракцию V(III) проводят в атмосфере аргона ($\mu = 0,1$; $T = 20 \pm 2^\circ \text{C}$). Ванадий(III) с НСДБМ образует комплекс VL_3 [427]. Изучены комплексы V(III) с фторированными β -дикетонами и исследованы их газохроматографические свойства [246]. Оказалось, что хелаты V(III) более пригодны в газовой хроматографии, чем хелаты V(IV).

При сравнении констант устойчивости β -дикетонатов V(III), V(IV) и V(V) установлено, что имеется линейная корреляция, для которой справедливы следующие уравнения [153, 284а]:

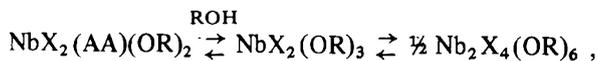
$$\lg \beta_3^{\text{V(III)}} = 8,0 + 1,2 \lg \beta_2^{\text{V(V)}};$$

$$\lg \beta_3^{\text{V(III)}} = 9,4 + 1,2 \lg \beta_2^{\text{V(IV)}};$$

$$\lg \beta_2^{\text{V(V)}} = 3,4 + 0,9 \lg \beta_2^{\text{V(IV)}}.$$

Ниобий, тантал. Комплексные соединения ниобия и тантала с β -дикетонами изучены сравнительно мало.

В ранних работах было показано, что при взаимодействии пентагалогенидов Nb(V) и Ta(V) с НАА и НБА в среде абсолютного спирта выделяются соединения в твердом виде. Определен состав $\text{MX}_2(\text{OR})_2\text{L}$ ($M = \text{Nb(V)}, \text{Ta(V)}$, $X = \text{Cl}, \text{Br}$; $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{HL} = \text{НАА}, \text{НБА}, \text{НТТА}$) [476, 524, 625]. Все соединения, кроме $\text{TaBr}_2(\text{AA})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, желтого цвета, устойчивы, нерастворимы в обычных неполярных растворителях, растворимы в спиртах, где возможно равновесие:

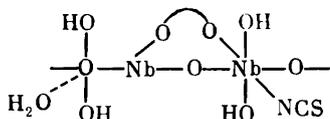


β -Дикетонаты Nb в воде подвергаются гидролизу, в вакууме легко суб-

лимируются и плавятся без разложения. Найдено, что точки плавления метокси- и бромпроизводных более высокие, чем для аналогичных этокси- и хлорпроизводных.

Действием НАА на твердый препарат NbOCl_3 при комнатной температуре образуется полимерное соединение $(\text{NbOCl}_2(\text{AA}))_n$ [475].

Выделены также ацетилацетонатороданидные комплексы $\text{Nb}(\text{V})$ и $\text{Ta}(\text{V})$ [209] с соотношением компонентов $\text{Nb}:\text{AA}:\text{SCN}(\text{Cl}) = 2:1:1$, $\text{Ta}:\text{AA}:\text{SCN} = 2:1:1$. На основании данных ИК-спектров для них предполагается следующее строение комплексов:



Изучена экстракция $\text{Nb}(\text{V})$ растворами β -дикетонатов в различных растворителях [182, 731, 940]. При pH 4,2–4,3 (ацетатный буферный раствор) ^{95}Nb экстрагируется 20%-ным раствором НАА в хлороформе на 92%. Плохо экстрагируются β -дикетонаты $\text{Nb}(\text{V})$ изопропиловым спиртом и метилизопропилкетонном.

Изучена экстракция $\text{Nb}(\text{V})$ бензолными растворами НБА и НТТА из растворов соляной и азотной кислот [182]. Найдено, что максимальная экстракция наблюдается при кислотности водной фазы, равной 6–7 М HCl и 9–10 М HNO_3 . Равновесие устанавливается быстрее при экстракции из азотнокислых (5 мин), чем из солянокислых растворов (15 мин). Это явление объясняется различным ионным состоянием ниобия в растворах HCl и HNO_3 [182]. Соотношение компонентов в β -дикетонатах ниобия $\text{Nb}(\text{V})$: β -дикетон = 1:2. Предложен экстракционно-фотометрический метод определения ниобия [182].

Экстракция $\text{Nb}(\text{V})$ раствором НТТА в различных растворителях из азотнокислых, сернокислых и солянокислых сред исследовалась Муром [731]. В табл. 46 представлены данные по влиянию концентрации различных кислот на степень экстракции $\text{Nb}(\text{V})$ 0,5 М раствором НТТА в ксилоле.

Добавка кетонов и спиртов к ксилолу увеличивает процент экстракции комплекса ниобия(V) теноилтрифторацетонном. Более эффективными добавками оказались спирты, их влияние уменьшается в ряду: бутанол > > пропанол > этанол > метанол.

Из результатов исследований взаимодействия $\text{Nb}(\text{V})$ с НБА, НДБМ, НТТА в сильно солянокислых средах [49, 238, 848] видно, что в 6–7 М HCl β -дикетонаты протонируются ($K_{\text{прот}} = 6,3 \cdot 10^{-2}$ для НБА и $K_{\text{прот}} = 1,8 \cdot 10^{-2}$ для НДБМ) и с анионными комплексами $\text{Nb}(\text{V})$ (роданидным и пирокатехинатным) образуют ионные ассоциаты (табл. 47).

С дибензоилметаном образуются ионные ассоциаты $\text{H}_2(\text{ДБМ})[\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})(\text{ПК})_2]$ и $\text{H}_2(\text{ДБМ})[\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_2\text{Cl}_2]$; к.ч. ниобия равно 6. С НБА ниобий дает ионный ассоциат состава $\text{H}_2\text{БА}[\text{NbO}(\text{НБА})(\text{ПК})_2]$, где одна молекула НБА входит во внутреннюю координационную сферу, а вторая – во внешнюю. Теноилтрифторацетон не протонируется. Предполагается, что в комплексе ниобия с НТТА обе молекулы НТТА входят во внутреннюю сферу: $\text{Nb}(\text{V})$ связан с атомом фтора CF_3 -группы и образуется $\text{H}[\text{NbO}(\text{ПК})_2(\text{НТТА})_2]$.

Таблица 46
Данные по экстракции Nb(V) теноилтрифторацетоном в ксилоле

HNO ₃ , M	HF, M	Nb, %	H ₂ SO ₄ , M	HCl, M	Nb, %
2		26,0	0,5		28,5
4		35,9	1,0		18,2
6		61,7	4,3		6,5
8		86,9	7,3		2,9
10		94,4	—	7	99,7
0,5	0,5	98,5	1,1	7	99,7
0,25	0,25	98,4	2,1	7	99,7
			4,2	7	99,7

Таблица 47
Данные по образованию разнолигандных комплексов Nb(V) с β-дикетонами

Разнолигандные комплексные соединения	Соотношение компонентов	HCl, M	λ _{max} , нм	$\bar{\epsilon} \cdot 10^{-3}$	R, %	lg K _{ex}
Nb-ПК-НБА	1 : 2 : 2	6,5	375	15,7	92,9	1,69
Nb-ПК-НДБМ	1 : 2 : 1	7,0	405	17,0	91,9	1,20
Nb-ПК-НТТА	1 : 2 : 2	7,5	414	7,7	91,7	0,15
Nb-NCS-НБА	1 : 2 : 2	6,0	375	11,1	89,8	0,45
Nb-NCS-НДБМ	1 : 2 : 1	5,0	425	12,6	91,9	0,28
Nb-NCS-НТТА	1 : 2 : 2	6,0	410	11,7	92,0	1,09

При взаимодействии Nb(OR)₅ и Ta(OR)₅ (R = CH₃, C₂H₅) с тио-β-дикетонами (HSAА, HSBA, HSDBM) образуются соединения M(OR)₄L [629 а]. Комплексы мономерны в бензоле и, по данным ИК-спектроскопических исследований, имеют хелатную природу.

Были получены также комплексы Nb(IV) и Ta(IV) с β-дикетонами [46, 466, 467]. Восстановлением NbCl₅ металлическим цинком в присутствии HAA получен комплекс фиолетового цвета, который постепенно становится желтым в результате окисления Nb(IV) [46]. Согласно данным ЭПР комплекс имеет состав NbO(AA)₂ (к. ч. Nb(IV) равно 5). Однако отмечается [466, 467], что при взаимодействии NbCl₄ с различными β-дикетонами (НБА, НДБМ, НБТА) в присутствии основания триэтиламина в ацетонитриле и толуоле образуются осадки темно-зеленого цвета состава NbL₄ (к. ч. ниобия равно 8), а в присутствии диоксана (В) соединение Nb(БА)₄ · В (к. ч. равно 9). В отсутствие оснований получают хлорсодержащие комплексы NbCl₂L₂ (к. ч. ниобия равно 6), например NbCl₂(ДБМ)₂. Осадки Nb(AA)₄ красного цвета и Nb(AA)₄ · В черного цвета получены при взаимодействии NbCl₄ с ацетилацетонатом Tl(I) в ацетонитриле и диоксане соответственно.

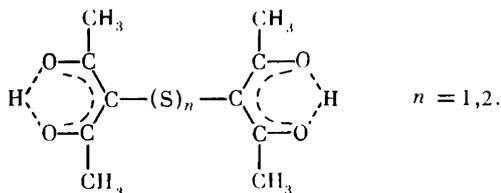
Комплексы ниобия (IV) с β-дикетонами устойчивы в вакууме, Nb(БТА)₄ и Nb(ТТА)₄ сублимируются без разложения. На воздухе Nb(AA)₄ быстро разлагается, Nb(ДБМ)₄ более устойчив, а Nb(ТТА)₄ и Nb(БТА)₄ сохраняются в течение нескольких месяцев. Все соединения NbL₄ растворимы в неполярных растворителях (бензоле, толуоле).

Для Ta(IV) по аналогии с NbL₄ получено соединение желтого цвета Ta(ДБМ)₄ (к. ч. тантала равно 8). Комплекс Ta(ДБМ)₄ не изоморфен соответствующему комплексу Nb(IV) или Th(IV), менее растворим в органических растворителях. Реакция TaCl₄ с НДБМ в ацетонитриле приводит к диамагнитным соединениям красного цвета — TaCl₄(ДБМ) или горчичного цвета — [TaCl₃(ДБМ)]₂O. По данным ИК-спектроскопических исследований, β-дикетоны в NbL₄ и TaL₄ являются бидентатными лигандами.

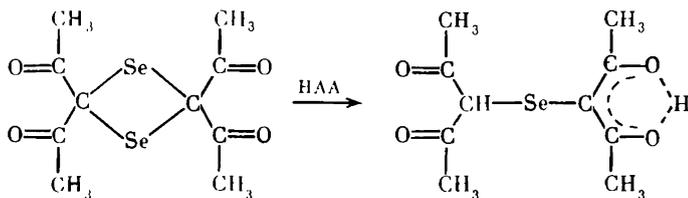
ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ

Взаимодействие серы, селена и теллура с β-дикетонами изучено мало. Более подробно исследованы β-дикетонаты элементов подгруппы хрома (Cr, Mo, W), которые образуют с β-дикетонами устойчивые комплексы. Известны β-дикетонаты Cr(III, II, I), Mo и W(VI, V, IV, III). β-Дикетонаты Mo и W во многом сходны, но они отличаются по свойствам от β-дикетонатов хрома.

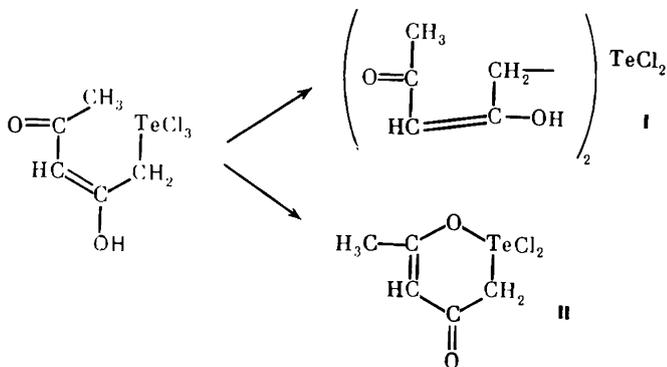
Сера, селен, теллур. Сера, селен, теллур образуют с НАА соединения, в которых связь элементов с β-дикетоном осуществляется не через кислород, а через углерод [468, 797]. При переходе от β-дикетонатов S к β-дикетонатам Se и Te уменьшаются неметаллические свойства и увеличиваются координационные числа: для S и Se к. ч. = 2, для Te к. ч. = 4 [468, 735, 736, 739]. При взаимодействии НАА с моно- и дихлоридом серы получены соединения S(AA)₂ и S₂(AA)₂, которые, по данным ИК-спектроскопических исследований, имеют следующую структуру:



При обработке тетрахлорида селена ацетилацетоном получают соединение (AA)₂Se₂, которое при дальнейшей обработке ацетилацетоном переходит в (AA)₂Se:



При взаимодействии TeCl₄ с НАА сначала образуется (AA)TeCl₃, который дальше вступает в реакции, давая два типа соединений: (AA)₂TeCl₂ (I) и C₅H₆O₂TeCl₂ (II) [737]:



Аналогичные соединения получены с алкил- и хлорпроизводными НАА, НПА, НБА.

Хром. Хром(III) с β -дикетонами дает координационно насыщенные соединения CrL_3 октаэдрической структуры [425, 444, 615–618, 667, 693, 744]. β -Дикетонаты Cr(III) образуются медленно [668], что используется для отделения его от других элементов. При комнатной температуре комплексы Cr(III) с НАА, НБА, НТТА получить не удастся ни при каких значениях pH [924], однако при кипячении с избытком НАА Cr(III) экстрагируется при pH 6 на 99% в виде комплекса $\text{Cr}(\text{AA})_3$ [256, 566, 710]. Исследована возможность ускорения экстракции β -дикетонатов Cr(III) бензолом при добавлении различных солей. Найдено, что экстракцию можно ускорить, вводя NaNO_2 , NH_4F , CH_3COONa , а также добавляя к водному раствору органические растворители (этанол, ацетон) [84, 196]. Соединения, выделенные без добавления и с добавлением NH_4F , по данным порошковой рентгенограммы, ИК-спектров и спектров ЭПР, имели одинаковый состав — $\text{Cr}(\text{AA})_3$, и авторы [84] объясняют ускорение экстракции образованием промежуточных комплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{F}_x]^{(3-x)+}$.

Изучена экстракция Cr(III) раствором НТТА в ацетофеноне из различных сред [455], определены состав комплексов и константы экстракции (табл. 48), равновесие достигалось за 15 мин. С хлороформом и бромформом $\text{Cr}(\text{AA})_3$ дает сольваты $\text{Cr}(\text{AA})_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$ и $\text{Cr}(\text{AA})_3 \cdot \text{CHBr}_3$ [402].

Хром(III) взаимодействует с монодио- β -дикетонами. При реакции $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с монодио- β -дикетонами (соотношение реагентов 1:3) в спирте в присутствии мочевины при нагревании выделены комплексы $\text{Cr}(\text{СДВМ})_3$, $\text{Cr}(\text{СБА})_3$, $\text{Cr}(\text{СТТА})_3$ [427, 684]. На основании измерения дипольных моментов комплексов сделан вывод, что комплексы имеют *cis*-октаэдрическую конфигурацию.

При взаимодействии ацетата Cr(II) с НАА в токе азота получен $\text{Cr}(\text{AA})_2$ [411, 850]. Это вещество желто-коричневого цвета, не растворяется в воде и очень слабо в сероуглероде, растворимость в спирте $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л: $T_{\text{пл}} = 218 \div 219^\circ\text{C}$, $T_{\text{субл}} = 100 \div 105^\circ\text{C}$. На основании полярографических исследований, изучения ИК-спектров и магнитных моментов установлено, что ацетилацетонат Cr(II) имеет искаженную октаэдрическую структуру.

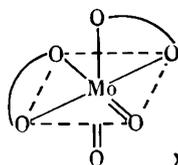
Константы экстракции Cr(III) раствором теноилтрифторацетона в ацетофеноне [455]

Экстрагируемый комплекс	Среда	K_{ex}
Cr(TTA) ₃	CH ₃ COOH-CH ₃ COONH ₄ (pH 5,32)	$9,7 \cdot 10^{-13}$
Cr(TTA) ₂ (OH)(H ₂ O)	1 M CH ₃ COONH ₄ (pH 6,50)	$8,5 \cdot 10^{-17}$
H ₂ [Cr(TTA)(SO ₄) ₂]	0,5 M H ₂ SO ₄	6,5
Cr(TTA) ₃	1 M HCl	62,5

туру [411]. Определены константы устойчивости комплексов Cr(II) с НАА методом pH-титрования при $\mu = 1,0$ (HCl-KCl) и 25°C: $\lg\beta_1 = 5,96 \pm 0,02$ и $\lg\beta_2 = 11,70 \pm 0,03$ [850]. Комплекс Cr(AA)₂ устойчив в кислой среде (pH 3,5–6,0), в щелочной среде Cr(II) окисляется до Cr(III), что приводит к фиолетовой окраске растворов.

Получен комплекс Cr(I) с НАА нагреванием смеси K₃[Cr(CN)₅NO] · H₂O с избытком НАА в отсутствие воздуха [846]. Комплекс [Cr(НАА)₂NO] является неэлектролитом и мономерен. В ИК-спектре отмечены характеристические полосы, отвечающие валентным колебаниям группы NO и связей Cr-N и Cr-N-O. В электронных спектрах поглощения полосы 29 650 см⁻¹ и 39 220 см⁻¹ отнесены к $\pi-\pi^*$ -переходам. Сделан вывод о квадратно-пирамидальной конфигурации комплекса [Cr(НАА)₂NO].

Молибден. Впервые ацетилацетонат Mo(VI) был получен в 1900 г. Позднее было установлено, что комплекс имеет состав MoO₂(AA)₂ [621, 734]. Это желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в ряде органических растворителей; $T_{пл} = 175^\circ\text{C}$ и $T_{разл} = 230^\circ\text{C}$. Рентгеноструктурное исследование MoO₂(AA)₂ показало [119], что атомы кислорода находятся в *цис*-положении друг к другу и связаны с атомом молибдена кратными связями. В *транс*-положении к ним находятся атомы кислорода хелатных циклов (XXIX). Связи Mo-O_{транс} удлинены, что приводит к нарушению делокализации кратных связей.



XXIX

Ацетилацетонат Mo(VI) хорошо экстрагируется неразбавленным НАА, а также смесями НАА + CHCl₃ (1:1) и НАА + C₆H₆ (1:1) [2776, 708, 924]. В твердом виде выделены соединения MoO₂(БА)₂ и MoO₂(ДБМ)₂ – порошкообразные вещества коричневого цвета, растворимые в ряде органических растворителей [734]. Экстракция Mo(VI) 0,1 M бензольным раствором НБА при pH 2 идет всего на 20%, а аналогичным раствором НДБМ при pH 1,5 – на 10% [924]. Время достижения равновесия увеличивается в ряду β -дикетонов: НАА < НБА < НДБМ. Исследована экстракция Mo(VI) расплавами НБА и НДБМ в смеси нафталина (40%) и дифенила (60%) в широком диапазоне температур (40–100°C) [126, 131, 255]. В этом случае ускоряется процесс экстракции, расширяется интер-

Таблица 49

Константы экстракции и устойчивости β -дикетонатов Мо(VI)

Соединение	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg K_{D_2}$	$\lg K_{ex}$	Литература
MoO ₂ (AA) ₂	10,57	20,49	1,69	—	[16]
MoO ₂ (OH) (БА)	10,70	—	0,26	—	[148]
MoO ₂ (OH) (БА) · НБА	—	15,17	1,20	0,96±0,03	[148]
MoO ₂ (OH) (БА) · (C ₄ H ₉ OH)	—	—	—	0,19±0,03	[148]
MoO ₂ (OH) (БА) · (i-C ₄ H ₉ OH)	—	—	—	0,16±0,03	[148]

Примечание. Экстракцию проводили при $T = 20^\circ \text{C}$ и $\mu = 1$.

вал pH количественной экстракции молибдена, осуществляется сдвиг оптимальной экстракции в более кислую область значений pH.

С теноилтрифторацетоном Mo(VI) образует соединение, растворимое в органических растворителях, состав которого изменяется в зависимости от среды. При экстракции из 6 М HCl в органическую фазу переходит соединение состава MoO₂(TTA)₂, а из 0,05 М H₂SO₄ — HMoO₂(TTA)₃ [455]. Изучено влияние природы растворителя на экстракцию Mo(VI) β -дикетонами [148, 488]. Степень экстракции Mo(VI) увеличивается в присутствии различных донорно-активных растворителей (спирт, эфиры, кетоны). При экстракции 0,1 М раствором НБА в присутствии 4,4 М *n*-бутилового спирта резко уменьшается время экстракции — от 9 ч до 15 мин. Практически полностью экстрагируется Mo(VI) 0,15 М раствором НТТА в смеси *n*-бутилового спирта и ацетофенона (5:8) из 3–9 М HCl (время экстракции 10 мин). Из сернокислой среды Mo(VI) экстрагируется 1 М бензольным раствором НТТА в течение 30 мин, а 0,25 М амилацетатным раствором НТТА — за 2 мин [455]. Данные о составе, устойчивости и распределении β -дикетонатов Mo(VI) приведены в табл. 49.

Сведения о β -дикетонатах Mo(V) приведены во многих работах [21, 138, 140, 455, 665, 722, 723, 734, 830]. Однако вопрос о составе ацетилацетонатов Mo(V) не решен однозначно. Соединение MoO₂(AA) [734] желтого цвета, растворимое в воде, бензоле и хлороформе, получается окислением на воздухе соединения MoO(AA) · 2,5H₂O. Ацетилацетонат состава MoO(OH)(AA)₂ · 4H₂O или Mo(OH)₃(AA)₂ · 3H₂O [16, 723, 830], полученный нагреванием (NH₄)₂[MoOCl₅] с НАА, нерастворим в воде, но растворим в бензоле, хлороформе и хлористом метиле. Получены ацетилацетонаты состава MoO(AA)₃ [138] и Mo₂O₃(AA)₄ или [(AA)₂Mo=O]₂O [665]. Окислением на воздухе Mo(AA)₃ может быть получено двуядерное диамагнитное соединение XXX коричневого цвета, нерастворимое в воде, но растворимое в хлороформе, бензоле и хлористом метиле.

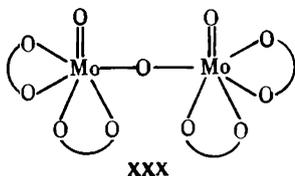
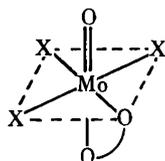


Таблица 50

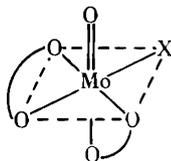
Данные по составу, экстракции и устойчивости β -дикетонатов Мо(V)

Соединение	$\lg K_{ex}$	$\lg K_D$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_{2,1}$	Литература
MoO(OH)(AA) ₂	—	-0,29	10,37	20,36	—	[16]
Mo ₂ O ₄ (БА) ₂	—	-0,70	11,50	22,68	—	[147]
Mo ₂ O ₄ (ОН) (БА)	—	0,24	—	23,20	—	[147]
Mo ₂ O ₄ (ТТА) ₂	-1,04 ± 0,11	—	7,82	14,68	—	[158]
Mo ₂ O ₄ (ТТА) ₂ · (n-C ₄ H ₉ OH)	-0,65 ± 0,12	—	—	—	0,30	[158]
Mo ₂ O ₄ (ТТА) ₂ · МБК	-0,15 ± 0,08	—	—	—	0,82	[158]
Mo ₂ O ₄ (БА) ₂ · (n-C ₄ H ₉ OH)	—	—	—	—	-0,05	[147]
Mo ₂ O ₄ (ОН) (БА) · (n-C ₄ H ₉ OH)	—	—	—	—	0,15	[147]
Mo ₂ O ₄ (БА) ₂ · МБК	—	—	—	—	-0,25	[147]
Mo ₂ O ₄ (ОН) (БА) · МБК	—	—	—	—	-0,30	[147]

Маровым с сотр. [138] методом ЭПР исследовано взаимодействие оксогалогенидов Мо(V) с различными β -дикетонами (НАА, НБА, НТТА, НДБМ, НФСМ, НДПМ) в ряде растворителей. Обнаружен ряд смешанных комплексов, из которых наиболее устойчивыми являются соединения с отношениями галоген: β -дикетон, равными 3:1 и 1:2 (соединения XXXI и XXXII).



XXXI



XXXII

Равновесие экстракции Мо(V) 0,1 М растворами НБА и НТТА в хлорформе устанавливается за 5 ч. Как и в случае Мо(VI), при добавлении к системам с Мо(V) донорно-активных растворителей (спирт, кетон, эфир) экстракционное равновесие устанавливается быстрее, наибольшее влияние оказывают спирты; при этом происходит стабилизация Мо(V) и экстракцию можно проводить на воздухе. Данные по составу, экстракции и устойчивости β -дикетонатов Мо(V) и их аддуктов приведены в табл. 50.

Известны β -дикетонаты Мо(IV) [480, 666, 722]. При взаимодействии MoCl₅ с НАА при нагревании получается комплекс состава Mo(AA)₂Cl₂. Соединения аналогичного состава получены с рядом других β -дикетонатов. При кипячении MoO₂(AA)₂ с цинком в НАА получено соединение MoO₂(НАА)₂, которому сначала была приписана неправильная формула Mo(OH)₂(AA)₂. По данным ИК-спектров, в комплексе отсутствует ОН-группа и имеются свободные молекулы НАА.

Соединение Mo(SБА)₂Cl₂ получено при взаимодействии MoCl₅ и НСБА (1:2) в абсолютном бензоле [134].

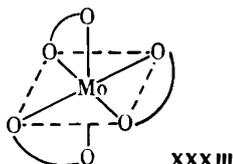
Таблица 51

Константы экстракции и устойчивости β -дикетонатов Mo(III) [161]

Соединение	$(pH_{50})_{0,1}$	$\lg K_{ex}$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$
Mo (БА) ₃	4,90	-4,9±0,2	5,71	11,68	18,68
Mo (ТТА) ₃	4,61	-4,5±0,2	8,71	18,86	29,39

Примечание. Экстракцию проводили при $T = 20^\circ\text{C}$ и $\mu = 0,1$.

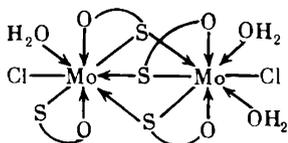
Молибден(III) с β -дикетонами образует координационно насыщенные соединения MoL_3 [134, 324, 396, 397, 481, 615–618, 664], не реакционно-способные по отношению к основаниям Льюиса. При изучении магнитных и оптических свойств ацетилацетоната Mo(III) установлено, что Mo(III) имеет октаэдрическое окружение (XXXIII) [134, 481, 615–618].



Комплекс $\text{Mo}(\text{AA})_3$ представляет собой шестиугольные пластинки темно-красного цвета, другие β -дикетонаты Mo(III) – порошкообразные вещества коричнево-красного или зеленовато-черного цвета [397]. Они нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в ряде органических растворителей с образованием растворов темно-красного цвета. β -Дикетонаты MoL_3 неустойчивы на воздухе, поэтому работать с ними необходимо в инертной атмосфере.

Данные по экстракции и устойчивости β -дикетонатов Mo(III) приведены в табл. 51.

Молибден(III) с тио- β -дикетонами образует комплексы состава $\text{Mo}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3$, где $\text{HL} = \text{HSDBM}, \text{HSTTA}$ [678]. Предполагается, что они имеют *трис- μ -тиоло-мостиковую* структуру (к. ч. молибдена равно 8):



Изучение экстракции молибдена в различных степенях окисления β -дикетонами показало возможность использования β -дикетонов для выделения молибдена из водных растворов и отделения его от сопутствующих элементов. Разработаны экстракционно-спектрофотометрические методы определения Mo(VI) с НБА [160] и отмечена возможность определения молибдена в виде ацетилацетоната [708].

Вольфрам. β -Дикетонаты вольфрама изучены меньше, чем β -дикетонаты молибдена, но они очень близки по свойствам. При экстракции из 5 M HCl вольфрам(VI) образует соединения с НТТА состава $\text{WO}_2(\text{TТА})_2$, а при

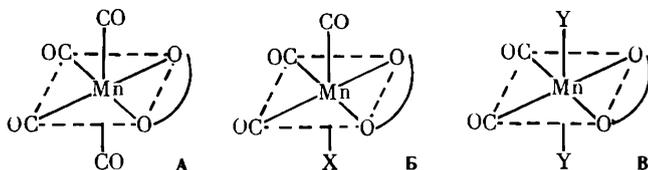
экстракции из 0,05 M H_2SO_4 — комплексы $HWO_2(TTA)_3$. Определены константы экстракции этих комплексов: $K_{ex} = 5,2 \cdot 10^8$ и $5,6 \cdot 10^4$ соответственно [455].

Вольфрам(IV), подобно молибдену(IV), образует с β -дикетонами соединения состава $W(AA)_2Cl_2$, $W(AA)_2Br_2$, $W(ДБМ)_2Cl_2$ [480] или WOL_2 [767] (HL — НАА, НБА, НБДМ). При кипячении WCl_6 с $НСБА$ (1 : 2) в абсолютном бензоле в токе аргона получен комплекс $W(SBA)_2Cl_3$, а из $W(CO)_6$ с рядом фторированных β -дикетонатов в аналогичных условиях — WL_3 [134].

ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ

β -Дикетонаты образуют Mn и Re — элементы подгруппы марганца. Известны β -дикетонаты Mn (I, II, III, IV), Re (I, III, IV), в которых Mn и Re за счет образования связей Mn—O и Re—O имеют октаэдрическую конфигурацию (к.ч. = 6). Рений (VII) с НТТА образует ионный ассоциат $HReO_4 \cdot НТТА$, а для Mn (I) известны комплексы со связью Mn—C.

Марганец. Для Mn(I) выделен комплекс с НГФА состава $Mn(CO)_4L$ [644] (структура А). Группа CO может быть замещена на другие монодентатные лиганды [553], содержащие в качестве донорных атомов P, N, As (структуры Б и В).

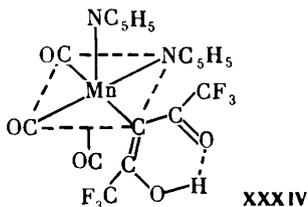


X = Py , $4CH_3Py$, $AsPh_3$, PPh_3 ;

Y = PPh_3 , PPh_2Me , $PPhMe_2$, $P(n-Bu)_3$, $P(OPh)_3$, $P(n-OBu)_3$

Марганец(I) с НАА устойчивых продуктов не образует. Данные о структуре сделаны на основании ИК-спектроскопических исследований.

В присутствии пирридина образуется комплекс $Mn(CO)_3(C_5H_5N)_2$ (ГФА) (XXXIV), в котором НГФА присоединяется к Mn (I) через атом углерода.



Получены соединения $MnL(CO)_3 \cdot B$ (B — диэтиламин, гриметил-амин, L — AA, БА). Все соединения хорошо растворимы в обычных органических растворителях [89, 91].

Для Mn (II) известны β -дикетонаты состава MnL_2 или $MnL_2 \cdot 2H_2O$

Таблица 52
Константы устойчивости β -дикетонатов Mn(II)

β -Дикетон	Растворитель (%)	T°, C	$\lg K_1$	$\lg K_2$	Литература
НАА	Диоксан (75)	30	8,15	6,87	[1002]
	Дноксан* (0)	10	4,28	3,25	[608]
	Дноксан* (0)	20	4,24	3,11	[608]
	Диоксан* (0)	30	4,18	3,07	[608]
	Диоксан* (0)	40	4,11	2,96	[608]
НБА	Диоксан (75)	30	8,66	7,12	[901]
НДБМ	Дноксан (75)	30	9,32	8,47	[901]
НФТМ	Диоксан (75)	30	8,81	7,79	[1001]
<i>o</i> -Гидроксibenзоилацетон	Диоксан (75)	30	7,66	6,61	[901]
<i>o</i> -Гидроксидibenзоилметан	Диоксан (75)	30	8,56	7,77	[901]
НСДБМ	Дноксан (75)	30	7,67	6,53	[985]

* Концентрация растворителя получена экстраполяцией.

[491]. Ацетилацетонаты $M(AA)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mn(II), Co(II), Ni(II)$) изоморфны [581].

Структура ацетилацетоната Mn(II) в твердом состоянии не определена, но в углеводородных растворителях он имеет молекулярную массу, соответствующую тримеру, аналогично Zn(II) [537].

β -Дикетонаты Mn(II) растворяются в различных органических растворителях [253, 446, 776, 924]. Для спектрофотометрического определения Mn(II) используют комплекс $Mn(TTA)_2$ при экстракции смесью бензол: ацетон=1:3 [446] или аддукт $Mn(TTA)_2(Py)_2$, экстрагирующий бензолом.

Получено соединение $Mn(СДБМ)_2$, но оно менее устойчиво, чем $Mn(ДБМ)_2$.

Равновесие при экстракции марганца(II) НАА, НБА, НДБМ устанавливается медленно [253, 924].

β -Дикетонаты Mn(II) легко образуют аддукты с аминами, например $MnL_2 \cdot 2B$ с $Py, 4CH_3C_5H_4N, 2CH_3C_5H_4N, Piper$ или $MnL_2 \cdot B$ с $DiPy$ и $Phen$. В этих соединениях к.ч. марганца(II) равно 6 (октаэдрическая конфигурация). Аддукты $MnL_2 \cdot nB$ мономерны в бензоле, хлороформе, ДМФА и смеси бензол + ДМФА (92% + 8%) [2]. Отмечено влияние растворителей на устойчивость аддуктов $Mn(ДБМ)_2(Piper)$ [2]. В хлороформе они менее устойчивы, чем в бензоле и смеси бензола и ДМФА. Это объясняется образованием ассоциатов хлороформа с $Piper$. Комплексы $Mn(ДБМ)_2$ и $Mn(TTA)_2$ образуют с $Phen$ аддукты $MnL_2 \cdot B$ [373].

Данные по составу, экстракции и устойчивости β -дикетонатов Mn(II) и Mn(III) и аддуктов MnL_2 с различными основаниями приведены в табл. 52, 53.

Марганец(III) образует координационно насыщенные соединения состава MnL_3 [56, 441, 746], хорошо растворимые в различных органических

Таблица 53

Константы экстракции β -дикетонатов Mn(II, III), экстракцин и устойчивости аддуктов MnL_2 с основаниями

Состав соединения	Растворитель	$\lg K_{ex, B}$ ($\lg K_{ex}$)	$\lg \beta_{2,2}$	Литература
Mn (ДБМ) ₂ (Py) ₂	Бензол	—	0,19 ± 0,01	[2, 630]
Mn (ДБМ) ₂ (Pipe) ₂	Бензол	—	3,85 ± 0,04	[2, 630]
	ДМФА	—	1,6 ± 0,04	[2, 630]
	Хлороформ	—	1,42 ± 0,01	[2, 630]
	Бензол + ДМФА	—	3,71 ± 0,08	[2, 630]
Mn (ТТА) ₂ (Py) ₂	Бензол	-1,99	—	[630]
Mn (ТТА) ₂ (γ -Pic) ₂	„	-1,75	—	[630]
Mn (ТТА) ₂ (α -Pic) ₂	„	-3,83	—	[630]
Mn (ТТА) ₂ (Qin) ₂	„	-4,33	—	[630]
Mn(AA) ₃	„	(-2,15)	—	[386]
Mn(ТТА) ₃	Ксилол	(-3,0)	—	[1035]
Mn(ТТА) ₂	Ксилол	(-5,61)	—	[653]
Mn (ТТА) ₂ (ТОФО) ₂	Циклогексан	—	10,80	[587]

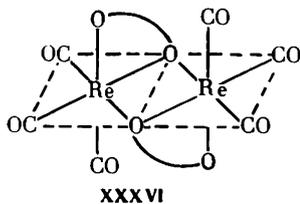
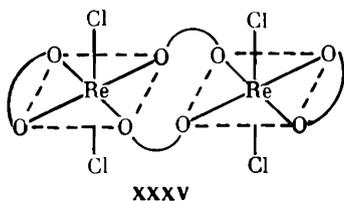
растворителях [386, 889]. Молекулы β -дикетона в комплексе могут быть замещены на галогены, основания [605], одноосновные органические кислоты [177], в результате чего образуются разнолигандные комплексы MnL_2X ($X = OCOOR, Cl, Br, J; R = H, CH_3, CH_2Cl, CHCl_2, CCl_3, CF_3$), менее устойчивые, чем $MnL_3, MnLCl_2 \cdot H_2O$ и $MnLCl_2 \cdot B$ (B — оксид пиридина). Комплексы MnL_2X ($X = Cl, Br, J$) в некоординирующих растворителях существуют в виде дискретных пятикоординационных комплексных частиц-неэлектролитов квадратно-пирамидальной структуры, а в CH_3OH полностью диссоциируют [605].

Кипячением эквимольных количеств $Mn(AA)_2$ и триэтилтетрамина в сухом C_2H_5OH в присутствии $NaClO_4 \cdot H_2O$ получен комплекс $[MnLB]ClO_4$, где степень окисления марганца Mn(IV) [801]. Комплекс $[MnLB]ClO_4$ мономерен, хорошо растворим в воде и мало растворим в этаноле, устойчив к гидролизу. Он является электролитом (1 : 1). На основании спектроскопических исследований (ИК, электронные спектры) комплексу приписана шестикоординационная структура, где β -дикетон является бидентатным лигандом, а амин — тетрадентатным.

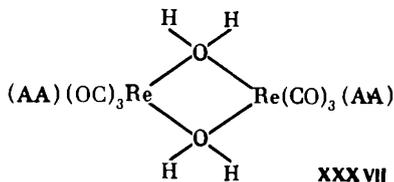
Рений. Рений только в степени окисления M(III) образует моноядерные октаэдрические β -дикетонаты ReL_3 [405, 406, 502]. ИК-спектр $Re(AA)_3$ подобен спектрам других *трис*-ацетилацетонатов металлов. Кристаллы $Re(AA)_3$ темно-коричневого цвета, растворимые в спирте, ацетоне, хлороформе и слабо растворимые в четыреххлористом углероде, парамагнитны.

Для рения в других степенях окисления характерно образование димеров и сложных соединений, в состав которых входят хлорид-ион, оксид углерода, амины. Эти соединения находят ограниченное применение в аналитической химии.

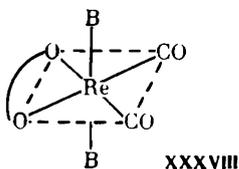
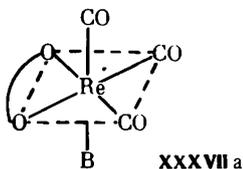
Получены [542] комплексы Re(III) состава $\text{ReX}_2(\text{AA})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) и $\text{ReCl}(\text{AA})_2(\text{PPh}_3)$ и димер $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{AA})_4$ (XXXV).



Для Re(I) характерны ацетилацетонатные производные карбонилата рения(I) [89, 90, 92, 175, 332, 515, 516, 570]. При взаимодействии $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ с β -дикетонами в бензоле получены соединения трех типов: $\text{Re}(\text{CO})_4\text{L}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ (HL – HAA, HDBM, HETA, HTTA, HTFA, HGFА) и $\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_2(\text{HL})_2$ (HL – HAA, HBA). На основании изучения ИК- и масс-спектров [515], а также рентгеноструктурного анализа установлена молекулярная структура комплекса $\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ (XXXVI). Соединение $\text{Re}(\text{CO})_4\text{AA}$ неустойчиво и на воздухе превращается в димер $[(\text{AA})\text{Re}(\text{CO})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [175]:



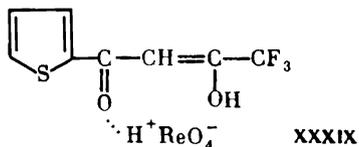
Комплекс XXXVII диссоциирует в ацетонитриле с образованием мономера $(\text{AA})\text{Re}(\text{CO})_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$, в котором молекула ацетонитрила может замещаться на другие молекулы, содержащие донорные атомы, давая соединения типа $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L} \cdot \text{B}$ (XXXVIIa) и $\text{Re}(\text{CO})_2\text{L} \cdot 2\text{B}$ (XXXVIII) [90, 92]:



Соединения B, обладающие донорными свойствами и не склонные к образованию π -связи с металлом: $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, дают с димером только комплексы XXXVIIa. С фосфатами $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ получены только соединения XXXVIII. С $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ в зависимости от соотношения реагентов образуются два типа соединений: XXXVIIa и XXXVIII. Продукты идентифицированы по данным химического анализа, ИК-спектров и спектров ПМР [90, 175, 516].

Изучена экстракция Re(VII) ацетилацетоном из кислой (3–7 M HCl или H_2SO_4) [1032] и из щелочной сред (0,5 M NaOH) [1033], что используется для отделения рения от V(V), Mo(VI), W(VI) и Cr(VI).

Из 7–9 N H₂SO₄ рений(VII) экстрагируется НТТА в смеси изоамиловый спирт–бензол, при этом образуется, по мнению авторов, ионный ассоциат (XXXIX) [453].



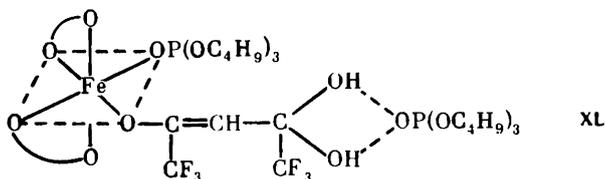
Рений(IV) экстрагируется ацетилацетоном из 1–3 M HCl на 30–55% [1032]. При спектрофотометрическом исследовании комплексообразования Re(VII) с НАА в водно-этанольной среде в присутствии Sn(II) найдено, что образуется β-дикетонат Re(IV) состава ReCl₂(AA)₂ [258].

ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУППЫ

Платиновые металлы сильно отличаются по свойствам от элементов подгруппы железа. Они способны образовывать связи с углеродом, особенно в олефинах, а для Pt также характерно образование σ-связей металл–углерод. Однако некоторое сходство все же наблюдается у элементов Fe–Ru–Os, Co–Rh–Ir, Ni–Pd–Pt.

Железо. Известны β-дикетонаты Fe(III) и Fe(II). Fe(III) образует с β-дикетонами координационно насыщенные комплексы состава FeL₃ (октаэдрическая координация) [615–618, 679, 827, 1024]. Установлено, что в растворах бензола и метанола они мономерны [351, 352]. Данные по экстракции некоторых β-дикетонатов Fe(III) приведены в табл. 54.

Изучена синергетическая экстракция Fe(III) β-дикетонами. Одни авторы считают, что причиной синергизма является образование разнолигандных комплексов, которые хорошо экстрагируются. Например, при добавлении ТБФ при экстракции Fe(III) гексафторацетилацетоном [958], по данным ИК-спектроскопии, образуется соединение XL.



При экстракции Fe(III) смесью ацетилацетона и ТОФО в циклогексане получен [295] комплекс [Fe(AA)₂(ТОФО)₂]⁺[ClO₄⁻] (XLI).

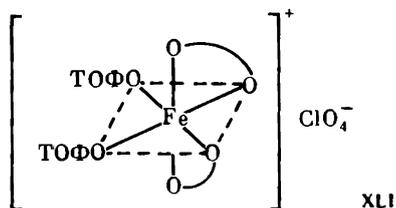


Таблица 54

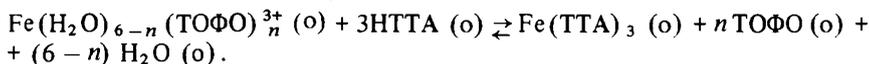
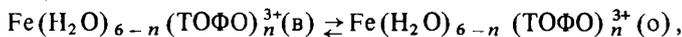
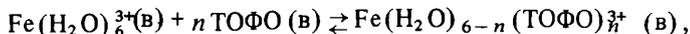
Данные по экстракции β -дикетонатов Fe(III)

β -Дикетон	Растворитель	$(\rho_{H_2O})_{0,1}$	$\lg(\beta_3 \cdot K_{D_3})$	$\lg K_1$	$\lg K_2$	Литература
НАА	Хлороформ	0,6	27,4	—	—	[924]
	"	—	—	10,6	8,7	[276]
НБА	"	0,2	35,1	—	—	[924]
НДБМ	"	0,7	42,2	—	—	[924]
НТТА	Бензол	-1,2	27,2	—	—	[802]
	Диоксан * (0)	—	—	6,9	—	[901!]

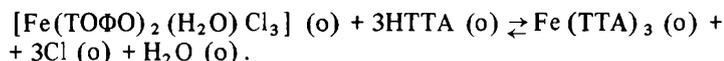
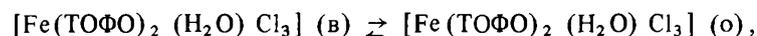
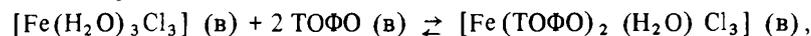
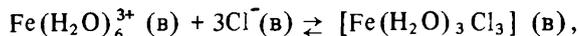
* Концентрация растворителя получена экстраполяцией.

Разнолигандные комплексы $FeXL_2$ и $FeX_2L \cdot H_2O$ ($X = Cl, Br$) получены при реакции $Fe(AA)_3$ с галогеноводородами в органических растворителях [945]. К.ч. атома Fe в них равно 5. При действии Py и DiPy на соединение $FeX_2L \cdot H_2O$ в тетрагидрофуране получены $FeX_2L(Py)_2$ и $FeX_2L(DiPy)$ (к.ч. Fe равно 6). По данным ИК-спектров, β -дикетоны и галогены координируются с атомом Fe. На основании данных по электропроводности найдено, что комплексы $FeXL_2$ и $FeX_2L \cdot H_2O$ в бензоле и нитрометане мономерны и не являются электролитами.

Другие авторы [505, 506] считают, что синергизм основан на кинетическом эффекте: при добавлении синергентов увеличивается скорость экстракции. Экстракция Fe(III) из перхлоратных сред бензольным раствором НТТА протекает очень медленно, но добавление в систему NH_4SCN [505, 506], ТОФО [507] и ТБФ [779] ведет к синергетической экстракции. Медленной стадией при экстракции Fe(III) является образование $Fe(TTA)_3$ в водной фазе; при добавлении синергента скорость экстракции увеличивается. Найдено, например, что при добавлении в систему ТОФО образуется комплекс Fe(III) с ТОФО, который затем в органической фазе взаимодействует с НТТА:



В присутствии ТОФО и Cl^- реакция идет аналогично [507], но промежуточным продуктом является $[Fe(ТОФО)_2(H_2O)Cl_3]$:



С тио- β -дикетонами Fe(III) образует комплексы состава FeL_3 , например высокоспиновый комплекс $Fe(СДБМ)_3$ и низкоспиновый $Fe(СБТА)_3$ [593].

Таблица 55

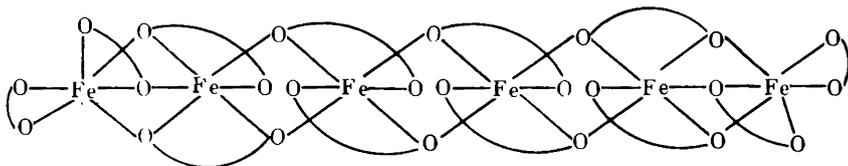
Константы устойчивости β -дикетонатов Fe(II)

β -Дикетон	Растворитель (%)	T°, C	$\lg K_1$ ($\lg \beta_{2,1}$)	$\lg K_2$ ($\lg \beta_{2,2}$)	Литература
НАА	Диоксан* (0)	30	5,07	3,60	[608]
	Диоксан (75)	30	9,71	8,48	[1002]
	Бензол, Py	25	(> 4)	(~ 2,25)	[372]
НДБМ	Диоксан (75)	30	11,15	10,35	[1001]
НФТМ	То же	30	10,40	9,65	[1001]

* Концентрация растворителя получена экстраполяцией.

Теноилтрифторацетон используется для экстракционно-фотометрического определения Fe(III) [359, 640, 731, 950], а ацетилацетон – в качестве индикатора при комплексонометрическом титровании [654]. Была показана возможность применения β -дикетонатов (НАА, НБА, НТТА, НТФА, НГФА) для ускорения растворения металлического железа [626].

Железо(II) образует координационно ненасыщенные β -дикетонаты $FeL_2 \cdot 2H_2O$, менее устойчивые, чем β -дикетонаты Fe(III), склонные к гидролизу, полимеризации и окислению. Определение молекулярной массы ацетилацетоната Fe(II) криоскопическими и эбулиоскопическими методами в бензоле показало, что в равновесии находятся частицы разного строения – от мономерных $Fe(AA)_2$ до гексамерных $[Fe(AA)_2]_6$ [372].



В ряду ацетилацетонатов при переходе от Ni(II) к Co(II) и Fe(II) стабилизация полимерных частиц увеличивается.

Для комплексов Fe(II) с НТФА, НГФА показана лишь некоторая ассоциация (число полимеризации 1,65 и 1,5 соответственно), комплекс $Fe(ДПМ)_2$ является мономером с тетраэдрической конфигурацией атома Fe [372, 497].

Данные по устойчивости β -дикетонатов Fe(II) приведены в табл. 55.

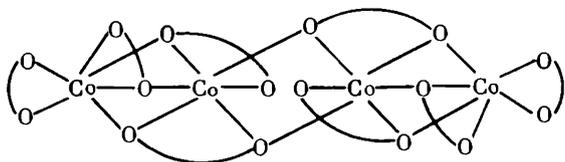
β -Дикетонаты Fe(II) с основаниями образуют высокоспиновые аддукты $FeL_2 \cdot 2B$ (к.ч. железа(II) равно 6; L – AA^- , BA^- , $ДБМ^-$, $ТТА^-$, $ГФА^-$; B = NH_3 , Py, Pipe, ТБФ, производные пиридин-2-альдегида) [508, 958, 1005, 1016]. Аддукты с гетероциклическими основаниями надежно защищают Fe(II) от окисления.

Изучена летучесть теноилтрифторацетонатов Fe(II) состава $H[Fe(ТТА)_3]$ и $M[Fe(ТТА)_3]$ (M = Na^+ , NH_4^+) [348].

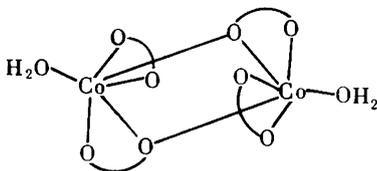
С тио- β -дикетонами Fe(II) образует комплексы аналогичного β -дикетонатам состава: $Fe(СДБМ)_2 \cdot 2H_2O$ или $Fe(СДБМ)_2 \cdot 2Py$ [593, 988].

Кобальт. Известны β -дикетонаты Co (II) и Co (III). Для Co (II) характерно образование координационно ненасыщенных соединений. При кристаллизации из воды образуются дигидраты $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (тетрагонально вытянутый октаэдр, к.ч. кобальта равно 6) [420]. При замене молекул воды на молекулу β -дикетона получены соединения типа $\text{M}[\text{CoL}_3]$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). Электронные спектры поглощения комплексов $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CoL}_3]^-$ ($\text{L} = \text{AA}^-, \text{TFA}^-, \text{GFA}^-$) идентичны [78].

Ацетилацетонат Co(II) в кристаллах образует линейный тетрамер $[\text{Co}(\text{AA})_2]_4$ [413, 415, 535], в котором все атомы кобальта имеют октаэдрическое окружение:



При замене одной крайней частицы $\text{Co}(\text{AA})_2$ в тетрамере на молекулу воды получается тример $\text{Co}_3(\text{AA})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [412], а при замене двух частиц — димер $\text{Co}_2(\text{AA})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ [414], где два октаэдра имеют общую вершину:



На степень ассоциации влияет природа растворителя. Она уменьшается в ряду $\text{C}_6\text{H}_6 > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4$. Безводный ацетилацетонат Co(II) в бензоле и трифенилметане — тример, в CCl_4 — димер [495, 536], в парах $\text{Co}(\text{AA})_2$ — мономер и имеет тетраэдрическое строение [58, 419].

Комплекс $\text{Co}(\text{ДПМ})_2$ изоморфен аналогичному соединению Zn(II) и имеет тетраэдрическое строение в твердом состоянии и в растворе [420], а соединения $\text{Co}(\text{БА})_2$, $\text{Co}(\text{TFA})_2$, $\text{Co}(\text{GFA})_2$ имеют квадратно-плоскостное строение [418, 581]. Константы устойчивости β -дикетонатов Co(II) приведены в табл. 56.

Исследована экстракция Co(II) 0,1 М раствором НАА в различных растворителях: четыреххлористом углероде, хлороформе, *n*-гексане, этилацетате, толуоле и ксилоле [488]. Равновесие устанавливается за время от 4 до 10 ч в зависимости от растворителя. В донорно-активных растворителях или в присутствии донорно-активных веществ β -дикетонаты Co(II) образуют аддукты $\text{CoL}_2 \cdot n\text{B}$ ($n = 1, 2$) [42, 135, 298, 312, 440, 673, 754, 789, 844, 943, 947]. Реакция безводного ацетилацетоната Co(II) с пиридином в бензоле протекает в три стадии [495]:

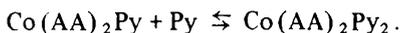
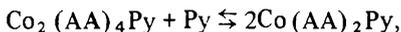
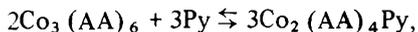


Таблица 56

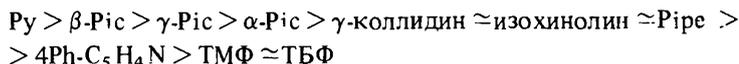
Константы устойчивости β -дикетонатов Со (II)

β -Дикетон	Растворитель	T°, C	$\lg K_1$	$\lg K_2$	Литература
НАА	Без растворителя	25	5,51	4,23	[902]
	Метанол 0,099 М	25	5,74	4,45	[902]
	0,222 М	25	6,04	4,60	[902]
	0,295 М	25	6,29	4,72	[902]
	0,385 М	25	6,58	5,00	[902]
	0,485 М	25	6,84	5,20	[902]
	0,610 М	25	7,27	5,42	[902]
	Диоксан* 0%-ный	10	5,58	4,34	[609]
	То же	20	5,40	4,17	[609]
	"	30	5,40	4,11	[609]
	"	40	5,34	3,96	[609]
3СН ₃ АА	Диоксан, 75%-ный	30	7,81	6,51	[765]
	То же	30	9,35	—	[701]
НБА	"	30	9,74	8,28	[901]
НТА	"	30	10,29	8,10	[831]
НДБМ	"	30	10,35	9,70	[1001]
НФТМ	"	30	9,79	8,93	[1001]
НБФМ	"	30	9,03	9,18	[1001]
НТТА	"	30	7,81	7,1	[831]
НБТА	"	30	8,39	7,32	[765]
НФТА	"	30	7,76	7,02	[765]

* Концентрация растворителя получена экстраполяцией.

Комплекс $Co(AA)_2Ru_2$ (константа образования $5,8 \cdot 10^3$) менее устойчив, чем аналогичный аддукт $Ni(II)$.

Комплекс $Co(AA)_2Ru_2$ имеет *транс*-октаэдрическое строение, а аддукты с бидентатными основаниями *Phen* и *Dipy* — *цис*-октаэдрическое [489, 555]. Все аддукты имеют высокоспиновую координацию. Экстракция $Co(II)$ теноилтрифторацетоном в присутствии различных оснований в различных растворителях [637, 947] показывает, что синергетический эффект уменьшается в ряду оснований



и растворителей:



Данные по экстракции и устойчивости аддуктов $Co(II)$ приведены в табл. 57.

Монодио- и дитио- β -дикетоны (HSTTA, HСБА, HСДБМ, HSSAA) с $Co(II)$ образуют комплексы CoL_2 [329, 353, 591, 755, 898, 974, 983]. Получены также смешанные комплексы с NO_2^- , *Phen*-, *Dipy*-лигандами [567, 578]. Комплексы диамагнитны, устойчивы в твердом состоянии, растворимы в органических растворителях.

Таблица 57

Данные по экстракции хлороформом аддуктов $\text{Co}(\text{TТА})_2 \cdot n\text{В}$
 ($\lg K_{ex} = -8,75$ для $\text{Co}(\text{TТА})_2$ [637])

В	n	$\lg K_{ex}; \text{В}$	$\lg \beta_{2,n}$	Литература
ТАлА	1	-6,69	3,44	[312]
ТПА	1	-5,11	3,86	[312]
ТБА	1	-5,18	3,93	[312]
ТОА	1	-5,27	4,01	[312]
ТДА	1	-5,35	4,10	[312]
БеА	1	-0,06	2,81	[312]
ДБеА	1	-5,68	4,44	[312]
ТБеА	1	-6,18	2,93	[312]
α -Рис	2	-	0,57	[298]
β -Рис	2	-	3,32	[298]
γ -Рис	2	-	3,37	[298]
2,4-Лутидин	2	-	1,69	[298]
2,6-Лутидин	2	-	1,44	[298]

Кобальт (III) с β -дикетонами образует координационно насыщенные соединения CoL_3 . При получении CoL_2 на воздухе получается CoL_3 [929, 1017]. Например, при экстракции $\text{Co}(\text{II})$ теноилтрифторацетоном в бутаноле или гексаноле на кривой экстракции наблюдаются два максимума: первый отвечает образованию CoL_2 , (минимум — образованию $[\text{CoL}_3^-]$) и второй — окислению $\text{Co}(\text{II})$ до $\text{Co}(\text{III})$ и образованию CoL_3 [227]. В присутствии катиона трифенилгуанидия на кривой нет второго максимума, так как форма $[\text{CoL}_3^-]$ стабилизируется.

Много работ посвящено изучению стереохимии β -дикетонатов $\text{Co}(\text{III})$ [315, 363–366, 429, 569, 597, 655, 918]. Кроме CoL_3 , образуются различные смешанные соединения — анионные и катионные, например $[\text{Co}(\text{AA})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ [365], $[\text{Co}(\text{AA})_2(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{AA})_2(\text{Py})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{AA})_2\text{Dipy}]^+$ [315]. По данным ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии, эти комплексы имеют *транс*-октаэдрическую конфигурацию. Для несимметричных β -дикетонов получены два типа комплексов: *цис* и *транс*. Синтезированы также биядерные комплексы А и В

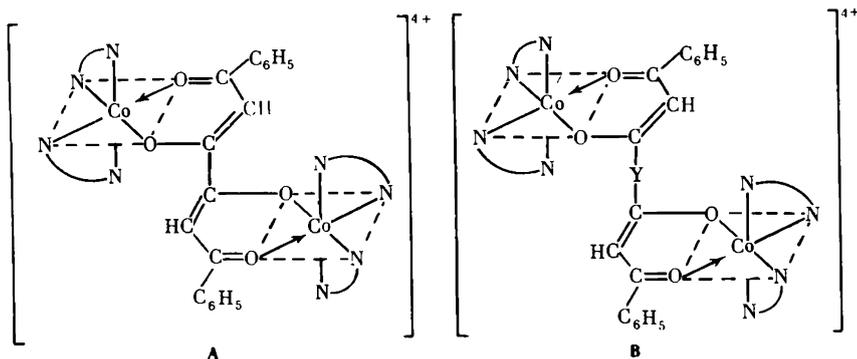


Таблица 58

Константы устойчивости β -дикетонатов Ni(II)

β -Дикетон	Растворитель	T°, C	$\lg K_1$	$\lg K_2$ ($\lg \beta_2$)	Литература
НАА	Диоксан, 75%-ный	30	9,70	8,15	[1002]
	50%-ный	30	6,90	5,17	[371]
	Без растворителя	30	5,92	4,46	[610]
	Этанол 0,070	—	6,44	4,88	[902]
	(доля) 0,163	—	6,73	5,14	[902]
	0,223	—	7,03	5,47	[902]
	0,270	—	7,34	5,72	[902]
	0,393	—	7,82	6,12	[902]
	0,517	—	8,30	6,55	[902]
	Без растворителя	—	6,05	4,61	[902]
	Метанол, 0,099	—	6,37	4,85	[902]
	(доля) 0,222	—	6,64	5,06	[902]
	0,295	—	6,85	5,21	[902]
	0,383	—	7,07	5,30	[902]
	0,485	—	7,38	5,50	[902]
	0,610	—	7,92	5,78	[902]
НБА	Диоксан, 75%-ный	30	10,30	8,52	[901]
<i>o</i> -Гидроксо-бензоилацетон	То же	30	9,25	8,06	[901]
НТА	"	30	10,73	8,5	[831]
НПМ	"	30	9,94	9,19	[1000]
НДБМ	"	30	10,83	9,89	[1001]
<i>o</i> -Гидроксо-дibenzoилметан	Хлороформ	—	—	(15,38)	[11]
	Диоксан, 75%-ный	30	11,13	9,58	[901]
НДТМ	То же	30	9,93	9,23	[1001]
НФТМ	"	30	10,20	8,96	[1001]
НБФМ	"	30	10,10	9,29	[1001]
НТТА	"	30	7,93	7,3	[831]
НБТА	Хлороформ	—	—	(10,03)	[11]
	Диоксан, 75%-ный	30	—	(15,4)	[901]
ННТА	"	30	—	(14,8)	[1001]
НСДБМ	"	30	> 11,0	(21,7)	[392, 985]

($Y = (CH_2)_n$ и $n = 2, 8$). Координационное число $Co(III)$ во всех соединениях равно 6.

Никель. Никель(II) образует с β -дикетонами координационно ненасыщенные соединения $NiL_2 \cdot 2H_2O$ [725]. В твердом состоянии и в некоординирующихся растворителях β -дикетонаты $Ni(II)$ являются тримерами $(NiL_2)_3$ ($L = AA^-, BA^-, ДБМ^-$); $Ni(II)$ окружен шестью атомами O , которые расположены в вершинах искаженного октаэдра [282, 374, 375, 416]. Соединения парамагнитны. В газообразном состоянии ацетилацетонат $Ni(II)$ является мономером с плоской структурой NiL_2 . Мономером является и $Ni(ДПМ)_2$ [421, 423]. Константы устойчивости β -дикетонатов $Ni(II)$ приведены в табл. 58. Замещение фенильной группы в НДБМ на мезитиль-

Таблица 59

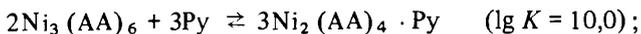
Константы устойчивости аддуктов $NiL_2 \cdot nB$

β -Дикетон	Амин (B)	Растворитель	Состав аддукта	$\lg \beta_{2,n}$	Литература
НАА	Py	Бензол	$NiL_2 \cdot 2B$	5,4	[494]
3- C_4H_9 AA	Py	Толуол	$NiL_2 \cdot 2B$	2,9	[293]
HTTA	Pipe	Хлороформ	$NiL_2 \cdot B \cdot H_2O$	3,15	[11]
	ДГА	"	$NiL_2 \cdot B \cdot H_2O$	2,37	[11]
	$4CH_3-C_5H_4N$	"	$NiL_2 \cdot 2B$	5,70	[11]
	$2CH_3-C_5H_4N$	"	$NiL_2 \cdot 2B$	4,44	[11]
HSeSeAA	Pipe	Бензол	$NiL_2 \cdot 2B$	4,43	[8]
	Pipe	ДМФА	$NiL_2 \cdot 2B$	2,47	[8]
HSeSeБА	Pipe	Бензол	$NiL_2 \cdot 2B$	6,64	[8]
	Pipe	Хлороформ	$NiL_2 \cdot 2B$	3,15	[8]

ную уменьшает устойчивость комплекса из-за стерического затруднения [972].

β -Дикетонаты $Ni(II)$ с органическими основаниями образуют аддукты. Исследовано влияние природы β -дикетона и основания на возможность образования и свойства аддуктов [11, 293, 490, 494, 535, 646, 660, 673, 698].

Реакция ацетилацетоната $Ni(II)$ с пиридином в бензольном растворе протекает в две стадии [494]:



Аналогично протекают реакции для замещенных в положении 3 алкилпроизводных ацетилацетоната $Ni(II)$ в толуоле [293, 496]. Отмечено уменьшение способности к аддуктообразованию при увеличении прочности связей в исходных хелатах [11]. Данные ИК-спектроскопического анализа $Ni(AA)_2 \cdot 2Py$ [761] свидетельствуют о координации молекул амина металлом. Аддукты $NiL_2 \cdot 2B$ (B – бутиламин и бензиламин) парамагнитны и обладают *транс*-октаэдрической конфигурацией [493, 555], а аддукты с *Pip* и *Dir* в твердом виде имеют предположительно *цис*-октаэдрическую конфигурацию. Попытки выделить аддукты с фосфорсодержащими добавками (ТБФ, ТОФО, ТФФО) для $Ni(AA)_2$ не увенчались успехом [179], а для $Ni(TTA)_2$ такие аддукты получены [673].

Константы образования аддуктов β -дикетонатов $Ni(II)$ с аминами приведены в табл. 59.

Тιο- β -дикетонаты $Ni(II)$ менее исследованы. На основании УФ- и ИК-спектроскопических исследований сделано заключение, что для комплексных соединений $Ni(II)$ с тιο- β -дикетонами наблюдается увеличение прочности хелатного цикла [329, 353, 759, 898] и уменьшение тенденции к аддуктообразованию [96, 97].

Монотιο- β -дикетонаты $Ni(II)$ [353, 393, 395, 574–577, 591, 974, 987] диамагнитны, имеют структуру плоского квадрата с к.ч. никеля, равным 4.

Дитиоацетилацетонат $Ni(SSAA)_2$ также имеет конфигурацию плоского квадрата [899].

Аддукты монодио- β -дикетонатов $Ni(II)$ с гетероциклическими основаниями имеют октаэдрическую конфигурацию; комплексы парамагнитны [394, 574, 577, 660, 900].

Синтезированы комплексы $Ni(SeSeAA)_2$ и $Ni(SeSeBA)_2$ и изучено комплексообразование их с *Pipe* в бензоле, диметилформамиде и хлороформе [8], в результате которого получены аддукты состава $NiL_2 \cdot nB$ ($n = 1, 2$). Рассчитаны константы устойчивости этих аддуктов (табл. 59). Во всех системах диселенопроизводные более устойчивы, чем соответствующие серасодержащие комплексы.

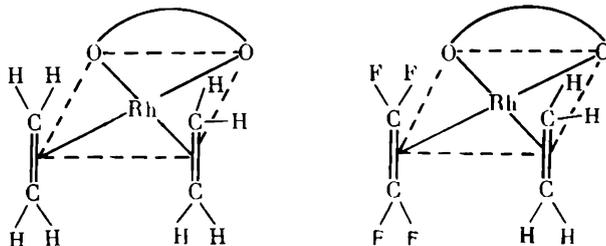
Рутений. Известны β -дикетонаты $Ru(IV)$, $Ru(III)$, $Ru(II)$.

Ионы $Ru(IV)$ и $Ru(III)$ с β -дикетонами и тио- β -дикетонами образуют координационно насыщенные соединения состава RuL_4 и RuL_3 [615, 988, 1024]. На основании изучения магнитных свойств комплексов RuL_3 ($L = AA^-, BA^-, ДБМ^-$) установлено, что эти комплексы низкоспиновые [541]. Красные кристаллы $Ru(AA)_3$ нерастворимы в воде, но растворимы в бензоле [1021], получают при нагревании $RuCl_3$ с ацетилацетоном в присутствии K_2CO_3 в течение 24 ч. Экстракция $Ru(AA)_3$ хлороформом используется для экстракционно-фотометрического определения $Ru(III)$ [368].

Для $Ru(II)$ известны β -дикетонатотрифенилфосфиновые комплексы $RuXLCO(PPh_3)_2$ ($X = H, Cl$; $L = AA^-, BA^-, ДБМ^-$) [762]. В ИК-спектрах этих соединений есть полосы, относящиеся к валентным колебаниям координированного β -дикетона (1600 и 1530 см^{-1}). Все комплексы диамагнитны и имеют октаэдрическую конфигурацию.

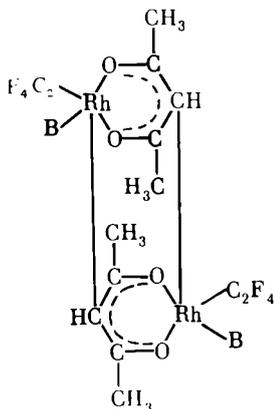
Родий. Известны β -дикетонаты $Rh(III)$ и $Rh(I)$. Для $Rh(III)$ характерно образование с β -дикетонами и тио- β -дикетонами координационно насыщенных соединений RhL_3 [592, 987, 1024]. Методом лигандного обмена получены комплексы $Rh(III)$ с НДБМ и *n,n'*-динитродибензоилметаном [1023]. Родий(III) с НСДБМ реагирует быстрее, чем с НДБМ [987].

Для $Rh(I)$ характерны смешанные β -дикетонаты. Известны этиленовые и фторэтиленовые комплексы родия(I) с НАА — $Rh(AA)(C_2H_4)_2$ и $Rh(AA)(C_2F_4)$ [430, 431, 781]:



По данным спектров ПМР и ИК-спектров, ацетилацетон связан с $Rh(I)$ через два атома кислорода. Этилен может замещаться на основания Льюиса. Получены мономерные соединения $Rh(AA)(C_2F_4) \cdot 2B$ ($B = Py, P Bu_3, P Ph_3, Me_2SO$ [781]), а с алленом — комплекс $Rh(AA)(C_3H_4)_2 Py$ [599].

Получены также димеры $[\text{Rh}(\text{AA})(\text{C}_2\text{F}_4)\text{V}]_2$ [781], где ацетилацетон является тридентатным лигандом:



($\text{V} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}, \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}, n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CN}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CN}$).

Синтезированы два типа плоско-квадратных изоцианидных комплексов $\text{Rh}(\text{I})$: $\text{Rh}(\text{AA})(\text{RNC})_2$ и $\text{Rh}(\text{AA})(\text{RNC})(\text{PPh}_3)$ ($\text{R} = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$). С тетрацианэтиленом (V) они дают аддукты (1:1) состава $\text{Rh}(\text{AA})(\text{RNC})_2\text{V}$ и $\text{Rh}(\text{AA})(\text{RNC})(\text{PPh}_3)\cdot\text{V}$, которым приписана конфигурация тригональной бипирамиды [629].

Палладий. Для $\text{Pd}(\text{II})$ характерно образование β -дикетонатов состава PdL_2 . Структурными исследованиями доказано плоское строение $\text{Pd}(\text{AA})_2$ [282], $\text{Pd}(\text{ДБМ})_2$ [283] и $\text{Pd}(\text{СДБМ})_2$ [284]. Получены комплексы с тио- β -дикетонами [353, 576, 577, 591, 899, 900, 974, 987]. Комплексы $\text{Pd}(\text{БА})_2$ и $\text{Pd}(\text{СДБМ})_2$ с несимметричными лигандами имеют *цис*-конфигурацию. Для комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ квадрат является типичной конфигурацией, но иногда образуются более слабые связи с молекулами растворителя, дополняющие конфигурацию до октаэдра [393]. Комплексы $\text{Pd}(\text{II})$ менее устойчивы, чем аналогичные комплексы $\text{Pt}(\text{II})$. Ацетилацетонаты $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ изоморфны [581].

Существуют комплексы $\text{Pd}(\text{II})$ с ацетилацетоном PdClL , в которых (на основании данных ИК-спектров и спектров ПМР) атом $\text{Pd}(\text{II})$ связан с концевым атомом углерода ($\text{L} = \text{CH}_2\text{C}(\text{OH})=\text{CHCOCH}_3$) [627]. При взаимодействии PdClL с основаниями получены аддукты $\text{PdClL}\cdot\text{V}$ ($\text{V} = \text{PPh}_3$, AsPh_3 , $\frac{1}{2}\text{Dipy}$). Определена структура комплекса $\text{Pd}(\text{II})$ с СДБМ- и π -аллильными лигандами [681].

При растворении PdL_2 в аминах получают кристаллические комплексы $[\text{PdL}\cdot 2\text{V}]\text{L}$ ($\text{V} = \text{Me}_2\text{NH}, \text{Et}_2\text{NH}, \text{Pipe}$; $\text{L} = \text{AA}^-, \text{ГФА}^-, \text{ТТА}^-$), в которых, как показали ИК-спектры и спектры ЯМР ^1H и ^{19}F , один лиганд находится во внутренней сфере комплексов, а другой — во внешней [702, 769]. Палладий(II) с НТФА и изобутиламином образует комплекс $\text{PdL}_2\cdot 4\text{V}$ ($\text{L} = \text{монодентатный ТФА}^-$) [862].

β -Дикетонаты PdL_2 экстрагируются органическими растворителями. При экстракции $\text{Pd}(\text{II})$ теноилтрифторацетоном при $\text{pH} > 2$ в органическую

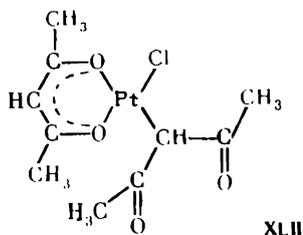
фазу переходит $\text{Pd}(\text{TТА})_2$, а при $\text{pH} < 2$ экстрагируется комплекс $\text{Pd}(\text{ClO}_4)(\text{TТА})(\text{HTТА})$ [906]. Теноилтрифторацетон используется для экстракционно-фотометрического определения $\text{Pd}(\text{II})$ [452].

Осмий. Комплексы $\text{Os}(\text{IV})$ и $\text{Os}(\text{III})$ с β -дикетонами и монодио- β -дикетонами являются координационно насыщенными: OsL_4 и OsL_3 [988].

При взаимодействии $\text{K}_2[\text{OsX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) с ацетилацетоном получены комплексы $[\text{KOsX}_4(\text{AA})]$ [851], водные растворы которых окрашены в красно-фиолетовый, красно-коричневый и сине-зеленый цвета соответственно.

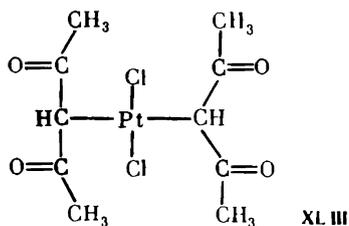
Иридий. Для $\text{Ir}(\text{III})$ характерно образование комплексов IrL_3 , а также полимерных комплексов типа $\text{K}_2\text{Ir}_2(\text{AA})_7\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [528], в которых, по данным ИК-спектроскопических исследований, обнаружены связи $\text{Ir}(\text{III})$ с кислородом и углеродом ацетилацетона.

Платина. Известны β -дикетонаты $\text{Pt}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{IV})$. Типичной конфигурацией для комплексов PtL_2 является плоский квадрат; лиганд с платиной может быть связан как через кислород, так и через углерод метиленовой группы. Впервые такие комплексы были получены в 1901 г. Вернером [1016], но только в 1960-х годах была установлена их структура [504, 530, 941]. Например в соединении $\text{K}[\text{PtCl}(\text{AA})_2]$, кроме хелатного ацетилацетонатного лиганда, который связан с атомом $\text{Pt}(\text{II})$ двумя атомами кислорода, содержится монодентатный лиганд НАА, связанный с Pt через атом углерода метиленовой группы (XLII) [951]:



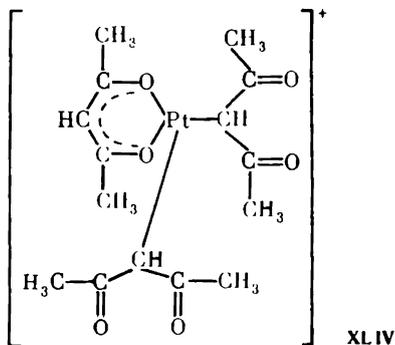
Аналогичные соединения получены для платины с НТФА и НБА [530].

Комплекс $[\text{PtCl}_2(\text{AA})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (XLIII) содержит два монодентатных лиганда НАА, связанных с $\text{Pt}(\text{II})$ через углерод метиленовой группы

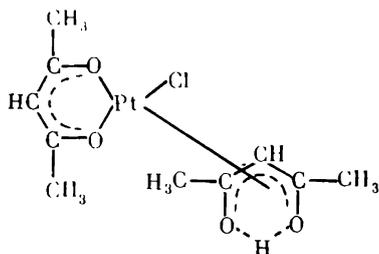


Структура этих соединений плоская [504].

Получен комплекс $\text{Pt}(\text{AA})_3^+$ (XLIV) [671], а также комплексы $\text{M}[\text{Pt}(\text{AA})_2\text{Cl}]_2$ и $\text{M}[\text{Pt}(\text{AA})_3]_2$, где $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$ [672].



Известны комплексы Pt (II) с β -дикетонами, в которых осуществляется π -связь [310, 335, 531, 532]:



Комплексы PtL_2 могут взаимодействовать с основаниями Льюиса. При взаимодействии $Pt(AA)_2$ с триэтилфосфином в эфире и перекристаллизации из CH_2Cl_2 получен сначала комплекс $PtL_2(PEt_3)_2$, в котором обе молекулы НАА бидентатные, затем происходит разрыв связи $Pt-O$ и этот комплекс превращается в $PtL_2(PEt_3)_2$, где, по данным спектра ПМР, атом Pt(II) координирован с енольными атомами кислорода двух монодентатных молекул ацетилацетона и с атомами фосфора триэтилфосфинового лиганда [606].

При взаимодействии $Pt(ГФА)_2$ с пиридином получен комплекс $Pt(Py)_4(ГФА)_2$. На основании ИК-спектра и спектров ЯМР 1H и ^{19}F сделан вывод, что оба лиганда (НГФА) в комплексе являются внешнесферными [770].

Платина(II) с НСДБМ реагирует быстро с образованием комплекса $Pt(СДБМ)_2$, где координация Pt(II) осуществляется через два атома кислорода [987]. Получены аддукты $PtL_2 \cdot B$ ($B - Phen, Dipy$) и $PtL_2 \cdot 2B$ ($B - PPh_3$) [577]. С дитиоацетилацетоном Pt(II) дает комплекс $Pt(SSAA)_2$ [899].

Для Pt(IV) характерны устойчивые и кинетически инертные комплексы октаэдрической структуры. Для достижения октаэдрической конфигурации Pt(IV) образует различные новые связи: например, ацетилацетонат триметилплатины в недонорных растворителях является димером $[(CH_3)_3Pt(AA)]_2$, в котором ацетилацетон выступает как тридентатный лиганд [561]. Соединения Pt(IV) хорошо растворяются в органических растворителях. Экстракция Pt(IV) из 5–9 М HCl теноилтрифторацетоном в смеси бутанол–ацетофенон использована для спектрофотометрического определения Pt(IV) [452].

ПРИМЕНЕНИЕ β -ДИКЕТОНОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

β -Дикетоны используют для определения целого ряда элементов. Как известно, реакционной является енольная форма β -дикетонов. Ион металл-комплексобразователя, координируя кислород карбонильных групп β -дикетона, образует шестичленный цикл с отщеплением одного протона, что влияет на кислотность раствора. Поэтому одним из факторов, влияющих на полноту образования β -дикетонатов, а следовательно, и селективность методов определения элементов является значение pH водной фазы, особенно при использовании экстракционных спектрофотометрических и люминесцентных методов. На избирательность определения ионов металла большое влияние оказывают также природа радикала β -дикетона. Так, например, теноилтрифторацетон (НТТА) благодаря наличию в радикале сильно отрицательной тиофеновой группировки является более сильной кислотой по сравнению с другими β -дикетонами, что способствует образованию хелатов в более кислой среде и разделению металлов, различающихся по своим свойствам.

β -Дикетоны не отличаются большой избирательностью при определении металлов при их совместном присутствии, но благодаря применению маскирующих агентов (например, оксикислот), изменению значения pH, выбору β -дикетона с различными радикалами, подбору органического растворителя, природа которого влияет на кето-енольное равновесие, а также на полноту экстракции хелата, β -дикетоны становятся избирательными реагентами для определения ряда металлов. Следует отметить, что образование аддуктов β -дикетонатов, характерных для некоторых металлов, например Cu(II), Co(II), Fe(II), положительно сказывается на повышении избирательности β -дикетонов при анализе смеси элементов. Образование хелатов указанного типа является перспективным для разделения ряда элементов, особенно группы РЗЭ и актиноидов.

В работе [51] показано влияние строения радикалов β -дикетонов на большую ковалентность связи Eu(III)–фторированные β -дикетоны, чем Eu(III) и β -дикетоны с алкильными и арильными заместителями, что необходимо учитывать при выборе метода определения элементов, особенно РЗЭ. Широкое применение нашли разнолигандные комплексы соединений, особенно при определении отдельных РЗЭ.

В настоящей главе изложены в основном физико-химические методы определения элементов в виде β -дикетонатов. Гравиметрические и титриметрические методы имеют ограниченное применение. С 1950-х годов стали появляться публикации о спектрофотометрических методах определения отдельных элементов, ионы которых обладают собственным поглощением. Растворы этих комплексов имеют одну полосу поглощения в видимой области и более интенсивную в УФ-области электромагнитного спектра. Наблюдается bathochromное смещение полосы β -дикетоната

по отношению к поглощению реагента (β -дикетона). Все β -дикетоны поглощают излучение в УФ-области спектра, в которой наблюдается также более интенсивная полоса β -дикетонатов. Поэтому в экстракционно-спектрофотометрических методах избыток β -дикетона стали удалять из экстракта в водную фазу промыванием органической фазы водным раствором, имеющим щелочную реакцию (рН 9–11). Этот прием значительно повышает чувствительность метода определения элементов.

Позднее стали применять более чувствительные люминесцентные методы. В середине 1960-х годов появились работы об использовании тио- β -дикетонов [353]. Тио- β -дикетоны являются более сильными кислотами по сравнению с β -дикетонами, имеющими группировки $-\text{C}(\text{S})-\text{C}(\text{S})-$, что



позволяет проводить определение в более кислой среде.

За последние 10–15 лет широкое применение для определения и разделения элементов нашли хроматографические методы, особенно методы газожидкостной хроматографии, отличающиеся большой селективностью, при использовании главным образом фторированных, а также тио- β -дикетонов. Следует отметить, что и в других видах хроматографии – тонкослойной, бумажной и особенно экстракционной – начинают все шире использовать β -дикетоны.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ И ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Определение бериллия. Гравиметрические методы используются главным образом для определения бериллия. Авторы работ [163, 166] предложили для этой цели 5,5-диметилгександион-2,4 и 3-*n*-пропилпентандион-2,4.

К насыщенному водному раствору 5,5-диметилгександиона-2,4 (из расчета 10–15 мл его раствора на 1 мг Ве) прибавляют пиридин до рН 5,5–6,0 и небольшой избыток его (0,2–0,3 мл). Затем вводят анализируемый раствор бериллия, предварительно разбавленный до концентрации 0,2–1,0 мг Ве(II) в 100 мл раствора. Через 1–1,5 ч осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают 4–5 раз водой и высушивают до постоянного веса при 50–55°С. Отмечается, что избыток пиридина не влияет на полноту осаждения β -дикетоната бериллия, но увеличивает время коагуляции осадка.

При осаждении бериллия 3-*n*-пропилпентандионом-2,4 берут 3–4 мл его насыщенного раствора на 1 мг Ве(II) при рН 7,0–8,0. Для создания рН используют аммиак.

Оба метода не отличаются большой селективностью, но находят широкое применение для определения Ве(II) в рудах и продуктах их переработки [164].

При сравнении ряда методов определения бериллия авторы работы [165] отдают предпочтение гравиметрическому методу с использованием рассмотренных выше реагентов.

Определение палладия. Для гравиметрического определения Pd(II) рекомендован 2-фурилтрифторацетон [700, 707]. Результаты по точности сравнимы с результатами определения Pd диметилглиоксимом.

Определение кобальта. Имеется упоминание, что НТА пригоден для гравиметрического определения Co(II) [688], но практического применения метод не получил. Позднее авторы работ [968, 969, 977], рассматривая условия экстракционно-спектрофотометрического определения кобаль-

та с НСДБМ, нашли возможным использовать НСДБМ ввиду большой устойчивости образующегося комплекса для гравиметрического определения кобальта. Комплекс $\text{Co}(\text{СДБМ})_2$ получают при действии $1 \cdot 10^{-3}$ М реагента при рН 6,0–6,5. Детального описания условий определения нет, но сказано, что гравиметрическим методом можно определить 2–12 мкг кобальта.

Титриметрические методы нашли применение в основном для определения бериллия. Моисеева и Кузнецова [163] предложили использовать и для титриметрического определения бериллия 5,5-диметилгександион-2,4. Методика определения цинка приведена в работе [421].

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ, ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ

Наибольшее применение для определения элементов с помощью β -дикетонов нашли экстракционно-спектрофотометрические и люминесцентные методы. Экстракционно-спектрофотометрические методы с использованием β -дикетонов имеют предел обнаружения элементов 0,01–1,0 мкг/мл люминесцентные – 0,001–0,01 мкг/мл. В последние годы появились работы, в которых для экстракционно-спектрофотометрического определения элементов рекомендуют использовать тио- β -дикетоны. Предел обнаружения близок к люминесцентным методам.

При использовании экстракционно-спектрофотометрического метода рекомендуют удалять избыток β -дикетона из органической фазы, промывая ее раствором щелочи и исключая таким образом влияние избытка β -дикетонов, имеющих собственное поглощение в этой области спектра. Измерение оптической плотности экстракта производят в УФ-области спектра, используя при этом более интенсивные полосы поглощения комплексов [301, 449].

ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ

В этой группе элементов β -дикетоны нашли применение для определения меди, серебра и золота.

Медь

Для определения меди известен ряд методов с применением β -дикетонов. В работе [347, 707] сообщается, что соединение фурилтрифторацетоната меди (II) экстрагируется МИБК из водного раствора (рН 7); поглощение измеряют при 660 нм. Минимально определяемое количество – 0,05 мкг/мл $\text{Cu}(\text{II})$. Для определения меди [638, 970] применяют 0,15 М раствор НТТА в бензоле, экстракцию проводят в интервале рН 3–6 ($\lambda_{\text{макс}} = 430$ нм, $\epsilon = 218,3$); линейность градуировочного графика соблюдается в интервале 16–180 мкг/мл $\text{Cu}(\text{II})$. В последующих работах для повышения чувствительности определения избыток реагента удаляли из органической фазы.

К раствору, содержащему не более 40 мкг меди, добавляют 5 мл 4%-ного раствора фторида калия для маскирования мешающих металлов, буферный раствор (рН 5,4), 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора НТТА в хлороформе. Из органической фазы 0,005 М раствором NaOH удаляют избыток реагента и измеряют поглощение при 344 нм ($\epsilon = 4,9 \cdot 10^4$), минимально определяемое количество – 0,06 мкг/мл меди [301].

Для определения Cu(II) в морских и грунтовых водах [462, 976] используют предварительную экстракцию $\text{Cu}(\text{STTA})_2$ при рН водной фазы, равном 3,5–3,7. Избыток реагента из органической фазы удаляют промыванием боратым буферным раствором (рН 11,5). Минимально определяемое количество – 0,1 мкг/мл Cu(II); $\epsilon = 4,3 \cdot 10^4$.

В работе [533] медь определяют с помощью $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора того же реагента (НСТТА); экстракцию комплекса проводят при рН 11,5; избыток реагента удаляют, промывая экстракт буферным раствором (рН 8–9). Минимально определяемое количество – 0,1 мкг/мл Cu; $\epsilon = 4,3 \cdot 10^4$.

Для экстракции Cu(II) при рН 3,5–9,5 предлагается [748, 756] использовать $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор НСБА в бензоле. Поглощение экстракта измеряют при 410 нм. Рекомендован метод экстракционного выделения меди раствором НСДМ в МИБК при рН 11–12; $\epsilon_{410} = 2,3 \cdot 10^4$; избыток реагента из экстракта удаляют 0,1 М NaOH [984].

В ряде методов при экстракции в качестве синергентов используются амины, что позволяет определять Cu в присутствии Ni, а также определять Cu в объектах, содержащих Co(II) и Fe(II). Роль синергента при экстракции показана на примере образования аддукта $\text{Cu}(\text{TТА})_2 \cdot \text{ТФФ}$ [696]. В работе [299] предлагается проводить определение меди $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором НТТА в циклогексане при рН 5,5. Экстракт промывают раствором NaOH, содержащем 1%-ный раствор Py.

Исследовано аддуктообразование Cu и Ni с рядом β -дикетонов и синергентов (β -пиколин, α , α -дипиридил, диметилформаимид) с использованием в качестве растворителей бензола и хлороформа [299, 517]; $\lambda_{\text{max}} = 660$ и 590 нм для аддуктов меди и никеля соответственно. Изучены системы, содержащие Cu, Ni, Co и НБТА [813]. Синергентом служил либо изоамиловый спирт, который одновременно являлся и растворителем, либо пиридин (органический растворитель – МИБК). Ниже приведены условия образования и измерения поглощения аддуктов:

Элемент	λ_{max} , нм	рН
Cu	375	3,0
Ni	380	6,2
Co	380	6,0

Линейность градуировочного графика для Cu, Ni и Co соблюдается в интервале 0,5–4 мкг/мл. Определению меди не мешает присутствие (по 10 мг) следующих элементов: Cd(II), Pb(II), Sr(II), Zn(II), Ag(I) и Th(IV), мешает Fe(III). Определению никеля не мешают (по 10 мг) Cd(II), Pb(II), Sr(II), Zn(II) и Ag(I), мешают Fe(III), Cu(II) и Co(II). Определению кобальта не мешают Cd(II), Zn(II), Ag(I), мешают Cu(II), Ni(II), Fe(III).

Предложен [586] метод раздельного определения Cu(II) и Fe(II) при их совместном присутствии с применением НСТТА; комплексы выделяются в виде аддуктов с пиридином при рН 5–6 и экстрагируются циклогексаном:

Комплекс	λ_{\max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	pH
CuL_2	330	4,65	2
CuL_2Py	386	6,85	5–6
FeL_2	364	17,9	5–6
FeL_2Py	810	0,559	5–6

Экстракция аддуктов меди и железа проходит количественно в течение 1 мин; линейность градуировочного графика соблюдается в интервале 0–12 мкг/мл меди и 0–100 мкг железа. Для определения микрограммовых количеств Cu успешно применяют НСДМ [884] и НТТА [507]

Серебро

Представляет интерес чувствительный метод определения иона серебра раствором НТТА [448]. При действии раствора НТТА в четыреххлористом углероде в присутствии пиридина при pH водной фазы 6,8 образуется комплекс ($\lambda_{\max} = 420$ нм, $\epsilon = 5,8 \cdot 10^3$). Предел обнаружения – 0,25 мкг/мл серебра. Предложен метод с использованием раствора НСТТА в четыреххлористом углероде, также позволяющий определять 0,25 мкг/мл серебра.

Исследовано комплексообразование серебра с раствором НСТТА в ксилоле в присутствии 1,10-фенантролина при pH 4,3–6,0 [447, 460]. В этом случае избыток реагента удаляют промыванием органической фазы боратым буферным раствором (pH 11,5) и измеряют поглощение экстракта при 360 нм (раствором сравнения является холостой опыт). Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентрации от 0,2 до 4,5 мкг/мл ($\epsilon = 1,62 \cdot 10^4$, коэффициент вариации 1,2%). Селективность метода увеличивается при добавлении раствора ЭДТА. В работе [915] для определения Ag также используют НСТТА, но без добавок аминов (оптическую плотность экстракта измеряют при 400 нм), образующийся комплекс AgSTTA экстрагируют смесью CCl_4 –бутанол при pH 0,5–1,0 ($\epsilon = 3,5 \cdot 10^3$). Метод менее чувствителен, чем предыдущий. Описано также определение Ag с использованием НСДМ [751, 975], однако этот метод особых преимуществ не имеет. В работе [226] приведена устойчивость хелатов Ag (I) в водно-диоксановой среде.

Золото

Для определения золота и его отделения от других элементов β -дикетоны нашли ограниченное применение.

Конкретные сведения об использовании β -дикетонов для определения Au даны в работах [448, 816, 817]. При взаимодействии с НТТА золото образует растворы комплексного соединения оранжево-красного цвета, экстракцию которого проводят при добавлении больших количеств хлорида лития.

Смешивают аликвотную часть испытуемого раствора (1 мл) с 10 мл фталатного буферного раствора (pH 4) и 10 г хлорида лития, разбавляют водой до объема 25 мл, переносят в делительную воронку и перемешивают в течение 10 мин с 10 мл 0,015 М раствора НТТА в ксилоле. Фазы после расслаивания разделяют и проводят измерение оптической плотности экстракта при 440 нм относительно раствора реагента.

Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций 1,9–10,0 мкг/мл золота. Окраска органического экстракта устойчива в течение 12 ч. Метод позволяет проводить определение золота при наличии (в 10-кратном избытке) элементов платиновой группы Pd (II), Pt (II), Ru (III). В тех же количествах не мешают определению золота Li (I), Co (II), Zn (II), Pb (II), Ni (II), малонаты, ацетаты, тартраты, сульфиды, бромиды, аскорбаты и сульфаты.

В более поздних работах [707, 965, 975] даны сведения по определению золота с использованием НТТА, НСДБМ, НФТА. При экстракции раствором НТТА (рН 2) интервал определяемых концентраций Au – 1,5–55 мкг/мл. Свинец (II), цинк (II) и хром (III) маскируют ЭДТА; сурьму (III) – малоновой кислотой; родий (III), иридий (III), железо (III) – лимонной; Ni (II), Co (II), Pd (II), Os (III), Hg (II), Cd (II) и Mn (II) мешают определению. При использовании НСДМ экстракцию комплекса проводят из аммиачного раствора (рН 10). Избыток реагента реэкстрагируют из органической фазы едким натром и проводят измерение поглощения при 350 нм. Метод более селективен, хотя группа благородных металлов, Cu (II) и Hg (II) мешают.

ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ

Для элементов II группы большинство методов выделения и определения в виде β -дикетонатов относится к Be, для Mg (II), Zn (II), Cd (II) и Hg (II) их число незначительно. Для этих элементов (кроме Mg) более разработаны газохроматографические методы их разделения и определения.

Бериллий

Для экстракционного выделения и определения Be (II) используют НАА с последующим определением его в виде BeO или измерением поглощения экстракта в различных областях спектра в зависимости от количества β -дикетона в экстракте [98, 291, 938]. Методы определения Be (II) в виде Be (AA)₂ отличаются значениями рН и маскирующими средствами для устранения мешающих элементов.

Авторы работы [886] рекомендуют экстрагировать комплекс Be (II) 5%-ным раствором НАА при рН 6–7, добавляя предварительно в водную фазу комплексон III. Комплекс Be (AA)₂ экстрагируют хлороформом трижды порциями по 10 мл. Удаляют из экстракта избыток реагента 0,1M NaOH, повторяя операцию дважды, и фотометрируют его при 295 нм ($\epsilon = 3,25 \cdot 10^4$). Минимально определяемое количество – 2 мкг/мл бериллия.

В работах [290, 295] Be (AA)₂ экстрагируют раствором НАА в хлороформе при рН 5,5–6,0, удаляют избыток реагента из экстракта, измеряют поглощение при 295 нм ($\epsilon = 3 \cdot 10^4$). Метод позволяет определять 0,2 мкг бериллия.

Сообщается [143, 924] о количественной экстракции Be (AA)₂ в интервале рН 3,5–8,0. Если использовать раствор НАА без разбавителя, то экстракцию комплекса можно проводить при рН ~ 1,0.

При определении Be (II) в алюминиевых сплавах [796] органическую фазу выпаривают досуха и затем обрабатывают HClO₄ для разложения ор-

ганического вещества. Сухой остаток растворяют в HCl, создают условия, описанные выше, затем проводят повторную экстракцию для определения бериллия. В несколько отличных условиях рекомендуют определять Be (II) в присутствии алюминия [10].

Экстракцию комплекса Be(AA)₂ проводят из объема 10 мл, добавляя по 5 мл 0,05 М раствора комплексона III и 15%-ного водного раствора НАА при pH 9. При трехкратной экстракции CCl₄ порциями по 7 мл происходит количественное извлечение Be. После реэкстракции бериллия конц. HCl из органической фазы, доводят объем водной фазы до 15 мл, бериллий осаждают раствором аммиака и определяют гравиметрически (весовая форма – BeO).

Эти же авторы предложили [9] метод отделения Be(II) от Fe(III). Экстракцию Be(AA)₂ проводят в присутствии комплексона III раствором НАА в CCl₄, повторяя эту операцию дважды. Be(II) реэкстрагируют 15 мл конц. HCl и определяют в водной фазе гравиметрическим методом (весовая форма – BeO).

Магний

Для определения магния к 1–2 мл его водного раствора добавляют 0,5 мл 0,4%-ного раствора родамина С, 0,1 мл 1,4М NH₄OH, 0,2 мл 2%-ного этанольного раствора НТТА и разбавляют водой до объема 5 мл. Добавляют 5 мл бензола, экстрагируют образующийся ионный ассоциат и измеряют поглощение экстракта при 540 нм. Минимально определяемое количество – 0,02 мкг/мл Mg. Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций 1–25 мкг Mg в 5 мл раствора [210].

Цинк

Имеются главным образом сведения о количественной экстракции β-дикетонатов цинка 0,1М раствором НБА в бензоле при pH 7–9, 0,1 М раствором НДБМ в бензоле при pH 8–11 [253, 463], а также 0,1 М НТТА в метилизобутилкетоне при pH 5 [868]. Предложен экстракционно-спектрофотометрический метод определения цинка [908, 913]. Экстракцию проводят при pH 7,0–7,5 1 · 10⁻³ М раствором НСТТА в четыреххлористом углероде. Органическую фазу фотометрируют при 450 нм. Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций 0,4–40 мкг/мл цинка. Метод применен для определения Zn(II) в сплавах [471]. Мешающие определению элементы Ag(I), Cd(II), Sn(II), Cu(II) и Au(III) маскируют цианидом натрия, Zr(IV), Ge(IV), Al(III) – лимонной кислотой, Sb(III) – щавелевой кислотой. Предварительно экстрагируют Fe(III) и Cr(III) оксидом мезитила и удаляют олово в виде метаоловянной кислоты при растворении образца в HNO₃ и выпаривании раствора.

В работе [976] для экстракции цинка используют также 1 · 10⁻³ М раствор НСДМ. Экстрагируют Zn(II) при pH 6–8 или из более щелочного раствора, в последнем случае (pH 12,6) получают лучшие результаты, так как при этом большее число элементов не мешает или может быть замаскировано диэтаноламиндитиокарбаматом. Кадмий не мешает при 200-кратном избытке, медь и ртуть (II) – при 50-кратном. Фотометрируют органическую фазу при 410 нм.

Кадмий

Большее число работ относится к исследованию условий количественного выделения кадмия 0,1 М бензольным раствором НБА или НБА в хлороформе (рН 9,5–11,0), 0,1 М бензольным раствором НДБМ (рН 9–11) [923] и 0,1 М бензольным раствором НТТА (рН 6,7) [861]. Имеются краткие сведения по спектрофотометрическому определению кадмия раствором НТТА в четыреххлористом углероде при рН 6,5–7,5 ($\lambda_{\max} = 480\text{ нм}$) [908]. Предложен спектрофотометрический метод определения кадмия с применением НСТТА и 1,10-фенантролина. Образующееся комплексное соединение экстрагируют при рН 5,6–10,0 ксилолом. Измеряют поглощение органической фазы при $\lambda = 370\text{ нм}$ ($\epsilon = 3,4 \cdot 10^4$). Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций 0,1–3,5 мкг/мл Cd. Мешают определению Hg(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Mn(II), S^{2-} [459, 446]. Известен метод разделения Zn и Cd растворами НСТТА и Ру [298].

Ртуть

Для определения ртути имеется небольшое количество методов с использованием тио- β -дикетонатов. Практическую ценность имеет метод, в котором ртуть(II) экстрагируют $1 \cdot 10^{-3}\text{ М}$ раствором НСТТА из сильнокислого раствора, реэкстрагируют избыток реагента при рН 10–12, измеряют поглощение экстракта при 370 нм [975, 983]. Мешают определению Ag(I), Pb(II), Sn(II) и Pd(II), а также Cl^- и SCN^- . Метод применим для определения ртути в сточных водах. Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций ртути 9,5–140 мкг/мл. При экстракционном выделении комплекса рН 2,0–3,2 измерение поглощения экстракта производят при 480 нм относительно холостого опыта.

Тиодибензоилметан также применяют для экстракции комплексного соединения ртути в среде от 6 М HNO_3 до 6 М КОН. Определение ртути проводят, измеряя поглощение излучения при 360 нм ($\epsilon = 20,6 \cdot 10^3$). Минимально определяемое количество – 0,10–100 мг ртути. Мешающие определению серебро и свинец маскируют ЭДТА и тиосульфатом; медь мешает в 10-кратном количестве. Этот же реагент ($1 \cdot 10^{-3}\text{ М}$ в бензоле) рекомендован для определения Hg(II) в сточных водах. Экстракцию образующегося комплекса проводят из водной фазы при рН 2,0–9,0. Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций Hg(II) 0,6–12,1 мкг/мл. Избыток реагента из экстракта удаляют промыванием боратным буферным раствором [757].

ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ

Для элементов третьей группы наибольшее число методов относится к определению лантаноидов, актиноидов и урана.

Для определения индия и таллия известно лишь несколько методов определения.

При определении церия используют сравнительно легкую окисляемость Ce(III) до Ce(IV) и отличие в условиях экстракции, что и позволяет определять этот элемент в присутствии других РЗЭ. Церий(IV) экстрагируют 0,15 М раствором НТТА в бензоле; λ_{max} 450 нм [641]. Минимально определяемое количество — 1 мкг/мл Ce(IV) [774].

Предложен метод [34] определения Ce(IV) в присутствии Mn, Fe и U(VI) с использованием раствора НТПФБ. Комплексное соединение Ce(IV) экстрагируется хлороформом (рН 5,0–10); соотношение компонентов Ce : НТПФБ = 1 : 4; λ_{max} 410 нм. Минимально определяемое количество — 0,05 мг/мл Ce(IV).

В настоящей монографии рассматриваются условия и методы определения β -дикетонатов РЗЭ. Большое число работ выполнено Полуэктовым и сотр. [48, 107, 108, 210, 212, 262, 264, 265]. Работы этой группы развиваются в ряде направлений. Продолжаются поиски возможности определения индивидуальных или небольших групп РЗЭ с образованием разнолигандных комплексных соединений, использование водно-органических сред, применяя комплексоны различного строения для повышения селективности определения отдельных РЗЭ [76, 77]. Выявляются возможности люминесцентного определения отдельных элементов [215].

Найдены [216] условия определения ряда РЗЭ в виде β -дикетонатов, у которых сохраняются индивидуальные характерные полосы аква-ионов РЗЭ. При экстракции их раствором в бензоле установлено, что высота пиков отдельных полос поглощения растворов отдельных РЗЭ увеличивается по сравнению с таковыми у хлоридов этих же элементов в 1,1–4,0 раза для Pr(III), Sm(III), Dy(III), Tm(III) и Yb(III), а для Ho(III), Er(III) и Nd(III) — в 21,1, 9,9 и 8,0 раз соответственно. Эти исследования позволили авторам найти условия определения Pr(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) и Er(III) в смеси РЗЭ.

Предлагается [109] использовать для определения РЗЭ четырехлигандные комплексы $M(\text{TТА})_4$, которые легко присоединяют органическое основание [110].

Из органических оснований были исследованы: 1,10-фенантролин, 2,2-дипиридил, 2-аминопиридин [214]. Предложен флюориметрический метод определения Eu и Sm в виде смешанных комплексных соединений с НТТА и 1,10-фенантролином во взвесах осадков и экстрактах. Метод позволяет определять 0,005–1 мкг/мл Eu и 0,01–2 мкг/мл Sm [144].

Исследование комплексообразования редкоземельных элементов с ЭДТА, НАА, НБА [263, 919] и использование водно-ацетоновых растворов повысили чувствительность спектрофотометрического определения РЗЭ [113]. Применение разнолигандных комплексов $ML_4 \cdot \text{HB}$ ($\text{HL} - \text{НТТА}$, НДБМ , HB — основание) увеличило чувствительность определения элементов Sm(III) и Eu(III) в окислах других РЗЭ по сравнению с определением их в виде комплексов $M(\text{TТА})_3$ [145]. В ряде работ [106, 144, 211, 266] показана возможность применения более чувствительных люминесцентных методов определения РЗЭ. Установлено [111, 112], что образующиеся четырехлигандные комплексы Eu, Sm, Dy с НТТА и производными НФМБП-5 в смешанных средах ($M : \beta\text{-дикетон} : \text{HB} = 1 : 3 : 1$) при действии УФ-излучения дают "люминесцентное" свечение.

Тербий определяют по люминесценции водных растворов его разнолигандных комплексов с $1 \cdot 10^{-2}$ М ЭДТА и $1 \cdot 10^{-2}$ М НАА в ацетоне в присутствии других РЗЭ: для растворов РЗЭ с содержанием тербия до 1% (0,1–5 мкг/мл) и с содержанием Тб до 4–60% (5–10 мкг/мл) [217]. Исследованы комплексные соединения β -дикетонатов РЗЭ в смешанных средах и предложен спектрофотометрический метод определения отдельных РЗЭ с использованием водно-ацетоновых растворов (7% ацетона) их комплексных соединений с НДБМ. Чувствительность определения РЗЭ в смешанных средах значительно повышается: для Nd – на 38%, Eu и Tm – на 15 и 16%, Ho и Er – на 9 и 10% соответственно [113].

Предложен спектрофотометрический метод определения РЗЭ в хроматографических элюатах в процессе разделения этих элементов методом ионообменной хроматографии с аминополикарбонowymi комплексонами [260]. Нижний предел обнаружения – 0,6–1,5 мкг/мл для Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III); 5–7 мкг/мл для Sm(III) и Yb(III). Предложен также люминесцентный метод определения Eu и Tb в элюате, содержащем ЭДТА и ОЭЭДТА. Метод позволяет определять микрограммовые количества указанных элементов.

В работе [261] даны результаты определения РЗЭ непосредственно в элюатах после их хроматографирования. Увеличение числа отдельных полос поглощения наблюдается у Nd, Ho и Er в разнолигандных комплексах, содержащих β -дикетон и аминополикарбонoвую кислоту. Применение в качестве элюента смеси ОЭЭДТА и ЭДТА позволяет отделять Pr от Nd и разделять Ce и La.

Установлено на примере Er, что в области спектра 510–550 нм интенсивность полос поглощения разнолигандных комплексов зависит от природы β -дикетонoв и увеличивается в ряду: НДБМ > НБА > НАА. Несмотря на то что чувствительность методов выше для комплексов, содержащих НДБМ, в практических целях для определения РЗЭ применяется НАА, так как у него отсутствуют полосы поглощения в области спектра 350–400 нм, что позволяет использовать большое число полос при определении указанных элементов. Полуэктовым с сотр. [215, 263, 264] выполнен ряд работ по изучению систем РЗЭ – комплексон – β -дикетон.

В результате исследования β -дикетонoв (НТТА, НБА и НДБМ) как реагентов для определения отдельных РЗЭ люминесцентным методом установлено, что минимально определяемые количества при использовании НТТА: для Eu – 0,02 ppm, для Sm – 2 ppm. Измерение люминесценции проводилось при 350 нм.

В отдельных работах используются экстракционно-спектрофотометрические методы определения РЗЭ с применением синергентов [304, 548, 884]. Предложен метод определения Nd(III), Ho(III) и Er(III) экстракцией комплексов указанных элементов НТТА и ТОФО [959].

Известен метод определения Eu и Sm, основанный на измерении интенсивности флюоресценции образующихся хелатов [946].

К анализируемому солянокислoму раствору, содержащему Eu(III) в интервале концентраций 1,5–760 нг/мл или Sm(III) в количестве 15–1500 нг/мл, добавляют 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора НТТА и $5 \cdot 10^{-3}$ М ТОФО, содержащего 2%-ный раствор полиоксизтиленизоксифенола, вводят 2 мл ацетатного буферного раствора с pH 3,6 и устанавливают pH 3,5 (добавлением раствора HCl или NaOH). Флюоресценцию возбуждают излучением с $\lambda = 352$ нм для Eu и 372 нм для Sm. Измеряют флюоресценцию Eu(III) при 613 нм и Sm(III) при 651 нм [946].

Предложен метод [719] экстракционного выделения Eu(III) и Sm(III) 2-нафтоилтрифторацетоном в присутствии ТОФО с определением комплексов в органической фазе флуоресцентным методом. Экстракционное выделение аддуктов проводят из испытуемого раствора, содержащего 1–5 мкг Eu(III) и 1–50 мкг Sm(III). Сообщается [919] о возможности определения 0,02 мкг/мл Eu и 2 мкг/мл Sm с помощью НТПА добавлением (по 10 мл) растворов $1 \cdot 10^{-4}$ М или $1 \cdot 10^{-5}$ М НТПА в бензоле и $1 \cdot 10^{-2}$ М синергента (рН 5,5–6,5). Определяют органическую фазу и измеряют ее "свечение" при 565 нм для Sm(III) и при 615 нм для Eu(III). Минимально определяемое количество – 0,01 мкг Eu(III) и 0,1 мкг Sm(III).

Предложен также экстракционно-флюориметрический метод определения Eu(III) нафтоилтрифторацетоном (рН 4,5–5,6) в метилизобутилкетоне в присутствии ТОФО. Градуировочный график линейен в интервале 0,02–0,1 нг/мл Eu(III) [895]. Особой чувствительностью отличается метод определения Eu(III) при использовании возбуждения флуоресценции хелата Eu(STTA)₃ N₂-лазером. Предел обнаружения европия – 2 нг/мл с применением интерференционного светофильтра и регистрации флуоресценции при 614 нм [1029]. Предложен метод определения европия в твердых β-дикетонатах состава MLnEuL (M – ион пиперидиния; Ln = Yb, La, Gd или Tb, L – 1, 1, 1-трифтор-4-фенилбутан-2,4-дион). Измеряют флуоресценцию при 611 нм. Элементы Yb, La, Gd являются пригодными для состава матрицы, тогда как Ce(IV), Nd(III) и Sm(III) мешают определению европия. Предел обнаружения 1–10 мкг европия возможен при вхождении в матрицу иттербия. Метод применен также для определения следов европия в образцах Gd₂O₉ и Tb₄O₇ [356]. В работе [518] приводятся данные по исследованию свойств ряда β-дикетонатов РЗЭ.

Индий

Заслуживает внимания метод определения индия с помощью раствора HSTTA [907, 912].

Аликвотную часть анализируемого солянокислого раствора, содержащего 1–20 мкг/мл In, разбавляют водой, устанавливают рН 4,5–5,0 (добавлением 0,01 М растворов HCl и аммиака), доводят водой до объема 25 мл, переводят в делительную воронку, встряхивают ее содержимое с 10 мл 0,001 М раствора реагента в CCl₄ в течение 10 мин и измеряют оптическую плотность органической фазы при 480 нм относительно раствора реагента ($\epsilon = 6,7 \cdot 10^3$). Мешают определению Cd(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Pt(II), PO₄³⁻, C₂O₄²⁻ и ЭДТА. Чувствительность определения, по Сендзлу, составляет 0,0174 мкг/см² In.

Таллий

Таллий(I) образует при экстракции бензольным раствором тиодибензоилметана при рН 11 комплекс состава 1:1. Измерение поглощения экстракта проводят при 415 нм ($\epsilon = 1 \cdot 10^4$). Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций Tl(I) 0,1–1,0 мкг/мл. Отмечается большая селективность метода. Мешающие элементы маскируют ЭДТА [965, 973].

В аналитической химии актиноидов β -дикетоны нашли применение главным образом для экстракционного выделения и отделения элементов этой группы от других сопутствующих элементов и в меньшей степени — для их определения. Предложено большое число экстракционно-спектрофотометрических методов определения урана и меньше — других элементов. Сравнительная легкость изменения валентного состояния элементов указанной группы часто используют при их разделении [1, 177].

Ввиду сравнительно малого числа методов спектрофотометрического определения актиноидов в этом разделе описано также их определение другими физико-химическими методами и экстракционное выделение и разделение.

Определение и отделение урана. Для определения урана (VI) известен ряд методов с применением β -дикетонов. Установлено, что при действии раствора 0,1 М НАА в бензоле (рН 5–7) образуется соединение состава $UO_2(AA)_2НАА$. Оптическую плотность экстракта измеряют при 380 нм [253]. Описано [188] определение урана в спиртовой среде с НАА при 353 нм ($\epsilon = 2,5 \cdot 10^3$), с НБА при 360 нм и с НТТА при 430 нм ($\epsilon = 1,9 \cdot 10^3$), а также в смеси НАА и бутилацетата. Состав экстрагируемого соединения — $UO_2(AA)_2C_5H_8O_2$ [921, 944]. В работе [876] измеряют оптическую плотность ацетилацетоната уранила при 400 нм ($\epsilon = 2,5 \cdot 10^3$).

Ранее описано использование спиртового раствора НДБМ [1034]. В работе [990] даны условия определения урана (VI) с помощью НДБМ: применяют 1%-ный спиртовой раствор НДБМ, создают рН 7,0 и в водно-спиртовой среде (1:1) измеряют оптическую плотность раствора при 395 нм. Может быть определено 5 мг U(VI) в присутствии Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Cu(II), Cd(II), Cr(III), Al(III), Mn(II), Fe(III), Co(II) и Ni(II) в количестве 100 мг каждого элемента. В той же работе [990] предложен метод выделения и определения урана в виде комплекса с НДБМ с использованием предварительной экстракции U(VI) 30%-ным бензольным раствором ТБФ. Рассмотрено три случая: в отсутствие мешающих элементов добавляют высаливающий раствор $[Al(NO_3)_3$ и HNO_3]; в присутствии Cr(IV) и Ce(IV) добавляют $NaNO_3$ и при наличии Th(IV) и Zr(IV) проводят экстракцию, добавляя фторид калия.

Для получения окрашенных растворов (во всех трех случаях) 2 мл экстракта переводят в измерительный сосуд емкостью 10 мл, добавляют 1 мл спиртового раствора НДБМ, 5 мл пиридина и доводят спиртом до объема 10 мл. Оптическую плотность измеряют при 410–425 нм относительно раствора реагента.

В работе [690] приводятся условия определения урана, отличные от рекомендованных в работе [990]. Здесь сохраняется стадия предварительного отделения урана от матрицы добавлением 5%-ного раствора ТБФ в изооктане, но мешающие Th(IV) и Fe(III) маскируют добавлением ЭДТА.

Установлен состав хелатов U(VI) с рядом β -дикетонов (в органической фазе) — UO_2L_2HL [746]. Известен метод определения U(VI) в виде комплекса с НДБМ при экстракции хелата этилацетатом [903]. Предложен метод определения U(VI) метанольным раствором НДБМ в сульфатных растворах выщелачивания [683]. Метод использован для определения U(VI) в растворе промышленного этанола, денатурированного метанолом

в присутствии SO_4^{2-} . В этом случае градуировочный график прямолинеен до концентрации U(VI) , равной 1,6 мкг/мл; поглощение раствора измеряют при 400 нм ($\epsilon = 3,8 \cdot 10^4$). При добавлении ТОА чувствительность метода повышается.

В продуктах распада определяют U(VI) 0,5 М раствором НДБМ в ацетоне [887]. Оптическую плотность экстракта измеряют при 430 нм. Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций U(VI) 5–50 мкг/мл. В работе [639] описана экстракция U(VI) 0,15 М раствором НТТА в бензоле.

Предложен метод определения U(VI) с использованием $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора НСБТА в хлороформе.

В растворе, содержащем 250 мкг урана, создают рН 6,5–7,0 прибавляют 10 мл раствора реагента, проводят экстрагирование и фотометрируют органическую фазу при 375 нм относительно холостого опыта ($\epsilon = 9,9 \cdot 10^3$). Определению 150 мкг U(IV) не мешают следующие элементы (по 20 мкг): Cd(II) , Mn(II) , Fe(III) , Mo(VI, V) ; (по 2 мг): Ni(II) , Zn(II) , Cu(II) , Fe(III) , Pd(II) , Ag(I) , Au(III) , Pt(II) , Pb(II) , Hg(II) , цитраты и оксалаты подавляют экстракцию [819].

Определение и отделение протактиния. Для определения и экстракционного выделения Ра часто используют НТТА. Протактиний (V) выделяют 0,5 М раствором НТТА в бензоле и измеряют оптическую плотность экстракта при 420 нм [727] (рис. 1). Метод позволяет определять Ра в количестве $1,8 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л. Измерение оптической плотности проводят при 430 нм ($\epsilon = 1,4 \cdot 10^4$) [174]. Процесс извлечения комплекса протекает количественно в большом интервале кислотности (1,8–9,0 М HCl), что позволяет выбрать подходящую среду в зависимости от присутствия посторонних элементов. Значительно большее число работ относится к выяснению условий экстракционного выделения Ра и влияния сопутствующих элементов с применением НТТА [726, 543, 544]. Спектрофотометрическому методу определения протактиния (до 2 мг/мл) НТТА при экстракции комплекса из 5 М HCl не мешают 1000-кратные количества Ca(II) , Mn(II) , Al(III) , Cr(III) , V(III) , La(III) , Sn(IV) , Th(IV) , Mo(IV) , U(VI) , Co(II) , Ni(II) , Zr(IV) . Предел обнаружения – 1 мкг/мл Ра [190].

Установлено [62], что при экстракции Ра 0,5 М раствором НТТА в бензоле из смеси 6 М HCl + 0,2 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ достигается отделение от многих элементов: Fe(III) , Zr(IV) , Nb(V) , PЗЭ , V(III) , Th(IV) , U(VI) , Ра, Ас, Ро и др. Концентрацию Ра определяют спектрофотометрическим и радиометрическим методами.

Мур с сотр. [731] сообщает об экстракционном отделении протактиния и циркония от железа 0,5 М раствором НТТА в ксилоле из 10 М HNO_3 . Им же [726] показана возможность разделения индикаторных количеств ^{233}Ra и ^{95}Zr в растворе 2 М по HNO_3 , содержащем 3% H_2O_2 , при добавлении 0,5 М раствора НТТА в ксилоле. При трехкратной промывке экстракта 30%-ным раствором H_2O_2 99% протактиния переходит в водную фазу.

Сведения о синергетической экстракции протактиния из 3 М HClO_4 растворами НТТА и ТБФ в бензоле даны в работах [543, 544]. Авторы предполагают, что в экстракт переходит $\text{Ra(OH)}_3(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{ТБФ}$; без добавления синергента (ТБФ) экстрагируется соединение состава $\text{Ra(OH)}_3(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{НТТА}$.

Авторы работ [723, 724] сообщают об отделении протактиния от ряда

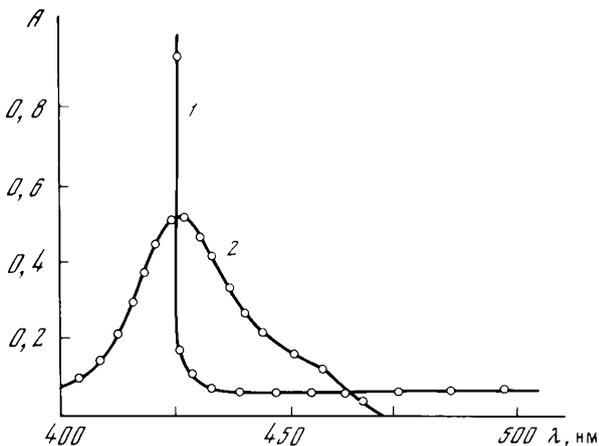


Рис. 1. Спектры поглощения

1 – раствор сравнения (0,5 М НТТА в бензоле); 2 – раствор хелата Ра с НТТА

элементов в 6 М НСl 0,5 М раствором НТТА в бензоле, при этом достигается отделение протактиния от Ва (II), РЗЭ, Fe (III), Th (IV), Bi (III), U (VI) и Po [723, 724]. Мешающее влияние Zr и Nb значительно уменьшается при проведении экстракции в присутствии щавелевой кислоты.

Определение и отделение плутония и нептуния. Предложен экстракционно-спектрофотометрический метод определения плутония с помощью НТТА. Установлено [1004], что Pu количественно экстрагируется 0,05–0,1 М раствором НТТА в бензоле в течение 10 мин из 0,1–1 М растворов кислот: HNO₃, HCl и HClO₄; из 0,05–0,1 М H₂SO₄ извлекается 90–92% Pu. Измерение оптической плотности экстракта проводят при 410 нм; предел обнаружения составляет 1 мкг/мл Pu ($\epsilon = 8,1 \cdot 10^3$).

Метод позволяет определять плутоний в растворах, содержащих Ag (I), Cu (II), Mn (II), Ni (II), Pb (II), Cr (III), Al (III), La (III), Bi (III), Th (IV), U (VI) [187].

Коэффициенты распределения для комплексов Pu (VI) и Pu (III) значительно ниже, чем для Pu (IV) [156], поэтому при экстракции 0,1 М раствором НТТА в бензоле из соляно-, азотно- и хлорнокислых растворов в интервале концентраций кислот 0,5–1,0 М используют Pu (IV). При экстракционном выделении комплекса Pu (IV) с НТТА из раствора, кислотность которого по минеральной кислоте < 0,5 М, экстрагируются Zr (IV), Hf (IV), Ce (IV), Sn (IV), Th (IV), U (IV), Nb (V), Np (V) и др. При кислотности > 0,5 М из указанных элементов не экстрагируются Sn (II), Th (IV), Nb (V) [732]. Плутоний легко отделить от тория при кислотности > 0,1 М. Для разделения Zr (IV) и Pu (IV) последний восстанавливают до Pu (III), который в отличие от Zr (IV) не экстрагируется из 1 М HNO₃. Am (III) и Cm (III) также в этих условиях не экстрагируются [729]. Известны и другие методы выделения плутония и отделения его от нептуния и других актиноидов [156, 1004].

Изучены условия синергетической экстракции Np (IV) смесью НТТА и ТБФ в хлороформе [653, 783] и Pu смесями НТТА и ТБФ и НТТА и ТОФО в бензоле [782, 786]. В последнем случае наблюдается значитель-

Таблица 60

Данные по экстракции Am, Cm, Cf растворами β -дикетонатов

Эле- мент	НТТА			НБТФА			НТФА		
	$\lg K_{ex}$	$\lg \beta_3$	pH_{50}	$\lg K_{ex}$	$\lg \beta_3$	pH_{50}	$\lg K_{ex}$	$\lg \beta_3$	pH_{50}
Am	$-9,13 \pm 0,14$	13,3	3,15	$-10,25$	14,84	3,72	$-9,08 \pm 0,1$	18,31	3,65
Cm	$-9,15 \pm 0,15$	13,4	3,35	$-9,99$	15,15	3,70	$-9,74 \pm 0,25$	18,17	3,65
Cf	$-8,31 \pm 0,12$	14,94	3,05	$-8,77$	16,06	3,30	$-8,94 \pm 0,2$	18,23	3,25

Примечание. Экстракцию проводили 0,5 М растворами β -дикетонатов в хлороформе при $T = 25^\circ\text{C}$ и $\mu = 0,1$.

ный синергетический эффект. В экстракт переходят соединения $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТФОФ}$ и $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ТТА} \cdot 2\text{ТФОФ}$ [782, 786].

Определение и выделение актиния, полония, америция и калифорния. В работах [540, 548] приведен количественный метод выделения актиния. Из испытуемого раствора с $pH \sim 5,5$ в течение 15 мин экстрагируют актиний равным объемом 0,25 М раствора НТТА в бензоле. В присутствии элементов, образующих комплексы при более низких значениях pH , водную фазу отбрасывают. Резкстрагируют актиний разбавленным раствором HNO_3 (pH 4,0). Затем в водном растворе вновь устанавливают pH 5,5 и еще раз проводят экстракцию комплекса раствором НТТА той же концентрации. Приведен также метод концентрирования микроколичеств Ra, Th(IV), Po, Pd(II), Bi(III), Tl(I) и Fe(III), использованием раствора НТТА той же концентрации.

Количественную экстракцию полония проводят раствором 0,2 М НТТА из азотнокислого раствора (pH 1,5–2,0) при перемешивании фаз в течение 15 мин [190]. Если в небольших количествах присутствует висмут, то его удаляют из органической фазы, промывая экстракт раствором, имеющим pH 1,5, создаваемым HNO_3 .

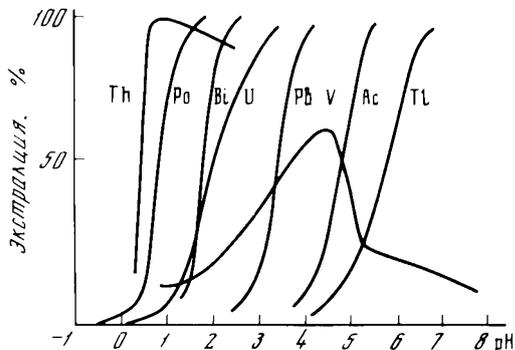
На рис. 2 показано влияние pH на экстракцию ряда элементов, в том числе полония и актиния [253].

После систематического исследования экстракции Am, Cm и Cf растворами β -дикетонатов, в том числе и фторированными: НТТА, НБТФА, НТФА, НФА, НДБМ, НБА, НАА, сделано заключение [173], что лучшим реагентом для указанных элементов является НТТА, что подтверждается данными, приведенными табл. 60.

Большой интерес представляет синергетическая экстракция β -дикетонатов трансплутониевых элементов. В качестве синергентов применяются ТБФ, ТОФО, ТБФО, значительно увеличивающие процент экстракции этих элементов в виде аддуктов. Так, например, для аддукта $\text{Am}(\text{ТТА})_3 \cdot \text{ТБФ}$ (растворитель – циклогексан) $\lg K_{ex} = 2,40$, в то время как для $\text{Am}(\text{ТТА})_3$ (растворитель – CHCl_3) $\lg K_{ex} = 9,13$ [173].

Раствор НТТА использован для очистки америция, предварительно восстановленного до $\text{Am}(\text{III})$ или $\text{Am}(\text{IV})$, от плутония. Вначале оба элемента экстрагируют бензольным раствором НТТА из ацетатного буферного раствора (pH 4,8), а затем америций резкстрагируют из органической фазы 1,5 М HNO_3 [173].

Рис. 2. Влияние pH на экстракцию ряда элементов 0,25 М раствором НТТА в бензоле



Метод разделения америция и кюрия приведен в работах [380, 930, 931]. Америций (III) окисляют до америция (IV) раствором персульфата аммония при нагревании, используя раствор соли серебра в качестве катализатора. В охлажденном растворе (pH 4,8–5,2) восстанавливают Am(VI) до Am(V). Actиноиды в степени окисления M(III), M(IV) и M(VI) и лантаноиды в степени окисления M(III) и M(IV) отделяют экстракцией 0,5 М раствором НТТА в ксилоле, америций (V) остается в водной фазе и определяется радиометрическим методом. Радиометрический метод рекомендуется использовать при определении Am в облученном нейтронами плутонии, который предварительно экстрагируют раствором НТТА в ксилоле [729]. Окисленный Am(IV) и другие ТПЭ соосаждают с LaF_3 и после проведения ряда операций америций отделяют от примесей и определяют его по α -активности.

Предложен метод [380] определения америция и кюрия в моче. После минерализации объекта азотной кислотой предварительно отделяют торий, протактиний, нептуний, уран и плутоний экстракцией при pH 3–4 раствором ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в ксилоле, в водной фазе создают pH 3–4 и экстрагируют Am и Cm 50 мл 10%-ного раствора НТТА в толуоле. Из органической фазы их реэкстрагируют тремя порциями (по 25 мл) 4М HNO_3 . Водную фазу выпаривают досуха и измеряют α -активность препарата.

Для радиохимической очистки берклия от ряда элементов (в том числе от ^{144}Ce , ^{95}Zr и ^{110}Ag) предложен метод, сочетающий ионный обмен и экстракцию ^{249}Bk раствором НТТА после его окисления до $^{249}\text{Bk(IV)}$ [273, 500]. Проведено систематическое исследование комплексов Am, Cm, Cf [636, 638]. Изучение синергетической экстракции Am(III), Cm(III), Bk(III) и Cf смесью растворов НТТА и ТБФ показало [64, 65], что для получения линейных графиков необходимо учитывать взаимодействие НТТА и ТБФ.

ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ

Для элементов указанной группы известны методы определения титана. По определению свинца имеются единичные работы.

Титан

Представляют интерес методы определения Ti(III) и Ti(IV) при их совместном присутствии, поскольку комплексы этого элемента в разных степенях окисления поглощают в различных областях спектра и образуются при различной кислотности раствора (табл. 61). В работе [523] дан

Таблица 61

Спектрофотометрические характеристики β -дикетонатов Ti(III) и Ti(IV) [185a]

Реагент	Ti(III)			Ti(IV)		
	λ_{\max}	$\Delta\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ_{\max}	$\Delta\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
НАА	500	225	1,3	342	67	7,2
НБА	615	295	3,0	382	66	8,5
НДБМ	695	345	0,9	412	67	6,6

Примечание. $\Delta\lambda$ — контрастность реакции.

метод определения Ti(III). Растворы комплекса Ti(III) с ацетилацетоном, образующегося в кислой среде, окрашены в красный цвет, в нейтральной и слабощелочной средах окраска переходит в голубую. Комплекс Ti(III) мало устойчив. Предложено для устранения влияния мешающих ионов проводить реакцию в присутствии лимонной кислоты и для стабилизации ацетилацетоната Ti(III) добавлять 5%-ный раствор хлорида Sn(II) и металлический Zn.

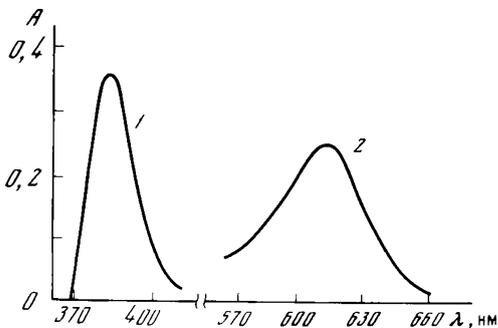
При определении титана в силикатах (0,2–20 мг) после разложения образца в 30 мл H_2SO_4 (1:1) и 5 мл конц. HF переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, осторожно добавляют воду до метки. К аликвотной части, содержащей 1–5 мг Ti, добавляют H_2SO_4 , чтобы общее содержание ее в пробе соответствовало 5 мл конц. H_2SO_4 , и разбавляют раствор до объема 20 мл. Раствор переводят в коническую колбу, добавляют 1 г гранулированного Zn и оставляют стоять в течение 10 мин (если присутствует более 20 мг железа, то раствор выдерживают 20 мин), добавляют по 5 мл 5%-ных $SnCl_2$ и NH_3 (1:1) до образования не исчезающего осадка, 10 мл 20%-ного раствора лимонной кислоты, 5 мл 10%-ного раствора НАА и переводят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл. В колбу вносят ~0,1 г цинка и разбавляют водой до метки. Через 45 мин измеряют оптическую плотность раствора при 510 нм относительно холостого опыта (рис. 3). Содержание титана находят по предварительно построенному градуировочному графику.

Авторы предложили методы определения титана в оксиде ниобия и при наличии хрома и ванадия; при наличии железа (25 мг в пробе) его осаждают на ртутном катоде.

Для определения Ti(IV) предложена [450] экстракция 0,1 М раствором НТТА в смеси изоамилового спирта и бензола (2:1) из раствора 10,4–11,3 м по HCl. Поглощение излучения органической фазой измеряют при 430 нм. Определение титана может быть выполнено в присутствии Al(III), Cr(III), Th(IV), Zr(IV), Mo(V), W(VI), VO_2^- , PO_4^{3-} , цитратов, тартратов и ЭДТА; Co(II), Ni(II), Mn(II) и Cu(II) предварительно отделяют от титана раствором НТТА при pH 6; титан в этих условиях не экстрагируется.

Детальное исследование комплексообразования Ti(III) и Ti(IV) с β -дикетонами проведено в работе [185a]. Спектрометрические характеристики β -дикетонатов Ti(III) и Ti(IV) приведены в табл. 61. Установлено значение величины $\Delta\lambda$ для β -дикетонов и их комплексов с Ti(III), а также отличие в спектрах поглощения Ti(III) и Ti(IV). Для стабилизации окраски растворов β -дикетонатов Ti(III) используют [185] раствор $SnCl_2$ в 6М HCl, но в условиях, отличных от описанных в работе [523]. Установлено, что присутствие хлорида олова не оказывает влияния на характер спектра и интенсивность поглощения раствора Ti(III) при условии изме-

Рис. 3. Спектры поглощения бензоилацетонатов Ti(III) (1) и Ti(IV) (2) в водно-спиртовой среде



рения оптической плотности относительно холостого опыта. Различие в спектральных характеристиках β -дикетонатов Ti(III) и Ti(IV) позволяет определять их при совместном присутствии. В отличие от условий, описанных в работах [450, 523], определение Ti(III) и Ti(IV) проводится НБА в водно-этанольных растворах.

Раствор, содержащий Ti(III) и Ti(IV), помещают в стаканчик емкостью 50 мл, вводят 10 мл 0,2 М раствора НБА в этаноле, 2 мл 10%-ного раствора хлорида олова(II) в HCl (1:1), устанавливают pH в интервале 0,5–0,7, нейтрализуют раствор 2 М NaOH, количественно переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, следя за тем, чтобы pH раствора оставался в указанном выше интервале, и доводят до метки этанолом. Полученный таким образом раствор тщательно перемешивают и измеряют поглощение раствора при 615 и 382 нм, что соответствует λ_{\max} комплексов Ti(III) и Ti(IV), количество Ti(III) и Ti(IV) в аликвотной части находят по заранее построенным градуировочным графикам (см. рис. 3). В качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта [185].

Свинец

Рекомендован экстракционно-спектрофотометрический метод определения свинца [305, 975]. Добавляя к испытуемому раствору, содержащему свинец, $2 \cdot 10^{-3}$ М раствор HSTTA в четыреххлористом углероде при pH 6,4–6,6, получают комплекс свинца. Оптическую плотность экстракта измеряют при 480 нм. Линейность графика соблюдается в интервале концентраций Pb 1–40 мкг/мл ($\epsilon = 0,48 \cdot 10^3$). Метод применен для определения свинца в бронзах и припоях. Медь предварительно экстрагируют НАА (pH 2,5) а цинк – 8-оксихинолином (pH 4,5), другие мешающие элементы маскируют ЭДТА, кроме Co (II), Ni (II), Cd (II), Hg (II), Pd (II) и других платиновых элементов.

ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ

Ванадий

Известно ограниченное число методов определения ванадия с использованием β -дикетонатов. Рекомендован метод определения ванадия в стали [709, 880]. Предварительно ванадий восстанавливают до V(III), используя металлический цинк в атмосфере N_2 . Экстракцию V(AA)₃ проводят смесью НАА и хлороформа (1:1); оптическую плотность измеряют при 370 нм.

При определении ванадия V(V) используют 0,3 М раствор НТТА в бутаноле, образующийся хелат экстрагируют при pH 2,5. Поглощение экстракта измеряют при 420 нм [253, 447]. Для определения ванадия(IV) предложен HSTTA [914].

К 10 мл испытуемого серноокислого раствора (рН 5), содержащего 20–110 мкг V(IV), добавляют 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М НСТТА в смеси CCl_4 и изоамилового спирта (1:1), образующееся соединение экстрагируют в течение 10 мин. Поглощение экстракта измеряют при 450 нм. Мешающие определению Ag(I), Pb(II) предварительно удаляют экстракцией трибутилфосфатом, Co – диэтилдитиокарбаматом, Ni – α -фурилдиоксимом, Cu – ацетилацетоном; Au(III), Al(III), Fe(III), Ce(IV) и Zr(IV) маскируют щавелевой или лимонной кислотой; ионы Co(II), Hg(II), Mn(II) мешают определению.

Ниобий

Известен метод определения ниобия бензоилацетоном [182].

В делительную воронку емкостью 50–60 мл вводят испытуемый раствор, содержащий Nb, добавляют 6 мл конц. HCl, приливают 10 мл 1 М раствора НБА в бензоле и проводят экстракцию образующегося комплекса в течение 15 мин. После расслоения фаз проводят измерение оптической плотности экстракта при 377 нм относительно раствора реагента ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$). Метод позволяет определять микрограммовые количества Nb в присутствии Zr при соотношении компонентов 1:20 с относительной ошибкой 3%.

Предложенный метод применен к определению Nb в руде, в которой соотношение Nb: Zr = 1:20 [183, 184].

Навеску тонко измельченного образца руды (~ 0,2 г) помещают в платиновую чашку, смачивают ее несколькими каплями воды, приливают 10 мл плавиковой кислоты и осторожно нагревают на покрытой асбестом плитке или песчаной бане до прекращения выделения паров. Раствор упаривают примерно до объема 5 мл, добавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и вновь упаривают до появления густых паров SO_3 . Остаток сплавляют с 3 г пиросульфата калия сначала на плитке, а потом в муфельной печи (~ 800°) до получения прозрачного плава. Плав охлаждают, обрабатывают его 15–20 мл 5%-ного раствора винной кислоты, переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят объем до метки колбы той же кислотой. Для определения берут алиquotную часть (5 мл). Определение производят по методике, данной выше для определения Nb в растворе его соли. Минимально определяемое количество – 1 мкг/мл ниобия.

Висмут

Число экстракционно-спектрофотометрических методов определения висмута очень мало. Известно, что НАА, НБА, НДБА не экстрагируют количественно висмут и только 0,2 М раствор НТТА в бензоле при рН > 2,5 позволяет решить эту задачу [253].

В настоящее время известны методы определения висмута с предварительной экстракцией его комплекса с НСТТА при рН 5,8–6,1. Измеряют поглощение экстракта при 410 нм ($\epsilon = 3,9 \cdot 10^4$). Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций Bi от 2,5 до 30 мкг/мл [911, 975].

ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ

Для элементов VI группы известны методы определения хрома, молибдена, вольфрама и урана. Методы определения урана рассмотрены выше при определении актиноидов.

Хром

Известен метод определения хрома в виде комплекса с НАА [168].

К раствору, содержащему Cr(III), при pH 3–4 добавляют смесь равных объемов НАА и хлороформа. Отделяют водную фазу, из которой не полностью удален Cr(III) доводят pH в водной фазе до 6, добавляют 10 мл НАА и нагревают смесь с обратным холодильником в течение часа; в этих условиях Cr(III) полностью переходит в комплекс. Подкисляют раствор до pH 1–3 и экстрагируют комплекс смесью НАА и хлороформа (1:1). Измеряют поглощение экстракта при 560 нм.

Большой интерес представляет метод определения Cr(III) с НТТА вследствие его простоты и скорости выполнения [694].

К испытуемому раствору (pH 6), содержащему 0,5–5 мг хрома (III), помещенному в делительную воронку, приливают 20 мл буферного раствора (pH 6), 10 мл 0,15 М раствора НТТА в бензоле и встряхивают содержимое воронки в течение 15 мин. Фазы разделяют. Органическую фазу переводят в мерную колбу емкостью 25 мл, водную фазу обрабатывают двумя порциями бензола по 5 мл каждая и присоединяют их к раствору в мерной колбе, доводят раствор бензолом до метки колбы и измеряют экстракт при 430 нм относительно раствора реагента ($\epsilon = 4,2 \cdot 10^2$). Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций 8–200 мкг/мл Cr(III).

Молибден

В одной из первых работ по определению молибдена использован раствор ацетилацетона в хлороформе [708]. Экстракцию комплекса проводят из кислой среды (3 М H_2SO_4). Сопутствующие медь и хром не мешают определению молибдена при такой кислотности; вольфрам в присутствии лимонной кислоты также не экстрагируется. Молибден после реэкстракции его минеральной кислотой из органической фазы определяют роданидным методом. Поглощение комплекса в экстракте измеряют при 352 нм. Впоследствии было установлено, что Мо экстрагируется НТТА в большом интервале кислотности – от 0,5 до 9 М HCl [448].

Авторы работы рекомендуют [594] экстрагировать Mo(VI) из 3 М серной кислоты $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором НТТА в бензоле с последующим определением его после реэкстракции роданидным методом. Предложен метод выделения Mo(VI) с применением 0,25 М раствора НТТА в амилацетате (pH 4,5–4,9) с последующим его определением роданидным методом [39].

Разработан метод определения молибдена в хромникелевой стали с использованием НБА [161].

Навеску стали 0,1 г растворяют в 10 мл конц. HCl и после полного растворения ее добавляют к кипящему раствору 10 мл 10%-ного солянокислого гидразина, осторожно кипятят раствор в течение нескольких минут, переносят охлажденный раствор в колбу емкостью 50 мл и доводят объем водой до метки. Берут 2 мл полученного раствора, помещают в сосуд для экстракции, прибавляют 4 М NaOH до pH 3 по индикаторной бумаге, добавляют до объема 10 мл бифталатный буферный раствор (pH 3,2), 10 мл 0,15 М НБА в смеси хлороформ-*n*-бутиловый спирт (1:1) и проводят экстракцию в течение 10 мин на механическом вибраторе. Разделяют фазы и измеряют оптическую плотность при 372 нм. В качестве раствора сравнения используют раствор реагента. Содержание Мо находят по предварительно построенному градуировочному графику.

Вольфрам

Вольфрам определяют в виде комплексного соединения, образующегося при экстракции вольфрама 0,15 М раствором НТТА в смеси бутилового спирта и ацетофенона (5 : 8) в сильноокислой среде (8 М НСl). Мешающие элементы кобальт(II) и уран(VI) предварительно отделяют экстракцией бензольным раствором НТТА при рН 6, титан(IV) и ванадий(V) маскируют H_2O_2 , молибден(VI) предварительно экстрагируют также НТТА из 0,5 М раствора по НСl. Органическую фазу отделяют и энергично перемешивают с 2 мл раствора роданида калия и определяют вольфрам в виде роданида, измеряя оптическую плотность при 480 нм, пользуясь ранее построенным градуировочным графиком [448].

Определение молибдена и вольфрама при совместном присутствии. Предложен метод определения молибдена и вольфрама при наличии хрома в сталях [448].

Навеску стали (0,1 г) растворяют в смеси 50 мл воды и 9 мл конц. H_2SO_4 , приливают 5 мл конц. HNO_3 и выпаривают раствор до появления паров SO_3 , добавляют 80 мл воды, нагревают до растворения солей, отфильтровывают кремневую кислоту и промывают фильтрат 1%-ным раствором H_2SO_4 . Фильтрат выпаривают до объема 25 мл, добавляют к раствору 10 мг винной кислоты и разбавляют водой до объема 100 мл. Берут аликвотную часть раствора – 4 мл. Железо предварительно экстрагируют смесью НАА и CHCl_3 (1 : 1) при рН 1 двумя порциями по 50 мл каждая. В дальнейшем могут быть два варианта. В первом молибден и вольфрам экстрагируют при кислотности 9 М по НСl в течение 10 мин 5 мл 0,3 М раствора НТТА в смеси бутилового спирта и ацетофенона (5 : 8). Органическую фазу отделяют и встряхивают в течение 10 мин с 2 мл 10%-ного раствора роданида калия и 10 мл 7%-ного раствора SnCl_2 в 10 М НСl. Оба элемента определяют в виде роданидных комплексов, образующихся в присутствии хлорида олова; λ_{max} комплекса Мо(V) 420 нм и вольфрама – 470 нм.

Для определения указанных элементов предложен метод анализа многокомпонентных систем с использованием двух уравнений: $\text{Mo (мг/мл)} = 0,72 A_{420} - 7,2 A_{470}$ и $\text{W (мг/мл)} = 9,9 A_{470} - 29,6 A_{420}$, где A – оптическая плотность экстракта при указанной длине волны.

Во втором варианте молибден(VI) предварительно экстрагируют НТТА их 0,5 М НСl в течение 10 мин. Водную фазу отделяют, создают в ней кислотность 8–9 М по НСl, выделяют тенолитрифторацетонат вольфрама и определяют его в виде роданида.

ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ

Марганец

В настоящее время известно, что устойчивые комплексы с β -дикетонами дает Mn(III). Однако в ранней работе [446] сообщалось об образовании ацетилацетоната Mn(II) при рН 6,7–8,0. Измерение оптической плотности органической фазы проводили при 420 нм. Очевидно, в указанных условиях все же экстрагировалось соединение Mn(III), а не Mn(II), так как при значении рН 6,7–8,0 несомненно протекало окисление $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}$. В последующих работах указано, что определение проводят в присутствии окислителей [888, 889].

Определение микрограммовых количеств марганца проводят после окисления Mn(II) броматом натрия [776, 1035]. Марганец(III) экстраги-

руют 0,5 М раствором НТТА в ксилоле из 0,5 М H_2SO_4 и измеряют оптическую плотность органической фазы при 440–450 нм. За исключением церия (IV) и железа (III), другие элементы не мешают. Железо рекомендуется отделять, предварительно экстрагируя его купферомом, церий – промыванием органической фазы смесью растворов NH_4F и HNO_3 . В более поздней работе [1033] есть разъяснение, что при экстракции марганца из раствора при pH 4–5 образуется соединение MnL_2 , а при экстракции из раствора 0,5 М H_2SO_4 выделен комплекс MnL_3 ; $K_{ex}(MnL_2) = 3 \cdot 10^{-7}$, $K_{ex}(MnL_3) = 1 \cdot 10^{-3}$. Представляет интерес метод определения марганца с помощью НСТТА [915]. Экстракцию комплекса марганца рекомендуют проводить из раствора, имеющего слабощелочную реакцию (в условиях окисления $Mn(II)$ кислородом воздуха).

В анализируемом растворе, содержащем 1,25–20 мкг/мл Mn , создают pH 8 (0,01 М HCl или аммиаком), разбавляют раствор до объема 25 мл и экстрагируют комплекс марганца смесью (по 5 мл) бутанола и $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора НТТА в хлороформе. Органическую фазу высушивают безводным Na_2SO_4 и фотометрируют ее при 450 нм. Определению не мешают 1–6 М растворы хлоридов Li , Na , K , NH_4^+ , 200-кратные количества щелочноземельных металлов, $Ge(IV)$, $Mo(VI)$, $Se(IV)$, $Te(IV, V, VII)$, галогены, CN^- , SCN^- , ионы органических кислот, небольшие количества VO_3^- и $Pt(II)$. Мешают определению $Co(II)$, $Ni(II)$, $Pd(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ и комплексон III. Ионы $Th(IV)$, $Ru(III)$, $Rh(III)$, $Zr(IV)$ и $Ce(IV)$ маскируют винной кислотой, $Fe(III)$ – роданидом, $U(IV)$ и $Al(III)$ – фторидом натрия и $Sb(III)$ – щавелевой кислотой; Cu предварительно экстрагируют ацетилацетоном.

Предложен кинетический метод определения Mn в природных водах, основанный на его каталитическом действии в реакции окисления ацетилацетона $NaJO_4$.

Для определения нанограммовых количеств марганца в кювету, термостатируемую при 17°С, вносят 4 мл испытуемого водного или стандартного раствора, добавляют 0,1 мл 0,1 М $NaJO_4$, 0,25 мл 0,48 М раствора НАА и 1 мл фосфатного буфера (pH 6,1–6,2). Измеряют оптическую плотность во времени (40–180 с) при 385 нм. Градуировочный график линеен в интервале концентраций 6–60 нг Mn . Определению мешают 80-кратные количества $Fe(III)$; 120-кратные $Cr(III)$, $Fe(III)$; 200-кратные $Al(III)$, $Cd(II)$; 300-кратные $Co(II)$; не мешают определению $l \cdot 10^3$ -кратные количества K , Na , Ca , Mg , Zn , Ni , Cu , Pb [766].

Рений

В работе [613] даны сведения об экстракции рения ацетилацетоном из ~0,5 М раствора $NaOH$ на 72%. В этих условиях $Mo(VI)$ экстрагируется на 0,02%.

Предложен метод определения $Re(VII)$ с НАА при добавлении раствора $SnCl_2$. Фотометрируют экстракт при 340–350 нм. Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций 0,01–0,08 мг/мл Re [454, 758]. Микрограммовые количества Re определяют НТТА [440, 453].

ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУППЫ

Для элементов VIII группы известны экстракционно-спектрофотометрические методы определения железа, кобальта, никеля, палладия, платины, осмия и родия в виде β-дикетонатов. Большее число работ относится к методам определения железа и меньшее – к определению платиновых металлов.

Железо

В одной из первых работ [93] по определению железа с β -дикетонами использован 0,5%-ный раствор НАА в спирте. Визуально определяли 0,05–0,6 мг железа(III), при этом отмечалось, что метод по селективности не уступает роданидному. В дальнейшем использовались экстракционно-спектрофотометрические методы. Однако в этих работах значения λ , при которых проводилось измерение поглощения экстрактов, различаются по величине. Эти расхождения нашли объяснение позднее, при более детальном исследовании β -дикетонатов железа(III), которые имеют в спектре две полосы поглощения с λ_{\max} 352 и 436 нм. В более ранних работах по определению железа(III) и отделению его от других элементов используют НАА, иногда с добавлением разбавителей и синергентов. Содержание железа находят или по поглощению комплекса в органической фазе, или после экстракции железа из органической фазы и определения его в виде роданида [944, 1015]. Использован метод определения железа(III) в виде аддукта ацетилацетоната железа с синергентом Ру, экстрагируемого бензолом при pH 3,0–5,5 [788]. Метод применен для определения железа в стали. Фотометрируют экстракт при 430 нм; линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций 5–60 мкг железа.

Предложен метод определения железа(III) в присутствии железа(II) [676].

К раствору, содержащему железо в различных степенях окисления, при pH 6 добавляют 10 мл раствора НАА в CCl_4 , 3 мл 0,4%-ного раствора α , α' -дипиридила в 0,05 М H_2SO_4 и 1 мл ацетона. Все растворы предварительно освобождают от воздуха. После встряхивания в делительной воронке фазы разделяют. В органической фазе определяют Fe(III), измеряя оптическую плотность экстракта при 440 нм; в водной фазе определяют Fe(II) с α , α' -дипиридилем.

При экстракции комплекса Fe(III) 0,5 М раствором НТТА в ксилоле селективность метода повышается [731]. Органическую фазу промывают 0,25 М раствором HF и HNO_3 . Метод позволяет определять 0,001% железа(III). Концентрацию железа определяют с изотопом ^{59}Fe . Условия прямого определения железа(III) в виде комплекса с НТТА даны в работе [640]. Экстракцию комплекса проводят при pH 2, создаваемом 0,01 М растворами HCl и NaOH, используя 0,15 М раствор НТТА в бензоле. Оптическую плотность органической фазы измеряют при 460 нм ($\epsilon = 4,8 \cdot 10^3$). Предложено экстрагировать железо 0,15%-ным раствором НТТА в ксилоле из раствора 2 М по HNO_3 и 9 М по NH_4NO_3 [950]. Измерение поглощения органической фазы производят при 510 нм ($\epsilon = 4,9 \cdot 10^3$). В указанных условиях определению Fe(III) мешают Zr(IV) и Ce(IV). Для определения малых количеств Fe(III) предложен тиотеноилтрифторацетон [305, 750].

К аликвотной части раствора, содержащего 12 мкг Fe(III), добавляют ацетат натрия до концентрации 0,8 М в 25 мл, устанавливают pH 4,8 добавлением 1 М H_2SO_4 или аммиака и прибавляют 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора НСТТА в CCl_4 . Экстракцию проводят в течение 10 мин и измеряют оптическую плотность органической фазы при 490 нм относительно раствора реагента. Определению не мешают щелочные и щелочноземельные металлы при соотношении 1 : 150, Cd(II), Mo(VI), Ag(I), Be(II), Al(III), SCN^- , CN^- , F^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и тартраты при соотношении 1 : 100. Цитраты, аскорбиновая кислота и ЭДТА мешают определению.

Предложен метод отдельного определения Fe(II) и Cu(II) при их совместном присутствии в виде комплексных соединений с НСТТА и

синергентом – пиридином [580, 779]. Установлено, что Fe(II) дает комплекс состава FeL_2 и аддукт FeL_2Py в интервале pH 5–6 ($\epsilon = 1,79 \cdot 10^5$ при $\lambda = 346$ и $\epsilon = 5,59 \cdot 10^3$ при $\lambda = 810$ нм соответственно). Медь(II) при pH 2 образует β -дикетонат состава CuL_2 ($\epsilon = 4,65 \cdot 10^4$ при $\lambda = 390$ нм), при pH 5–6 образуется аддукт CuL_2Py ($\epsilon = 6,85 \cdot 10^2$ при $\lambda = 386$ нм).

Для раздельного определения Cu(II) и Fe(II) к водному раствору, содержащему оба элемента, при pH 3,2 добавляют 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора НСТТА. После перемешивания в течение 10 мин отделяют органическую фазу, рекстрагируют избыток β -дикетона $1 \cdot 10^2$ М раствором бората натрия (pH 10) и измеряют оптическую плотность органической фазы, содержащей комплекс CuL_2 , при 390 нм. В водной фазе восстанавливают железо 0,1 М раствором $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, прибавляют 0,1 М раствор Py; устанавливают pH 5–6 и экстрагируют образующийся аддукт FeL_2Py тем же раствором β -дикетона; оптическую плотность экстракта измеряют при 810 нм. Содержание меди и железа находят по ранее построенным градуировочным графикам. Линейность графика соблюдается в интервале концентраций 0–12 мкг/мл для меди и 0–100 мкг/мл для железа. Метод применен для определения микрограммовых количеств Fe(II) и Cu(II) в халькопирите и хлориде бария.

Описано определение Fe с использованием раствора НДБМ в ацетоне с последующей экстракцией комплекса Fe(III) бутилацетатом [887]. Измеряют поглощение органической фазы при 410 нм относительно раствора реагента ($\epsilon = 1,7 \cdot 10^4$). В этом случае определению Fe мешают Mo(VI), Ti(IV), Cu(II) и большие количества хрома. Несколько позднее [920, 923, 990, 991] предложен более селективный метод определения микрограммовых количеств Fe(III) с применением НДБМ.

В делительную воронку помещают 5 мл слегка подкисленного раствора, содержащего от 10 до 30 мкг Fe(II), добавляют 5 мл конц. HCl, 3 мл метилизобутилкетона и перемешивают содержимое воронки в течение 1 мин. К органической фазе, помещенной в сухой сосуд емкостью 10 мл, добавляют 2 мл 0,5%-ного раствора НДБМ в метаноле и 0,5 мл пиридина и метанола до объема 10 мл. Измерение оптической плотности экстракта проводят при 410 нм.

Для определения железа в присутствии UO_2^{2+} предложен бензольный раствор β -дикетона-2-ацетил-1,3-индандиона [2286]. Экстракцию комплекса проводят при pH 2,5 и измеряют оптическую плотность экстракта при 550 и 600 нм относительно раствора реагента. Предел обнаружения железа не указан.

Дан метод определения железа(II), образующего комплексное соединение при действии $4 \cdot 10^{-3}$ М раствора НСБА в бензоле при pH 6,5–7 [805]. Измерение оптической плотности экстракта производят при 455 нм относительно холостого опыта ($\epsilon = 4,47 \cdot 10^3$). Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций Fe 0,25–16 мкг/мл. Мешающее влияние Hg(II), Cu(II), Pb(II) устраняют предварительной экстракцией их комплексов при pH 3,5. Мешают Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Rh(IV), Pt(IV), Au(III) и Mo(V, VI). Метод позволяет отделять Fe(II) от обычно сопутствующих в сплавах Ti(IV), V(V), Cr(III) и Mn(II).

Определяют Fe(II) в виде аддукта $\text{Fe}(\text{TТА})_2\text{Py}$, экстрагируемого бензолом. Оптическую плотность экстракта измеряют при 580 нм. Минимально определяемое количество Fe(II) – 0,012 мкг/см² (по Сендэлу) [300]. Известно образование ионной пары $\text{Fe}(\text{AA})_2\text{TOFO}^+\text{ClO}_4^-$ [295].

Кобальт

Количественное извлечение кобальта в интервале pH 5,1–6,8 осуществляется раствором НТТА в смеси ацетона и бензола (3 : 1 и 2 : 1) [695]. В более поздней работе [445] эти же авторы уточняют условия экстракции кобальта НТТА смесью тех же растворителей при pH 6,1 и измерение оптической плотности экстракта рекомендуют проводить при 430 нм относительно раствора реагента. Предел обнаружения – 12 мкг/мл кобальта.

В работах [312, 370, 695, 857] при измерении поглощения β -дикетонатов кобальта отмечается, что степень окисления кобальта не влияет на скорость экстракции. Возможно, при экстракции комплекса кобальта происходило окисление Co(II) в Co(III). В более тщательно выполненной работе [451] говорится о том, что Co(II) необходимо предварительно окислять до Co(III) и проводить экстракцию при pH 3,2–3,4.

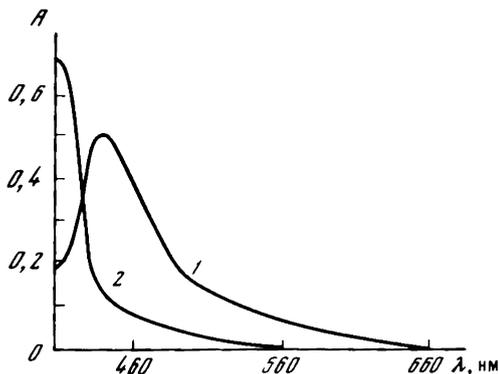
Для окисления Co(II) (70–300 мкг) вводят 5 мл 6 М CH_3COOH , 0,2 г NaNO_2 и перемешивают раствор в течение 2 мин. Полнота экстракции достигается через 10 мин при добавлении 10 мл 0,5 М раствора НТТА в ксилоле (рис. 4). Оптическую плотность измеряют при 460 нм относительно раствора реагента.

Этот улучшенный метод позволяет определять кобальт в присутствии Ni(II), Cr(III), U(VI), Ta(I), Nb(V), Mo(VI), W(VI) и Pt(II); Cu(II) мешает определению. Если присутствует Fe(III) в количестве > 1 мг, его маскируют добавлением NaF.

Известен метод определения кобальта с НСТТА [752]. В делительной воронке смешивают раствор, содержащий кобальт, с 10 мл буферного раствора (pH 6), доводят до объема 25 мл и встряхивают содержимое воронки в течение 10 мин с 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора НСТТА в четыреххлористом углероде. После расслаивания измеряют оптическую плотность органической фазы при 490 нм относительно раствора реагента. Раствор комплекса в органической фазе устойчив в течение 96 ч.

Метод применим для определения кобальта в присутствии большого числа элементов; минимально определяемое количество – 0,5 мкг/мл Co.

Предложен метод определения кобальта в растворе (pH 6,0–6,5) с использованием $1 \cdot 10^{-3}$ М НСТТА в циклогексане [588, 977]. При этом также экстрагируются Hg(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Fe(III), но их удаляют из органической фазы промыванием 1–12 М HCl; минимально определяемое количество – 8 мкг кобальта. Удаление из экстракта избытка реагента промыванием буферным раствором (pH 9,0–11,0) позволяет



измерять поглощение при 360 нм, что исключает наложение в спектрах поглощения комплекса и реагента. Предлагается метод [819, 978] определения кобальта НСДБМ. Мешающие элементы, за исключением меди, удаляют резкстракцией их комплексов

Рис. 4. Спектры поглощения

1 – раствор $\text{Co}(\text{TТА})_3$ в ксилоле; 2 – раствор сравнения (НТТА в ксилоле)

из органической фазы растворами карбоната и цианида натрия. В присутствии тиомочевины Cu и Mn не мешают при соотношении Co : Mn (Cu) = 1 : 100. Железо (III) должно быть удалено предварительно экстракцией в более кислой среде. Рекомендовано определение кобальта с использованием спиртового раствора HSBTA. Образующийся комплекс экстрагируют хлороформом. Состав соединения — CoL_3 [$\epsilon = (2,4 \div 3,9) \cdot 10^4$]. Фотометрируют органическую фазу при 330–338 нм. Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентрации Co 1–10 мкг/мл. Метод определения кобальта в присутствии меди и никеля дан в работе [821].

Никель

Для никеля известно ограниченное число методов его определения. Это объясняется тем, что с указанными реагентами никель дает координационно ненасыщенное соединение. По данным работы [923], равновесие в системах Ni (II)–НАА, Ni (II)–НДБА устанавливается очень медленно. При использовании 0,1 М раствора НДБМ в бензоле (рН 7,5–11) никель извлекается количественно. Для улучшения условий экстракции β -дикетоната никеля используют раствор НТТА в смеси ацетона и бензола (15 : 5, если содержание никеля ≥ 1 мг, и 15 : 7, если Ni < 1 мг).

К анализируемому раствору, содержащему 0,15–1,6 мг никеля, помещенному в делительную воронку, добавляют 10 мл буферного раствора (рН 5,5–8,0), 10 мл 0,15 М раствора НТТА в ацетоне, встряхивают содержимое воронки в течение 2 мин, затем добавляют по 5 мл ацетона и бензола и вновь встряхивают смесь в течение 5 мин. Органическую фазу отделяют и переводят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют ацетон до метки колбы и измеряют оптическую плотность органической фазы при 420 нм относительно раствора реагента ($\epsilon_{420} = 6,2 \cdot 10^3$).

Если присутствует кобальт, его предварительно отделяют в виде роданида. Железо (III) и цирконий ранее экстрагируют из 10 М HNO_3 15%-ным раствором НТТА в бензоле; медь маскируют тиосульфатом. Предложен чувствительный метод определения никеля в сплавах с использованием $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора НСТФА в *n*-гексане [330].

После растворения сплава в смеси HCl и HNO_3 , выпаривания раствора и удаления оксидов азота остаток растворяют в воде. В аликвотную часть водного раствора добавляют 10 мл буферного раствора (рН 4,6–5,0) и экстрагируют комплекс никеля 5 мл раствора реагента. Органическую фазу отделяют и промывают в течение 30 с 0,01 М NaOH для удаления избытка реагента. Оптическую плотность органической фазы измеряют при 251 нм относительно растворителя. Предел обнаружения — 0,01 мкг/мл никеля ($\epsilon = 2,8 \cdot 10^4$). Медь (II) и кобальт (II) мешают определению; медь рекомендуется предварительно осадить в виде CuS, избыток H_2S из раствора — удалить выпариванием.

Определение кобальта и никеля при совместном присутствии. Известны методы, позволяющие определять Ni и Co при их совместном присутствии. При использовании $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора HSDБМ в циклогексане кобальт определяют в органической фазе в виде хелата, а никель — (в виде соли лиганда) в водной фазе [979].

К раствору, содержащему Co и Ni, добавляют 10 мл буферного раствора (рН 9,5), 10 мл раствора HSDБМ, перемешивают смесь в течение 3 мин, отделяют водную фазу и контролируют рН. Органическую фазу, содержащую кобальт, промывают последовательно двумя порциями 0,1 М раствора NaOH по 20 мл каждая и 10 мл воды. Погло-

шение органической фазы измеряют при 410 нм. Никель определяют, проводя ту же операцию в водной фазе при 430 нм.

Иногда для совместного определения кобальта и никеля используют $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор НСБА в бензоле [755, 982]. Применен метод спектрофотометрического анализа двухкомпонентной системы. При действии указанного реагента в органическую фазу переходят оба элемента:

	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
для комплекса Co	460	12,7
	500	1,84
для комплекса Ni	460	4,42
	500	5,46

Решают два уравнения:

$$A_{460} = \epsilon_{460} c(\text{Co}) l + \epsilon_{460} c(\text{Ni}) l,$$

$$A_{500} = \epsilon_{500} c(\text{Co}) l + \epsilon_{500} c(\text{Ni}) l,$$

где c — концентрация Co и Ni соответственно; ϵ — значения молярных коэффициентов погашения комплексов Co и Ni при указанных длинах волн.

По этим двум уравнениям и определяют концентрацию Co и Ni.

В аликвотной части раствора, содержащего микрограммовые количества обоих элементов, создают рН 8,4–9,1 добавлением 0,01 М HNO_3 и 0,01 М раствора аммиака до общего объема 25 мл. Водный раствор встряхивают с 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора НСБА в бензоле. Слои разделяют и измеряют оптическую плотность органической фазы при 460 и 500 нм. Делают соответствующий расчет и определяют содержание никеля и кобальта.

Методы определения меди, никеля и кобальта [821] при их совместном присутствии были описаны ранее.

Палладий

Палладий дает комплексные соединения с рядом β -дикетонов. Предлагается [815, 906] выделять комплексное соединение палладия 0,15 М раствором НТТА в метилпропилкетоне при рН 3,4–4,9, создаваемым добавлением 0,1 М растворов HCl и NaOH (перемешивать в течение 10 мин). Фазы разделяют и проводят измерение оптической плотности экстракта при 430 нм относительно раствора реагента. Предел обнаружения Pd составляет 0,6 мкг/мл. Определению мешают Sn (IV), Mn (II), Co (II). Допустимо присутствие незначительного количества Ti (I), Pb (II), Cd (II), Zn (II), Ni (II), Sb (III), Bi (III), Al (III), Pt (IV). Для определения палладия использован также НСБА [804].

К водному раствору добавляют $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор НСБА в бензоле, создают рН 3,5–6,5, перемешивают в течение 10 мин и измеряют оптическую плотность экстракта при 470 нм относительно раствора реагента. Линейность градуировочного графика соблюдается в интервале концентраций Pd 0,6–6,0 мкг/мл.

Раствор этого же реагента ($2 \cdot 10^{-3}$ М) в циклогексане также использован для определения палладия [973], но экстракцию образующегося хелата проводят в более кислой среде (рН 2,7). Поглощение экстракта измеряют при 355 нм.

Определение палладия и платины при их совместном присутствии. Представляет интерес метод, позволяющий определять платину и палладий при их совместном присутствии [452]. Оптические характеристики растворов комплексных соединений Pd и Pt аналогичны, но условия образования комплексов различаются.

Из раствора, содержащего Pt(IV) и Pd(II) в интервале pH 4,5–8,8, экстрагируют комплекс палладия 0,15 М раствором НТТА в бутаноле в течение 5 мин. Измеряют оптическую плотность экстракта при 410 нм ($\epsilon = 7879 \pm 15$). Окраска экстракта устойчива в течение 24 ч. Водную фазу концентрируют до малого объема, создают кислотность 6 М по HCl и проводят экстракцию комплекса платины. Поглощение измеряют в условиях, рекомендованных для определения палладия.

Незначительное влияние оказывают Pb(II), Tl(I), Cd(II), Sb(III), Bi(III), Al(III), Zn(II), Ni(II), Zr(IV). Определению Pd мешают Sn(IV), Mn(II), Co(II). Позднее рекомендовали некоторое изменение в методе определения платины.

Для определения платины органическую фазу, содержащую палладий, отделяют в условиях, описанных в работе [452].

Водный раствор, в котором находится платина (75–450 мкг), помещают в делительную воронку, вводят 10 мл 6 М HCl, чтобы кислотность раствора была в интервале 3,7–4,5 М, добавляют 10 мл 0,15 М раствора НТТА в бензоле и 5 мл ацетофенона. Встряхивают содержимое воронки в течение 5 мин и разделяют фазы. Водную фазу еще раз обрабатывают 2 мл бензола, 1 мл *n*-бутанола и объединяют органические фазы. К органической фазе добавляют 10 мл 1 М раствора SnCl₂ (в 2 М HCl) и встряхивают содержимое воронки в течение 5 мин. Органическую фазу, окрашенную в оранжевый цвет, переводят в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют до метки бутанолом. Измерение оптической плотности проводят при 410 нм. Содержание платины находят по предварительно построенному градуировочному графику.

Родий

Для определения родия к 2 мл испытуемого раствора, содержащего 20 мг родия(III), добавляют по каплям 10 М раствор NaOH до образования не исчезающего осадка и каплю конц. HClO₄ для его растворения. После этого добавляют 10 мл 0,5 М раствора НТТА в ацетоне и 1–2 мл ацетатного буферного раствора (1 М уксусная кислота и ацетат Na). Если происходит расслаивание раствора, добавляют ацетон. Нагревают раствор на кипящей водяной бане в течение 20 мин для удаления ацетона. Раствор переносят в делительную воронку, добавляют 30 мл бензола и энергично перемешивают. Органическую фазу отделяют и последовательно промывают 15 мл 6 М HCl и дважды (порциями по 15 мл каждая) 1 М NaOH, 8 М HNO₃, 6 М HCl, 2 М HF и 6 М HCl [517]. Концентрацию родия определяют по ранее построенному градуировочному графику.

Осмий

Предложен кинетический метод определения осмия в природных водах, основанный на его каталитическом действии в реакции окисления ацетилацетона NaJO₄.

Для определения нанogramмовых количеств Os в кювету, термостатируемую при 25°С, вносят 4 мл испытуемого (или стандартного) водного раствора, добавляют 0,1 мл 0,03 М раствора NaJO₄, 0,25 мл 0,28 М раствора ацетилацетона и 1 мл фосфатного буфера (pH 6,1–6,2). Измеряют оптическую плотность во времени (40–180 с) при 395 нм. Определению $1,3 \cdot 10^{-6}$ М осмия мешают кратные количества Ru(III) (0,5), Hg(II) (1,3), Au (1,5), Pt(IV) (2), Ag(I) (5,5), Ir (1,2), Rh(III) (25), ЭДТА (80) [766].

Установлено [816], что осмий, предварительно восстановленный до Os(III) (рН водной фазы 4,5), при добавлении 0,015 М раствора НТТА в бензоле образует комплексное соединение. Оптическую плотность органической фазы измеряют при 440 нм. Минимально определяемое количество — 1,3 мкг/мл Os.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ

β -Дикетоны нашли применение для определения сульфидов, фторидов и цианидов в водных растворах.

Для определения сульфидов рекомендованы методы, основанные на переходе моноацетилацетоната палладия в присутствии сульфида натрия в дитиоацетилацетонат палладия в интервале рН 4–6. Через 1,5–2,0 ч стояния смеси производят измерение оптической плотности раствора при 510 нм. Концентрацию сульфид-иона в растворе находят по ранее построенному градуировочному графику дитиоацетилацетоната палладия [651, 747].

В основу метода определения растворимых фторидов положено изменение окраски раствора, содержащего фториды, при переходе комплексного соединения ацетилацетоната железа в комплексное соединение фторида железа. Используют 0,5%-ный свежеприготовленный раствор ацетилацетоната Fe и стандартный раствор железа(III), содержащий 0,3 мг/мл. Для количественного определения фторидов использован визуальный колориметр (применяется голубой светофильтр, что соответствует области поглощения в интервале 450–480 нм) [316].

Известен метод определения цианидов с использованием комплекса Hg(TTA)₂, который переходит в цианид ртути [1031]. Предложен метод для определения VO_2^- , основанный на реакции β -дикетонов $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—C}_6\text{H}_4\text{X}$ (X = CH_3O , X = $(\text{CH}_3)_2\text{N}$; X = CH_3CONH , X = OH). В водно-этанольной среде в присутствии щавелевой кислоты образуются комплексы с максимальным значением ϵ :

X	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
CH_3O	420	3,64
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	525	2,29
CH_3CONH	480	1,98
OH	420	5,70

Большой чувствительностью обладает реагент с X = OH. Комплекс $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ с VO_2^- люминесцирует, этим методом определяют 1 нг/мл VO_2^- [661].

ДРУГИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Кроме указанных спектрофотометрических и люминесцентных, нашли применение пламенно-фотометрический, атомно-абсорбционный, полярографический, радиоактивационный, экстракционно-спектрофотометрический и масс-спектрометрический методы.

Определение ряда элементов другими физико-химическими методами, кроме рассмотренных ранее, перспективно с предварительным экстракционным выделением их в виде β -дикетонатов. Особенно это относится к методам пламенной фотометрии и атомной абсорбции.

Пламени-фотометрический метод. Метод нашел применение для определения некоторых элементов с предварительным экстракционным выделением их комплексов. Одним из первых было определено железо (III), экстрагируемое при pH 0,5–1,0 раствором НАА [457]. Экстракт распыляли непосредственно в пламя горелки и измеряли интенсивность линии железа при 372 нм. Метод позволяет определять 0,01 мг/мл железа.

Предложен метод определения алюминия с предварительным выделением его 0,1 М раствором НТТА в изобутилкетоне при pH 5,5–6,0 из аммиачного буферного раствора. Органический экстракт распыляют в кислород-ацетиленовое пламя горелки. Метод применен для определения алюминия в сплавах на основе магния и цинка [492].

Возможно определение лантана указанным методом. Для экстракционного выделения La из ацетатного буферного раствора применяют 0,1 М раствор НТТА в гексане (pH 5). Нижний предел обнаружения лантана составляет 0,05 мкг/мл. Для измерения используют интенсивную линию 743 нм. Если присутствуют в больших количествах Th (IV), U (VI), Cu (II) и Fe (III), их предварительно удаляют экстракцией раствором НТТА при pH 1,5 [716].

Сообщается [385, 432, 813] о возможности определения методом пламенной фотометрии микрограммовых количеств скандия, иттрия и РЗЭ с предварительным выделением их раствором НТТА в метилизобутилкетоне. Исключение составляют церий (IV) и прометий (III), а также Mn [623].

Спектральным эмиссионным методом определены следующие элементы: Dy – $2 \cdot 10^{-5}\%$, Sm (III) – $1,6 \cdot 10^{-4}\%$, Eu (III) – $1 \cdot 10^{-5}\%$ и Gd (III) – $8 \cdot 10^{-5}\%$ – с предварительной экстракцией их раствором НТТА в бензоле или хлороформе [1028].

Атомно-абсорбционный метод нашел применение для определения меди с предварительным выделением ее в виде ацетилацетоната и последующим определением указанным методом. Метод позволяет определять $2 \cdot 10^{-6}$ М меди [86]. Исследована возможность применения атомно-абсорбционного метода для определения Cr (III), Cu (II) и Fe (III) [651]. Установлено, что предварительное переведение в органическую фазу комплексов Cr (ТТА)₃, Cu (ТТА)₂ и Fe (ТТА)₃ позволяет определять эти элементы в количестве 3,5 мкг/мл. Указанный метод использован для определения Zn (II), выделенного предварительно в виде хелата в системе Zn (II)–НТТА–1,10-фенантролин–МИБК. Органическую фазу вносят в пламя ацетилен–воздух. Линейность градуировочного графика соблюдается до 10 мкг Zn (II) в органической фазе. Минимально определяемое количество – 1 мкг/мл цинка (II) [403, 463].

Полярографический метод применяется в сочетании с экстракцией β-дикетонатов отдельных элементов. Имеются данные [652] о полярографическом определении урана после отделения его от железа (III) экстракцией НАА. Для определения урана (IV) при наличии висмута к пробе, содержащей уран в количестве 0,1–1,0 мг, прибавляют раствор ЭДТА при соотношении ЭДТА: Вi = 30:1, доводят pH раствора до 7,5, добавляют 10 мл НАА, экстрагируют ацетилацетонат уранила и в экстракте определяют U (IV) полярографическим методом [652]. Предложен метод одно-

временного определения U(VI) и Fe(III) [522], которые экстрагируют из водного раствора ацетилацетоном и определяют U(VI) в экстракте полярографическим методом при добавлении в качестве электролита перхлората тетрабутиламмония; поддерживают pH 7 фосфатно-боратным буфером.

Предложен метод определения индия(III) и палладия(II) [294], которые предварительно последовательно экстрагируют из водного раствора: при pH 0,5 Pd(AA)₂ и при pH 9,0 In(AA)₃. Полярографируют в растворе толуола, применяя ртутный капельный электрод. При определении индия(III) мешающие элементы маскируют аскорбиновой кислотой и цианидом натрия. Метод позволяет определять 2–10 мкг металлов. Отмечается, что избирательность полярографического определения Pd повышается, если его проводить в растворе НАА в толуоле.

Показана возможность полярографического определения бериллия по обратимой реакции восстановления бензоилацетоната или дибензоилацетоната бериллия на фоне 1 М KCl и ДМФА. Этот метод позволяет определять ≥ 10 нг/мл бериллия. Мешающие элементы удаляют из экстракта резэкстракцией их в водную фазу раствором ЭДТА; Fe(III) предварительно восстанавливают раствором тиосульфата натрия в присутствии ЭДТА [1018].

Предложен полярографический метод определения никеля с предварительной экстракцией его раствором $5 \cdot 10^{-3}$ М HSTTA в толуоле при pH водной фазы 6,0–6,5; избыток реагента удаляют промыванием экстракта водным раствором (pH 9,0–10,0). Полярографируют, используя ртутный капельный электрод на фоне 0,1 М LiCl в смеси толуол–метанол (7:8). Никель определяют в интервале концентраций 10^{-3} – 10^{-4} М. Определению мешают Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pd(II) [585, 591].

Радиоактивационный метод нашел применение для определения отдельных элементов с предварительным выделением их в виде β -дикетонатов [697]. Предложено [707] экстрагировать 10 мкг золота ацетилацетоном в интервале кислотности 0,1–3 М по HCl с последующим определением его радиоактивационным методом. В работе [933] описано определение микрограммовых количеств кальция радиоактивационным методом. Мешающие элементы удаляют экстракцией НГТА. Марганец в микрограммовых количествах также может быть определен указанным методом с предварительной экстракцией его смесью НГФА и ТОФО в циклогексане [721]. Радиоактивационный метод использован для определения галлия и индия в рудах с применением изотопов ⁷⁶Ga и ¹¹⁶In [227в]. Из полученных ацетилацетонатов индий резэкстрагировали 6 М HCl при добавлении эфира в водную фазу; галлий оставался в органической фазе. Оба элемента (In(III) – в водной и Ga(III) – в органической фазах) определяли радиоактивационным методом. Предложен [432] селективный метод определения цезия с использованием изотопа ¹³⁴Cs.

Аликвотную часть раствора, содержащего $5 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл цезия и радиоактивный изотоп ¹³⁴Cs, помещают в центрифужную пробирку емкостью 50 мл, добавляют 5 мл 1 М раствора LiOH и 10 мл 2 М раствора Na₂CO₃. Экстракцию проводят равными объемами 0,5 М раствора НГТА в нитрометане или в нитробензоле (pH 8,7–9,0). После центрифугирования в аликвотной части (1 мл) измеряют радиоактивный изотоп ¹³⁴Cs.

Этот же метод без применения изотопа ^{134}Cs предложено использовать также для выделения цезия и определения его методом пламенной фотометрии.

Нейтронно-активационный метод представил возможность определения ряда металлов в полупроводниковых материалах с предварительной экстракцией их раствором НАА из солянокислого раствора [2276]. Этим методом определены V(V), Mn(II), Pb(II), Zn(II), Co(II) — $1 \cdot 10^{-7}\%$; Ga(III), Al(III), Ag(I), Na(I) — $1 \cdot 10^{-8}\%$; As(III), Cu(II), Fe(III), Mo(V), Bi(III) — $1 \cdot 10^{-9}\%$.

Масс-спектрометрический метод нашел применение для отдельного определения комплексов титана, циркония и гафния с НБТФА; смесь комплексов содержала ~ 2 мкг каждого соединения. Нижний предел обнаружения Ti(БТФА) $_4$ — $1 \cdot 10^{-11}$ г, Zr(БТФА) $_4$ — $5 \cdot 10^{-14}$ г, Hf(БТФА) $_4$ — $5 \cdot 10^{-12}$ г [849]. В работе [336] сообщается об определении 10^{-4} нг количеств Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) в виде хелатов с трифторацетилацетоном масс-спектрометрическим методом. В некоторых работах масс-спектрометрический метод использован для изучения свойств β -дикетонатов. Так, изучалась летучесть ацетилацетонатов ряда элементов: Ti(IV), V(III), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) [325, 326]. Найдено, что Ti(AA) $_3$, V(AA) $_3$, Mn(AA) $_2$ вследствие их легкой окисляемости необходимо изучать и определять в вакууме [849].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

β -Дикетоны используют как реагенты в анализе органических соединений. Следует отметить, что число таких исследований невелико. Имеются сведения об определении первичных и вторичных аминов, спиртов. Предложен также метод обнаружения сероуглерода [568].

Обнаружение сероуглерода. В работе Файгля [271] указаны методы обнаружения сероуглерода. β -Дикетоны в енольной форме дают с таллием в присутствии сероуглерода устойчивые нерастворимые в разбавленных кислотах соединения. При взаимодействии НАА, НБА и НДБА с таллием образуется либо осадок оранжевого цвета, либо раствор желтого цвета. Метод применяют для обнаружения сероуглерода в бензине.

Определение аминов. β -Дикетоны нашли применение для определения аминов [272, 952]. При конденсации 1,2-диаминов с β -дикетонами образуются семичленные гетероциклические соединения — гептозины, соли которых окрашены в фиолетовый или красный цвет. Далее определение проводят фотометрическим методом.

Навеску, содержащую 10–100 мг 1,2-фенилендиамина, растворяют в 0,5 мл конц. H_2SO_4 и разбавляют водой до объема 2 мл. После охлаждения осторожно добавляют 2 мл 0,5 М раствора NaOH и 1 мл 2%-ного раствора ацетилацетона. Через 3 мин фотометрируют раствор при 560 нм [114, 801].

При конденсации НАА с первичными аминами в присутствии альдегидов образуются производные 3,5-диацетил-2,6-лутидина [606].

К 5 мл испытуемого раствора, содержащего первичный амин, добавляют 1 мл реактива, нагревают в течение 10 мин при 100°C , после охлаждения разбавляют пиридином до объема 10 мл и фотометрируют при 415 нм. Реактивом служит смесь 2 мл НАА, 1 мл 30%-ного раствора формальдегида и 47 мл пиридина [784, 792].

Предложен чувствительный метод определения эпихлоргидрина (первичного амина) в воздухе [438].

К водному раствору, через который пропущен воздух, добавляют 2 мл 0,5 М раствора арсенита натрия, перемешивают и прибавляют 2 мл раствора, содержащего НАА, нагревают раствор в течение 3 мин, после охлаждения доводят до определенного объема и измеряют оптическую плотность при 412 нм. Для приготовления раствора, содержащего НАА, 25 г ацетата алюминия, 3 мл ледяной уксусной кислоты, 0,2 мл НАА разбавляют водой до объема 100 мл.

Предложен новый флюоресцентный метод определения формальдегида в водных растворах с применением НАА [965].

К водному раствору, содержащему CH_2O , прибавляют раствор НАА и оставляют на 1,5 ч при 20°С. После экстракции хлороформом образующегося окрашенного продукта — 3,5-диацетил-1,4-дигидролутинида измеряют флюоресценцию экстракта при 450 нм.

Предложен титриметрический метод определения енольной формы β -дикетона [891].

К испытуемому раствору добавляют в 4 раза больший по объему спиртовой раствор V_2 . После стояния добавляют 0,1 М спиртовой раствор β -нафтола до исчезновения окраски раствора и 10 мл 10%-ного раствора КЛ. β -Дикетон в енольной форме определяют титрованием выделяющегося J_2 0,05 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [891].

Показана возможность определения *n*-бутилового спирта, дибутилового эфира и метилбутилкетона по образованию смешанного комплексного соединения в системе $\text{V}(\text{V})$ — β -дикетон (НБА, НГТА, НФМБ-5).

Окрашивание органической фазы происходит с различной скоростью: 10, 30 и 60 мин для спирта, эфира и кетона соответственно, но, образовавшись, она остается устойчивой в течение нескольких часов. Линейность градуировочных графиков соблюдается в интервале следующих концентраций: для спирта — $2 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ М/л, для эфира $5 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ М/л и для кетона — $2 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-1}$ М/л. Используя различную скорость образования комплексных соединений ванадия с β -дикетонами в присутствии указанных органических веществ, а также различный интервал их определяемых концентраций, можно определять *n*-бутиловый спирт в присутствии метилбутилкетона и дибутилового эфира. Метод отличается простотой, хорошей воспроизводимостью. Этот метод применяется для определения других спиртов, эфиров и кетонов, малорастворимых в воде [284а].

Предложен титриметрический метод определения хлорпроизводных β -дикетон \ddot{O} в [321].

ПРИМЕНЕНИЕ β -ДИКЕТОНОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Для разделения и концентрирования ионов металлов в виде β -дикетонатов применяют в основном методы экстракции и хроматографии. При использовании метода экстракции одновременно происходит концентрирование микрокомпонента, что приводит к понижению определяемого минимума элементов на 2—4 порядка. β -Дикетоны перспективны и для группового концентрирования элементов с последующим определением их методами эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, пламенной фотометрии и люминесценции.

При экстракционном извлечении одного микрокомпонента из матрицы для его последующего определения часто применяют спектрофотометрический метод.

МЕТОДЫ ЭКСТРАКЦИИ

Вопросы механизма экстракции нами не рассматриваются, они освещены в ряде монографий и статей [79, 80, 82, 92, 168, 190, 253, 278, 584, 696, 927]. В основу экстракционного метода положено различие в устойчивости β -дикетонатов, а также их растворимости в двух несмешивающихся жидкостях. В указанных монографиях много внимания уделено факторам, влияющим на полноту образования внутрикомплексного соединения: коэффициенту распределения, константе диссоциации β -дикетона, его концентрации, ионной силе раствора, природе органического растворителя, pH водной фазы [17—19]. В основном эти факторы влияют на выбор условий реакции, скорость образования и полноту перехода β -дикетоната в органическую фазу.

Как для группового концентрирования, так и для разделения элементов важна скорость установления равновесия между фазами вода—органический растворитель, поэтому в последнее время широко развивается синергетическая экстракция. Наличие синергента в системе металл—вода— β -дикетон—органический растворитель позволяет не только ускорить процесс экстракции, но повысить выход экстрагируемого вещества до 100% и извлекать также практически неэкстрагируемые бинарные соединения β -дикетонатов. Теоретическое освещение роли синергента дано в ряде работ [79, 80, 83, 584, 587]. В основном используют два типа синергентов: фосфорсодержащие (ТБФ, ТОФО, ТФФО и др.) и азотсодержащие (пиридин, α, α' -дипиридил, 1,10-фенантролин и др.). Авторы работы [84, 881], исследуя влияние синергента (ТОФО) на экстракцию лютеция β -дикетонами различного строения, наблюдали вследствие процесса аддуктообразования изменение энтальпии (ΔH , ккал/М) в следующем порядке β -дикетонатов: НДПМ (5,5) < НБА (5,9) < НБФА (8,6), что представляет интерес для газовой хроматографии и фракционной сублимации. Экстракционное

количественное извлечение Cu(II) и Co(II) рядом β -дикетонот (в том числе и НТТА) выполнено с использованием синергента ТФФО. При этом установлен состав координационно насыщенных аддуктов: $\text{Cu(ТТА)}_2 \cdot \text{ТФФО}$ и $\text{Co(ТТА)}_2 \cdot 2\text{ТФФО}$. Известно, что Fe(II) не экстрагируется НТТА, но добавка пиридина приводит к количественной экстракции образующегося аддукта, что позволило предложить метод определения Fe(II) . Подобного рода аддукты образуют Co(II) , Ni(II) и Ag . В результате исследования аддуктообразования ацетилацетонатов Nd(III) и Er(III) с ТБФ, ТОФО и ТФФО, α, α' -дипиридилом и 1,10-фенантролином многими методами установлено, что фосфорсодержащие синергенты входят в координационную сферу, что приводит к дегидратации аддукта [300]. Рассмотрим применение отдельных β -дикетонот для экстракционного выделения и разделения элементов. Показано синергетическое действие ТФФО на усиление экстракции Ag с НАА и НТТА [793].

Ацетилацетон ранее других β -дикетонот нашел применение для решения аналитических задач [35, 668]. В работе [291] даны условия определения Be в биологических объектах. После минерализации образца создают рН 5,5–6,0 и экстрагируют Be(AA)_2 хлороформом. Измеряют оптическую плотность экстракта при 295 нм или реэкстрагируют бериллий HCl из органической фазы и определяют флюоресцентным методом с морином. В работе [658] для отделения Be сопутствующие элементы экстрагируют раствором НАА в четыреххлористом углеводе. Следует отметить, что выделению и отделению бериллия в виде ацетилацетоната посвящено много работ [960, 961]. Кох с соавт. предлагает метод определения бериллия в биологических объектах, богатых кальцием, основанный на предварительной экстракции Be в виде ацетилацетоната [647], существуют и другие методы [143].

Рекомендованы условия отделения бериллия от ряда элементов [9, 10, 98, 925]. Проведено выделение бериллия раствором ацетилацетона в CCl_4 при рН 9 из цветных сплавов; мешающие элементы Cu(II) , Zn(II) маскируют ЭДТА [925]. Изучены условия экстракции меди, цинка и бериллия раствором НАА; сообщается о количественном отделении меди от галлия при рН 2,1; рассматривается ацетилацетон как перспективный реагент для выделения In , Ga и Al в интервале рН 2,5–4,0 [926].

Ряд работ посвящен выделению и отделению урана (IV). Например, рекомендовано экстракционное разделение UO_2^{2+} и $\text{Bi } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствором ацетилацетона (рН 7,5) при наличии ЭДТА [652]. Исследовано [19] влияние больших количеств минеральных солей (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3) на экстракцию UO_2^{2+} (рН $\sim 7,0$) раствором ацетилацетона в хлороформе и Co(II) раствором ацетилацетона в бутаноле при рН 8,5, при этом наблюдалось увеличение экстракции в присутствии указанных солей. Предполагается, что указанные соли оказывают дегидратирующее действие на экстрагируемые комплексы Co(II) и UO_2^{2+} .

Предложен метод выделения ванадия из сталей экстракцией НАА в интервале рН от 0 до 3,0 [277]. Ванадий (V) предварительно восстанавливают до ванадия (III) цинком в атмосфере азота. Рекомендован метод разделения тория (IV) и РЗЭ раствором ацетилацетона в CCl_4 . Торий экстрагируют при рН 4,5; РЗЭ в интервале рН 1–8 не экстрагируются [253, 538]. Помимо методов, описанных выше, существуют и другие методы по раз-

делению элементов с применением НАА (см. монографии [79, 253]), а также работы [562, 596, 852].

В работе [277] описан метод выделения алюминия из водного раствора, содержащего другие элементы при pH 4–6 добавлением 50%-ного раствора НАА в хлороформе. При однократной экстракции выделяется 90% Al (III); определению мешают фториды. Из горных пород (после их разложения) выделяют алюминий и бериллий раствором НАА в диэтиловом эфире при pH 6–7 [520, 748]. Известен метод отделения микрограммовых количеств рения от миллиграммовых количеств ряда элементов: Mo(VI), W(VI), Cr(III), V(V), Sc(III), Tl(I), Os(III). Рений экстрагируют в виде хелата ацетилацетоном из щелочного раствора (0,5 М по NaOH) [647, 1033].

Теноилтрифторацетон, позволяющий проводить экстракцию β -дикетонатов ряда ионов металлов из более кислых сред, широко применяется для экстракционного концентрирования и разделения. Выбор условий для экстракции β -дикетонатов зависит от того, какие комплексы образуются: координационно насыщенные или ненасыщенные [79]. В связи с этим представляет интерес работа по разделению ^{90}Y и ^{90}Sr [18]. Эти элементы разделяют, экстрагируя координационно насыщенное соединение иттрия 0,1 М раствором НТТА в бензоле (pH 8) и выделяя из водной фазы координационно ненасыщенное соединение стронция 0,1 М раствором НТТА в полярном растворителе — изобутиловом спирте. Аналогичное разделение ^{90}Sr и ^{90}Y проведено японскими учеными [939]. Раствором НТТА в бензоле экстрагировали комплекс ^{90}Y , из водной фазы ^{90}Sr также извлекали бензольным раствором НТТА, но предварительно в водную фазу добавляли ацетон или метанол или диоксан.

Микрограммовые количества рения рекомендуется выделять раствором НТТА в изоамиловом спирте из 3,5–4,5 М H_2SO_4 . Определению не мешают UO_2^{2+} , Fe(III), Zr(IV), Tl(IV) при соотношении 1:1000 [453]. Описано выделение Cr(ТТА)₃ при pH 4,4 [694] и Co(ТТА)₃ · ТБФ [869].

Известен метод отделения миллиграммовых количеств Zr(IV) от Fe(III), U(VI), Th(IV), PЗЭ при кислотности 6 М по HCl раствором 0,5 М НТТА в ксилоле [726]. Для определения меньших количеств Zr(IV) экстракцию проводят последовательно дважды из 2 М HNO_3 также 0,5 М раствором НТТА в ксилоле. Перед экстракцией из раствора предварительно должны быть удалены оксалаты, фториды, сульфаты и фосфаты [720]. Отмечается [544], что из экстракта, содержащего цирконий, можно его реэкстрагировать 2 М HNO_3 , содержащей 0,01% H_2O_2 , H_2SO_4 или 1 М HNO_3 , предварительно окислив Ce(III) в Ce(IV) бромид-броматной смесью; из органической фазы Ce(IV) реэкстрагируют 10 М HNO_3 . Метод позволяет отделять Ce также от щелочных, щелочноземельных элементов и Am(III), Cm(III), Eu(III), Pu(IV), U(VI), Th(IV), Fe(III), Nb(V), Sb(III), Zr(IV) [908]. Рекомендовано проводить экстракцию Ce(III) 0,1 М раствором НТТА и синергента ТОФО в циклогексане при pH 2,8 из солянокислого или азотнокислого раствора [795]; Nb(V) и U(VI) также экстрагируются, но 1 М HCl реэкстрагируется только церий (на 99,8%). Если железо и кобальт присутствуют в больших количествах, то их рекомендуется предварительно удалять, экстрагируя в виде роданидов метилизобутилкетонем.

Скандий отделяют от PЗЭ двукратной экстракцией 0,5 М раствором

Таблица 62

Условия экстракционного отделения скандия от иттрия и лантаноидов

β -Дикетон	Растворитель	pH	Процент экстракции
НАА	Бензол	5–8	97; 99,3
	Бутилацетат	6–8	99; 94,4
НДБМ	Бензол	5	99,0
	Хлороформ	5	98,8
	Бутилацетат	5	95,0
НТТА	Бензол	1,5	97,0
	"	2,0	98,0

НТТА в ксилоле (pH 1,5) [775, 890]. С целью изучения условий отделения скандия от иттрия и лантаноидов проведена сравнительная экстракция скандия с рядом β -дикетонных (табл. 62).

Из табл. 62 видно, что НТТА позволяет экстрагировать скандий из более кислой среды, что гарантирует полноту его отделения от РЗЭ. Титан (IV) количественно отделяют от Zr(IV), Mo(VI), Sn(II), U(IV) и W(VI), экстрагируя их комплексы раствором НТТА в смеси изоамилового спирта и бензола (1:1) из 10,4–11,3 М HCl. Если присутствуют Co(II), Ni(II), Mn(II) и Cu(II), то их предварительно отделяют экстракцией (pH 6) тем же реагентом [507]. Из соединения урана скандий выделяется предварительной экстракцией 0,2 М раствором НТТА в ксилоле (pH 1–6) в присутствии винной кислоты [320].

Заслуживает внимания метод выделения из водного раствора (25 мл) микрограммовых количеств галлия (pH 4,5–6). Экстракцию хелата галлия проводят в течение 10 мин 10 мл $3 \cdot 10^{-2}$ М раствора НТТА в ксилоле. Галлий экстрагируют из органической фазы 10 мл 6 М HCl. Возможно отделение галлия от индия (при соотношении 1:500) при добавлении роданид-иона [471].

В работе [806] комплекс галлия, образующийся при добавлении 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора НДБМ в бензоле, предложено экстрагировать из раствора объемом 25 мл (pH 5). Экстракт встряхивают с 10 мл 0,05%-ного раствора роданида С. Минимально определяемое количество галлия 0,03 мкг/мл ($\epsilon = 2,68 \cdot 10^4$). Известен метод разделения Zr и Hf с использованием НТТА [595].

Ряд работ по разделению элементов с помощью теноилтрифторацетона приведены в монографиях [79, 253] и здесь не рассматриваются.

Кроме НАА и НТТА, для экстракционного разделения элементов использовались и другие β -дикетоны: НБА, НДБМ, НТФА, НДПМ, НГФА [341].

Известен метод разделения Y и Sr, La и Ba 0,1 М раствором НБА в бензоле: в экстракт переходят Y и La; остаются в водной фазе Sr и Ba [254].

Предложен метод для отделения лития от калия и натрия.

Раствор, содержащий все три элемента, выпаривают почти досуха, растворяют в 1 мл 1 М КОН и энергично перемешивают с 50 мл 0,1 М раствора НДПМ в эфире. Экстракцию повторяют дважды и отделяют таким путем Li от K и Na [546].

Известен метод выделения лития из металлического бериллия или его

оксида [314]. Литий предварительно экстрагируют 0,1 М раствором НДПМ в этиловом эфире; Ве(II) маскируют фторидами. Из органической фазы β -дикетонат лития реэкстрагируют 0,1 М HCl. Литий в количестве 3 мг может быть выделен из 1 г бериллия [670].

Исследована экстракция щелочных металлов рядом β -дикетонов [698]. Процент экстракции снижается в ряду: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$. Полностью экстрагируется литий и натрий равными объемами смеси бензоилтрифторацетона и трибутилфосфата; цезий извлекается в этих условиях на 62%.

Применение 10^{-3} М раствора HСВА в бензоле позволяет выделять 10 мкг Cu(II) (рН 6) при наличии ($n \cdot 10^{-4}$ мкг) Rb(I), Cs(I), Be(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), Pt(IV) и ($n \cdot 10^{-3}$ мкг) Tl(I), Sb(III), Rh(III), Fe(III), Th(IV), UO_2^{2+} , Ce(IV). Этот же реагент может быть использован для отделения меди(II) от никеля(II) и кобальта(II) [756, 967]. Для экстракционного отделения кобальта(II), никеля(II) и свинца(II) при рН 3,5 от меди(II), которую предварительно выделяют раствором того же реагента при рН 2,5, применяют $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор HSTTA в толуоле [977].

Известны работы по использованию метода экстракции для последовательного разделения элементов, но следует отметить, что β -дикетоны в данном случае нашли ограниченное применение. Так, предлагается метод последовательного выделения меди(II) 10^{-3} М раствором тиотеноилтрифторацетона в толуоле (рН 2,5) и никеля(II), кобальта(II) и свинца(II) (рН 3,5) [979, 980]. Отмечена легкая окисляемость реагента на воздухе. Для последовательного разделения Th(IV), Zr(IV), Fe(III) и Cr(III) применяют раствор НТТА в бензоле; при рН 1 извлекают Th и Zr, при рН 2 – Fe(III) и при рН 5,0–6,5 – Cr(III) [694].

В последнее время стал развиваться метод экстракции в расплавах реагентов с использованием β -дикетонов в качестве лигандов.

Так, при разделении циркония и гафния наибольшее различие в коэффициентах распределения получено в расплаве НБА из раствора HCl с добавлением лимонной кислоты. В расплаве получают насыщенные комплексы $\text{Zr}(\text{БА})_4$ и $\text{Hf}(\text{БА})_4$. При концентрации HCl > 5 М гафний практически не экстрагируется и цирконий может быть отделен [255].

Показано влияние температуры на экстракционное концентрирование бензоилацетоната циркония расплавом эвтектической смеси нафталин–дифенил [131]. С увеличением температуры возрастает константа экстракции, что позволяет проводить экстракцию в более кислой области. В работе [509] в качестве экстрагента для Nd(III), Eu(III), Gd(III), Yb(III) применялся НТТА в расплавах смесей с полифениламинами: триариламин, трибутилфосфин, трифенилфосфиноксидом. Лучшие результаты дала смесь НТТА–триариламин.

При проведении экстракционного разделения элементов следует принимать во внимание возможность соэкстракции [85]. Полного объяснения явления соэкстракции до настоящего времени нет. В работе [278], посвященной соэкстракции кальция с β -дикетонатами некоторых элементов, это явление объясняется образованием ассоциатов. Были исследованы соединения скандия с НАА, НТФА и НГФА. Отмечается, что соэкстрагирующим является элемент, имеющий тенденцию повышать координационное число, например $\text{Ca}[\text{ScL}_4]$ (L – β -дикетон). Изучено поведение кальция при экстракции β -дикетонатов Sc(III), Nd(III), Al(III), Fe(III) при раз-

Таблица 63

Примеры экстракционного концентрирования микроколичеств элементов в ряде объектов

Объект	Экстрагируемые элементы	Реагент; растворитель	pH водной фазы	Метод определения*	Предел обнаружения	Литература
Вода	Al, Cd, Cu, Tl	НТТА; МИБК	pH 5–8	Ат.-абс.	0,5–5,0 мкг/л	[86]
Водные растворы	Ag, Cd, Cu, Pb	НТТА; ДЭДТК, Кф, НОХ	Различные значения pH	Пф.	10^{-6} – $10^{-7}\%$	[296]
	La, Nd, Sc, Yb	НТТА; МИБК	pH 5,5	”	0,017–0,33 мкг/мл	[819]
	La, Nd, Sc, Yb	То же	pH 5,5	Ат.-абс.	0,006–0,33 мкг/мл	[813]
	Y	НТТА; гексан	pH 4,2–10	”	2,5 мкг/мл	[385]
	In, Pd	НАА	pH 0,5 (Pd) pH 9,0 (In)	Пол.	2–10 ppm	[294]
Алюминий, медь	Be	НАА; МИБК	pH 5–7	Ат.-абс.	10^{-3} – $10^{-4}\%$	[46]
Железо, сталь	Al	НАА	pH 4,7	”	$7 \cdot 10^{-4}\%$	[522]
Сплавы на основе цинка	Al	НТТА	pH 5,5–6	”	0,5 мкг/мл	[623]
	Al	НТТА; МИБК	pH 5,5–5,8	Пф.	0,5 мкг/мл	[492]
Чистое железо	Mn	То же	pH 8	”	$2 \cdot 10^{-4}\%$	[871]
Ni–Al-сплавы	Al, Fe	НТФА; бензол	pH 4,5–5,5 (Al) pH 1,5–2,0 (Fe)	Газ.-хр.	2–4 мг 6 мг	[741] [436, 743]

Продукты металлургии	In	НАА; диизопропиловый эфир	6M HBr	Люм.	0,004 мкг/мл	[907]
K ₂ CrO ₄ и Na ₂ CrO ₄ , особой чистоты Соединения тория	Cu	НАА	pH 3	Ат.-абс.	2 · 10 ⁻⁶ %	[86]
	Dy, Eu, Gd, Sm	НТТА; хлороформ, бензол		Сп.	1 · 10 ⁻⁴ – 1 · 10 ⁻⁵ %	[32]
Окислы РЗЭ	Eu	1,10-фенантролин, НТТА; коллидин или дифенилгуанидин	pH 6,5–7,5	Люм.	1 · 10 ⁻³ мкг/мл	[211]
	Eu	НТТА; коллидин или дифенилгуанидин	pH 5,0–7,0	Люм.	4 · 10 ⁻⁴ мкг/мл	[145]
GeCl ₄	Sm	То же	pH 6,5–7,5	Люм.	4 · 10 ⁻⁴ мкг/мл	[145]
	Cu, Fe, Zn, Se, As	НТТА; ТБФ; МИБК	8–10 M HCl	Ат.-абс.	5 · 10 ⁻⁴ – 5 · 10 ⁻⁷ %	[228в]
Земные, лунные породы; материалы	Be	НТФА	pH 5	Газ.-хр.	4 · 10 ⁻¹⁴ г	[484]
	Биолого-почвенные объекты	Cr	НТФА; бензол	Газ.-хр.	5,16 мг/г объекта	[358]
Сыворотка крови	Cr	То же	5,6–6,2	Газ.-хр.	5,6 нг/г	[699]

* Приняты следующие сокращения для методов определения: Ат.-абс. (атомно-абсорбционный); Пф. (пламенно-фотометрический); Пол. (полярографический); Газ.-хр. (газохроматографический); Люм. (люминесцентный); Сп. (эмиссионный спектральный).

личном значении pH (концентрация β -дикетона в бензоле 0,1–0,01 М). Установлено, что соэкстракция кальция с β -дикетонатами Sc(III) и Nd(III) увеличивается в ряду НАА < НТТА < НГФА и не наблюдается в случае Al(III) и Fe(III). Соэкстракция характерна для элементов, способных давать ассоциаты. В рассматриваемой работе с β -дикетонами получают соединения указанного типа [278].

Методы концентрирования получили развитие в связи с необходимостью понизить минимально определяемые количества отдельных элементов при анализе особо чистых веществ. Показано [230, 254], что при кислотности водной фазы от pH 9 до 4 М по HCl 0,2 М раствором НТТА в бензоле извлекаются ~30 элементов. При pH 5–9 извлекаются Li(I), Sr(II), Ba(II), Tl(I), Cd(II), при pH 1–5 – Al(III), In(III), Y(III), La(III), Tl(III), Ce(IV), Ce(III), Pb(II), Bi(III), Pa(IV), Am(III), Cm(III), Ba(II), Cf, Fm, при кислотности водной фазы 0,1–3 М по HCl – Zr(IV), Hf(IV), Th(IV).

Имеется целый ряд работ, в которых проводилось концентрирование одного или группы элементов. Результаты приведены в табл. 63. В меньшей степени метод экстракционного концентрирования применяют для отделения макрокомпонента от микрокомпонента [501]. Это связано с обычно встречающейся малой растворимостью внутрикислотных соединений в органическом растворителе и необходимостью использовать большие объемы последнего. При отделении микроэлементов примесей методом экстракции проводится или групповое концентрирование, или концентрирование одного микроэлемента, что и определяет выбор метода для их определения. Спектральный эмиссионный, полярографический и атомно-абсорбционный методы чаще применяют для определения при групповом концентрировании; люминесцентный и спектрофотометрический – для определения отдельных элементов.

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ФРАКЦИОННОЙ СУБЛИМАЦИИ

С середины 1960-х годов начали появляться работы по исследованию и применению метода фракционной сублимации β -дикетонатов металлов в связи с широким развитием газовой хроматографии и использованием этого процесса для прямого разделения и определения металлов [315, 375, 484, 713, 849]. Для решения этих задач желательно располагать хелатами, не содержащими кристаллогидратов. Методы для разделения и получения в чистом виде β -дикетонатов металлов освещены в работах [95, 374, 849]. Практическое применение метода сублимации осложняется рядом побочных процессов, которые при этом могут возникать. К таким относятся: разложение β -дикетонатов, их гидратация, гидролиз и полимеризация комплексов [142]. Предполагают, что причиной нелетучести также может являться координационная ненасыщенность мономерных β -дикетонатов, например у соединений РЗЭ [893].

Проведено детальное исследование свойств и условий получения ацетил-ацетонатов РЗЭ, содержащих различное число кристаллогидратов и безводных соединений, с привлечением ряда физических и физико-химических методов [139, 140, 141]. Показана сложность процесса получения безвод-

ных соединений и причины отсутствия сублимации ацетилацетонатов РЗЭ. Изучен процесс аддуктообразования β -дикетонатов РЗЭ с фосфор-(ТБФ, ТОФО и ТФФО) и азотсодержащими (α, α' -дипиридины и 1,10-фенантролин) соединениями [68, 69]. Установлено, что фосфорсодержащие лиганды входят в координационную сферу ионов РЗЭ, в этом случае получают соединения РЗЭ, не содержащие кристаллогидратов. Введение азотсодержащих лигандов не дает положительных результатов. Использование различий в летучести ацетилацетонатов РЗЭ и элементов, близких им по свойствам, позволило применить метод фракционной сублимации для отделения ацетилацетонатов Sc(III) от Th(IV), U(IV), UO_3^{2+} , а также Sc(III), U(IV) и Th(IV) от РЗЭ [349, 651]. Эти же авторы при исследовании летучести комплексов РЗЭ с фторированными β -дикетонами установили, что соединения РЗЭ с НГФА более устойчивы и летучи, чем соединения РЗЭ с НТФА, поэтому в вакууме можно разделить, используя НГФА, пары элементов: La–Tm, Pr–Tm, Nd–Tm, Ce–Th, La–Yb, Ce–Yb, Nd–Tb, Pr–Tb. Но метод фракционной сублимации не позволяет разделить стоящие рядом соединения РЗЭ.

Авторы работ [142, 349, 350] сообщают о разделении La–Tm, Nd–Tb, Ce–Tm, La–Tb, Pr–Tm, Pr–Tb, Ce–Yb, Nd–Tm [485] в режиме фракционной сублимации диваловалметанатов РЗЭ. Изучен процесс фракционной сублимации диваловалметанатов некоторых РЗЭ в режиме газовой хроматографии [124, 142]. Установлено, что Y(III) и Pr(III) могут быть разделены методом фракционной дистилляции их растворов в трансформаторном масле; Pr определяют, измеряя поглощение дистиллята при 444 нм; количество Y находят по разности из суммы окислов, предварительно выделенных в виде оксалатов. В теоретическом аспекте рассмотрен вопрос о применении метода сублимации для разделения β -дикетонатов металлов и приведены теплоты сублимации соединений главным образом переходных и редкоземельных элементов с рядом фторированных и нефторированных β -дикетонов [95]. В табл. 64 приведены теплоты сублимации, взятые из работы [95], для соединений элементов с наиболее распространенными β -дикетонами. Сопоставляя эти данные, можно увидеть, что природа лиганда и иона металла сказывается на летучести комплексов. У ряда фторированных β -дикетонатов величины теплот сублимации ниже, чем у нефторированных аналогов (для одних и тех же металлов), что и используется в газовой хроматографии. Но эти закономерности соблюдаются не для всех элементов; например, для Al(III), Fe(III) величины ΔH_s больше для комплексов с НТФА, чем для соединений с НБА и НАА.

Сделано предположение, что строение реагента влияет на энергию межмолекулярного взаимодействия внешней сферы комплекса и энергию межмолекулярных контактов металла [194]. Очевидно, указанное различие во взаимодействии в зависимости от строения молекулы β -дикетона и свойств иона-комплексобразователя и приводит к получению различных значений ΔH_s . Из табл. 64 видно, что у безводных диваловалметанатов РЗЭ, кроме Gd и Lu, наблюдается снижение величин ΔH_s с увеличением атомного номера элемента. Это объясняют уменьшением энергии межмолекулярного взаимодействия [96]. Из этого ряда выпадает гадолиний, что связано с изменением координационного числа этого элемента. Метод фракционной сублимации, как уже отмечалось, применяют для прямого

Таблица 64
Теплоты сублимации β -дикетонатов [95]

β -Дикетон	Элемент	ΔH_s , ккал/моль	β -Дикетон	Элемент	ΔH_s , ккал/моль
НАА	Be(II)	8,91	НБФА	Be(II)	7,78
	Ni(II)	16,5		Ni(II)	0,915
	Al(III)	4,58		Al(III)	13,2
	Fe(III)	4,67		Fe(III)	8,56
	V(III)	24,6		Co(III)	12,2**
	Co(II)	15,0		Ni(II)	5,95**
НТФА	Co(III)	3,11	НТТА	Co(II)	4,24
	Be(II)	7,28		Co(III)	10,9**
	Ni(II)	8,14		Fe(III)	41,1
	Cu(II)	12,1		Al(III)	10,5
	Al(III)	9,56		НДПМ	La(III)
Fe(III)	20,8	Pr(III)	39,52		
НБА	Be(II)	4,71	Nd(III)		37,86
	Ni(II)	10,1	Sm(III)		36,0
	Co(II)	22,9*	Eu(III)		34,55
	Co(III)	9,31*	Gd(III)		38,55
	Al(III)	4,90	Tb(III)		33,81
	Fe(III)	2,68	Dy(III)		31,90
			Ho(III)		31,40
			Er(III)		31,82
			Tm(III)	31,39	
			Yb(III)	31,86	
			Lu(III)	32,08	

* Данные взяты из работы [61];

** Из работы [893].

Таблица 65
Зоны кристаллизации β -дикетонатов [95]

β -Дикетон	Элемент	Зона кри- сталлиза- ции	β -Дикетон	Элемент	Зона кри- сталлиза- ции	
НАА	Be(II)	31–15	НТФА	Be(II)	40–20	
	Al(III)	82–60		Al(III)	42–22	
	Co(II)	88–67		Ni(II)	95–79	
	Ni(II)	111–86		Pd(II)	89–56	
	Pd(II)	92–74		Rh(III)	79–60	
	Rh(III)	116–86		Cu(II)	63–50	
	Cu(II)	102–82		Fe(III)	64–59	
	Zn(II)	38–31				
	Cd(II)	137–117				

Таблица 66

Сублимация β -дикетонатов щелочных металлов

β -Дикетон	Элемент	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{суб}, ^\circ\text{C}$	β -Дикетон	Элемент	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{суб}, ^\circ\text{C}$
НГФА	Li	300	200	НТДМА	Na	230–232	185
	Na	200	185		K	240–205	195
	K	230	200		Cs	186–187	190
	Rb	200	195	НТПМ	Li	256	200
	Cs	215–217	190		Na	180	200
	Li	250	190				

разделения металлов, используя различие в зонах их кристаллизации (табл. 65).

Данные табл. 65 позволяют прийти к заключению о возможности отделения в виде ацетилацетонатов Be от Al, Co, Ni, Pd, Rh, Cu и Cd. Для фторированных аналогов такого четкого разделения не наблюдается [346, 348]. При использовании метода фракционной сублимации в вакууме лучшие результаты получены для ацетилацетонатов по сравнению с соответствующими соединениями элементов с НТТА. Разделены смеси Ba–Mg, Fe–Mg–Al, Fe–Al. Хелаты лития и натрия с НГФА сублимируются в широком интервале температур, выше 185°C – без разложения (табл. 66).

Предложен метод гомогенного осаждения для отделения РЗЭ от тория (IV) и церия (IV) с использованием дибензоилметана [1027]. Методом гомогенного осаждения из раствора, имеющего кислую реакцию, выделяют Th (IV), Ce (IV) и все РЗЭ. К выделившемуся кристаллическому осадку дибензоилметанатов (без отделения от маточного раствора) добавляют раствор формальдегида. Кристаллический осадок дибензоилметана тория отделяют. Дибензоилметанат церия (IV) и дибензоилметанаты других лантаноидов переходят в раствор, который нагревают до удаления формальдегида. После разрушения формальдегида фильтрат нагревают; при действии кислорода воздуха церий (III) окисляется до церия (IV) и выделяется в виде кристаллического осадка дибензоилметаната Ce (IV), который отделяют. Дибензоилметанаты других РЗЭ остаются в растворе.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

β -Дикетоны нашли применение для разделения и концентрирования элементов с использованием различных видов хроматографии: газовой, тонкослойной и распределительной (колоночной и бумажной). В последнее время для колоночной распределительной хроматографии установилось наименование экстракционной.

Число работ по экстракционной хроматографии с использованием β -дикетонов увеличивается. Развитию метода способствует его более простое аппаратное оформление по сравнению с газовой хроматографией. Из газохроматографических методов будет рассмотрено применение газожидкостной хроматографии. Использованию указанных видов хроматографии обычно предшествует экстракция определяемых элементов или их

смеси, что позволяет определять нанограммовые и пикограммовые количества элементов благодаря их предварительному экстракционному концентрированию, часто с использованием системы М- β -дикетон-синергент.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод газожидкостной хроматографии с применением β -дикетонов успешно развивается последние 25–30 лет и используется для разделения и определения многих элементов. Опубликован ряд монографий и обзоров, в которых изложены теоретические основы метода, показаны его возможности, преимущества и недостатки по сравнению с другими физико-химическими методами [13, 14, 105, 169, 241, 243, 377, 613, 847].

При использовании метода газожидкостной хроматографии с предварительной экстракцией смеси хелатов происходит концентрирование элементов; на выходе из колонки проводят детектирование элементов, что является большим преимуществом этого метода. Следует отметить, что при использовании рассматриваемого метода в подавляющем большинстве случаев избыток β -дикетона предварительно отмывается из экстракта раствором щелочи, так как реагент, находясь в избытке и обладая большей летучестью, чем β -дикетонат, искажает форму получаемых пиков и осложняет детектирование элементов. В последнее время предложен новый метод удаления избытка реагента, мешающего определению металлов с использованием детектора по захвату электронов.

При определении Cr(III) с теноилацетоном раствор хелата в гексане пропускают через колонку с ионообменной смолой (хелакс 100), промывают колонку 0,1 М раствором КОН [314, 319, 367].

В работе [897] описано получение хелатов непосредственным воздействием реагента на металлы или их оксиды в запаянной ампуле при 170°С. Но в настоящее время хелаты выделяют предварительной экстракцией. На первой стадии развития метода у ряда исследователей часто получались невоспроизводимые результаты [169, 853]. Как выяснилось, одной из причин являлось наличие кристаллогидратов воды в молекуле β -дикетоната, что приводило к возникновению протолитических процессов, разложению молекулы комплекса и сказывалось на его летучести.

Детальное исследование взаимодействия ацетилацетонатов РЗЭ с ТБФ, ТОФО, ТФФО и аминами с привлечением большого числа физико-химических методов показало, что фосфорсодержащие лиганды входят в координационную сферу и вызывают полную дегидратацию ацетилацетонатов РЗЭ [503]. Правильный выбор температуры, необходимой для возгонки β -дикетонатов и недостаточной для их разложения, способствовал получению воспроизводимых результатов. Это привело к поиску и синтезу β -дикетонов различного строения, с которыми получают β -дикетонаты, не содержащие кристаллогидратов воды и устойчивые при определенной температуре. Появились работы по влиянию структуры молекулы реагента на летучесть его комплексов [997].

Метод газожидкостной хроматографии используют для анализа различного рода объектов. Большим преимуществом метода является возможность его применения к анализу в малых объемах жидкостей, содержащих смесь элементов, например в плазме крови и других биологических объек-

Таблица 67

Абсолютные пределы обнаружения элементов различными методами ($n \cdot 10^9$ г)

Элемент	Абсорбционная спектроскопия	Флюоресцентные методы	Атомно-абсорбционные методы	Пламенная фотометрия	Нейтронно-активационные методы	Эмиссионная спектроскопия	Масс-спектроскопия с ионовым источником	Газовая хроматография с детектором
Al	0,5	0,5	100	4	1	3	0,02	0,02
Cr	7	—	2	0,5	100	1	0,05	0,00003
Co	3	20	2	8	0,5	5	0,05	0,04
Be	8	1	10	20	—	0,2	0,008	0,004
Rh	50	—	20	10	0,05	200	0,09	0,002

тах. По чувствительности метод газожидкостной хроматографии конкурирует с радиоактивационным и масс-спектрометрическим. При подборе подходящего детектора можно определять нанограммовые и пикограммовые количества элементов [306]. Успехи газовой хроматографии обязаны быстрому развитию способов детектирования элементов в газовой фазе. Для определения элементов в виде β -дикетонатов большое распространение получил детектор по захвату электронов. Но используют и другие высокочувствительные детекторы: масс-спектрометрический, микроволновой-эмиссионный, пламенно-фотометрический [243]. Показана также возможность использования в качестве детектора летучих хелатов атомно-абсорбционного спектрометра с непламенной атомизацией [856, 866]. В табл. 67 приведены в зависимости от применяемого метода данные по пределу обнаружения некоторых элементов, взятые из монографии [274] и дополненные данными по газовой хроматографии из обзора [242].

Первыми по газохроматографическому определению элементов в виде β -дикетонатов были работы, выполненные Ледером в 1955 г., с использованием НАА [668]. Для определения многих элементов метод, предложенный Ледером, давал невоспроизводимые результаты. В дальнейшем удалось четко разделить и определить Al(III) и Be(II) и впоследствии Be(II) и Sc(III) [167, 242]. Разработан метод определения Be(II) в растворах, содержащих Al(III), Fe(III), Ca(II), с предварительной экстракцией Be(AA)₂ при pH 4,5–5,0; избыток НАА перед хроматографированием удаляется 0,1 М раствором NaOH. Минимально определяемое количество — 0,1 мг/мл Be(II) [166]. Большое число работ по использованию ацетилацетонатов металлов в аналитической химии приведены в указанных монографиях и обзорах и здесь не приводятся.

Позже внимание исследователей привлекли фторирование β -дикетоны. Комплексы с этими лигандами летучи при более низкой температуре, чем комплексы с ацетилацетоном [742, 970]. Так, например, ацетилацетонат хрома испаряется при температуре 100°, а гексафторацетилацетонат — при 30°C [12, 169]. При систематическом исследовании комплексов Al(III), Ga(III), In(III) с рядом нефторированных (НАА, НБА, НДБМ) и фторированных (НТФА, НГФА, НБТА, НФТА, НТТА) β -дикетонов было установлено, что наличие в молекуле β -дикетона группы CF₃ увеличивает летучесть

хелатов, что позволяет проводить их хроматографирование при более низкой температуре и уменьшает опасность термической диссоциации комплексов [995].

Из фторированных β -дикетонатов большее распространение получили НТФА, НГФА и НГДО. Ряд работ выполнен с НТТА.

Трифторацетилацетон нашел достаточно широкое применение для количественного определения элементов [242, 331, 518]. В одной из первых работ [853] была исследована летучесть соединений Al(III), Ga(III), In(III), Be(II) с НТФА и найдены условия их разделения и определения. Установлено, что трифторацетилацетонаты Sr(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), Zn(II) не мешают определению указанных выше элементов. Метод позволяет определять следующие количества элементов:

Ион	$T_{\text{субл.}}^{\circ} \text{C}$	Предел обнаружения, мкг
Be(II)	85	0,07
Al(III)	115	0,37
Ga(III)	115	2,08
In(III)	120	0,12

Авторы сообщают также о разделении некоторых элементов цериевой подгруппы РЗЭ. Исследование выполнено на растворах чистых солей с применением термоионного детектора. Сравнительно большое число работ посвящено методам определения бериллия.

Метод определения малых количеств бериллия с предварительным выделением его комплекса с НТФА предложен в работе [832]. При использовании детектора по захвату электронов предел обнаружения Be составил $4 \cdot 10^{-13}$ г. Определению 10–50 нг Be не мешают 1 мкг Al(III), Fe(III), Co(II), Mn(II), Mg(II), Zn(II), Cu(II); 2 мкг $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 6 мкг NaF (рис. 5). Определению 0,1 мкг/мл Be(II) не мешают 50 мкг/мл Fe(III). Большое число элементов рекомендовано маскировать ЭДТА. Несколько позднее (применяя также НТФА) рекомендован метод определения Be в виде трифторацетилацетоната в биологических объектах с детектором по захвату электронов. Для анализа объекта, содержащего 5–50 мкг/мл Be, достаточно взять 0,05 мл раствора объекта [949]. Метод рекомендован для определения Be в воздухе, что является непростой задачей. После предварительной обработки фильтра, сорбиовавшего примеси Be в воздухе, выделенный трифторацетилацетонат Be(II) помещают в хроматографическую колонку с детектором по захвату электронов. Этим способом определено 10^{-13} г Be [70]. Известен метод определения лития в бериллии и оксиде бериллия. Отделение лития от макрокомпонента осуществляется экстракцией его раствором НДПМ в диэтиловом эфире при добавлении NaF, маскирующего бериллий [315].

Метод с применением НТФА использован также для определения алюминия в уране, что позволяет определять $1 \cdot 10^{-6}$ % этого элемента с применением детектора по захвату электронов [526]. В работах [743, 863] рекомендуется метод определения $\sim 1\%$ Cu(II), $\sim 1\%$ Fe(III) и 0,5% Al в сплавах с предварительным выделением их хлороформным раствором НТФА (рН 4,5–5,5).

Много внимания уделено определению Al(III) и Cr(III). В сплавах на основе железа определяют 0,014% Cr(III) и 0,046% Al(III) с предварительной

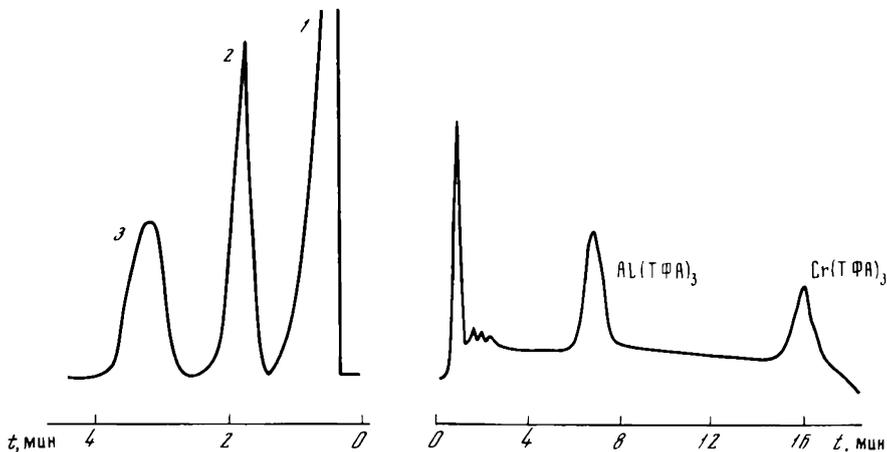


Рис. 5. Разделение трифторацетилатов Ве и Al в бензоле

1 — чистый растворитель (бензол); 2 — $\text{Ве}(\text{TFA})_2$; 3 — $\text{Al}(\text{TFA})_3$

Рис. 6. Определение Al (0,046%) и Cr (0,14%) в виде теноилтрифторацетонатов в сталях

экстракцией их НТФА и применением детектора по захвату электронов [519] (рис. 6). Предложен метод определения пикограммовых количеств этих элементов с НТФА в воде с использованием того же детектора [533]. Для определения Cr(III) в биологических объектах предложен метод его определения с предварительной экстракцией раствором НТФА в бензоле и использованием микроволнового эмиссионного детектора. Метод позволяет определять 5,6 нг Cr(III) в 1 г объекта [358]. Определение наногаммовых количеств Cr(III) в органических и неорганических объектах проведено с детектированием атомно-абсорбционным методом. После минерализации объекта Cr(III) выделяют раствором НТФА в метилизобутилкетоне, затем 0,2 мл этого раствора вводят в систему газового хроматографа с детектированием Cr(III) атомно-абсорбционным методом. Измеряют высоту пика $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ или сравнивают отношение высот пиков $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ и его комплекса с гептафтордиметилгексаноном, одинаковое количество которого вводят на стадии экстракции (метод внутреннего стандарта). Этот прием обеспечивает воспроизводимость градуировочного графика [1027]. С использованием НТФА выполнено разделение Sc(III), Al(III) и Ве(II) [513]. Дан метод определения 0,04 мкг/мл Cr(III) в сыворотке крови с НТФА с применением детектора по захвату электронов [847].

Кроме НТФА, нашли применение и другие фторированные β -дикетоны. Комплексы с НГФА отличаются большей летучестью, они возгоняются при более низкой температуре по сравнению с другими фторированными β -дикетонами и отличаются большой устойчивостью. Но этот реагент получил меньшее распространение, возможно, это вызвано сложностью его синтеза; он отличается большой гигроскопичностью [228].

В монографии Мошьера и Сиверса [169] приведен ряд примеров определения металлов с НГФА, в том числе определение при совместном присутствии Ti(IV), Nb(V) и Ta(V). В обзоре [242] рассмотрены примеры

получения гексафторацетилацетонатов Al(III), Cr(III), Fe(III), Be(II), Cu(II), Ga(III), Ru(III) и Rh(III). При этом отмечается большая достоверность результатов по отдельному определению Al(III), Cr(III), Be(II).

Кроме рассмотренных выше фторированных β -дикетонатов, нашел применение и гептафтордиметилотоктандиен (НГФОД). Следует отметить работы, выполненные Соколовым и Нестеренко [246], по определению ванадия. Детально исследованы комплексы V(III, IV) с рядом фторированных β -дикетонатов: трифтордиметилгександионом (НТФДГ) и гептафтордиметилотоктандионом (НГФОД) [НТФГ называют также пивалоилтрифторацетоном (НПТА)] [246]. β -Дикетонаты предварительно были выделены в твердом виде. Установлено, что комплексы V(III) имеют преимущество при хроматографировании по сравнению с таковыми для V(IV). Гептафтордиметилотоктандион более пригоден для обнаружения меньших количеств V(III); с использованием пламенно-ионизационного детектора предел обнаружения V(III) составляет $2 \cdot 10^{-9}$ г. Эти же авторы применили НГФОД для определения ванадия в полимерах, полученных на основе ванадиевого катализатора, и в ряде комплексов ванадия [246]. Показана возможность определения пикограммовых количеств V(III) с применением детектора по захвату электронов. Представляет интерес работа [245], в которой приведены данные по составу и пределам обнаружения для β -дикетонатов V(IV) и V(III):

β -Дикетонат	Предел обнаружения, мкг/мл
VO(ТФА) ₂	$5 \cdot 10^{-7}$
V(ТФА) ₃	$2 \cdot 10^{-9}$
V(ПТА) ₃	$2 \cdot 10^{-9}$
V(ГФОД) ₂	$2 \cdot 10^{-9}$
V(ГФОД) ₃	$2 \cdot 10^{-12}$

Более низкий предел обнаружения дают β -дикетонаты V(III), особенно с НГФОД. Исследования проводились с пламенно-ионизационным детектором и детектором по захвату электронов. В работе показана возможность одновременного определения ванадия и алюминия из одной пробы полимера с использованием НГФОД (рис. 7). Растворение навески образца в смеси 10%-ного раствора H₂SO₄ и НГФОД препятствует образованию соединений V(IV).

Авторами работы [339] при изучении летучести или стабильности фторированных и нефторированных β -дикетонатов Al(III), Cr(III), Fe(III) установлено, что лучшие результаты получены с НПТА, и найдены условия разделения указанных элементов.

Рекомендован метод определения Al(III) в полиэтилене [248]. После предварительного детального исследования условий выделения Al(III) в виде хелатов с НТФА и НПТА авторы отдали предпочтение последнему, так как Al(ПТА)₃ не захватывает полимера (объекта) в процессе хроматографирования, дает хорошую воспроизводимость результатов и позволяет определять $2,5 \cdot 10^{-5}$ % Al при навеске 50 мг объекта.

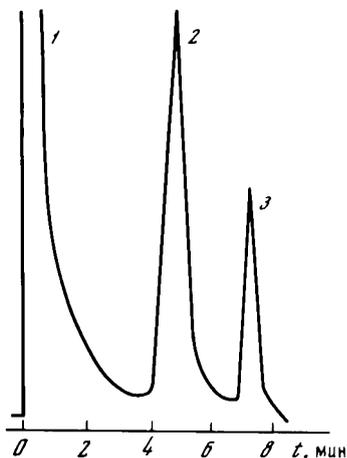
Много работ посвящено разделению и определению РЗЭ с фторированными β -дикетонами. При исследовании летучести хелатов лантаноидов с НТФА и НДПМ установлено ее изменение в зависимости от изменения

Рис. 7. Разделение V(III) и Al(III) в виде хелатов с 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил октан-4,6-дионом в гептане

1 — чистый растворитель (гептан); 2 — AlL_3 ; 3 — VL_3

массы атома РЗЭ [346]. Показана возможность разделения La—Tb, Th—Ga и Ti—Lu в виде хелатов с НДПМ. В работе [485] исследована летучесть многих комплексов РЗЭ с дивалоилметаном и найдено, что полученные хелаты термически устойчивы, имеют состав $M(ДПМ)_3$. Большинство хелатов при нагревании до $300^\circ C$ в атмосфере гелия при охлаждении сохраняют прежний состав. Показано, что La(III), Sm(III), Gd(III), Tb(III), Tm(III) и Y(III) можно разделить.

Предложен метод разделения смеси РЗЭ с последующим определением Sc(III), La(III), Er(III), Dy(III), Sm(III) при $150\text{--}200^\circ C$ и Nd при $200\text{--}270^\circ C$ с использованием НПТА [882]. В работе [994] описано получение хелатов Y(III) и РЗЭ с изобутирилпивалоилметаном и исследование их термогравиметрическим и газохроматографическим методами. Наблюдались отдельные пики элементов, но полного разделения их достичь не удалось. В работах [881, 883] было установлено, что комплексы Sc, Y, РЗЭ (кроме Pr(III), Ho(III) и Tm(III)) не содержат кристаллогидратов воды. С детектором по теплопроводности кататометром проводимости достигнуто следующее разделение:



1. Элемент	Sc(III)	Lu(III)	Er(III)	Dy(III)	Sm(III)
Предел обнаружения, мкг	??	86	83	123	90
2. Элемент	Sc(III)	Y(III)	Tb(III)	Sm(III)	
Предел обнаружения, мкг	9-91	107	123	123	
3. Элемент	Sc(III)	Yb(III)	Gd(III)		
Предел обнаружения, мкг	9	114	106		

С этим же реагентом (НПТА) получены хелаты Lu(III), Dy(III) и Sm(III), не содержащие кристаллогидратов воды. Определение проводили с детектором по захвату электронов [882, 948].

В последние годы много внимания уделено использованию синергической экстракции для предварительного более полного выделения β -дикетонатов с последующим определением элементов газохроматографическим методом. Ценным свойством получаемых смешанных комплексов является их хорошая летучесть, так как они не содержат кристаллогидратов воды, обладают хорошей термической устойчивостью и количественно переходят в органическую фазу. В качестве синергента используют обычно ТБФ, ТБФО и ТОФО [587].

Исследованы [899] аддукты с НПТА: $Lu(ПТА)_3 \cdot ТБФ$, $Lu(ПТА)_3 \cdot 2ТБФ$; $Eu(ПТА)_3 \cdot 2ТБФ$; $Lu(ПТА)_3 \cdot 2ТОФО$ — и установлено, что эти соединения при хроматографировании не разлагаются и раствор аддук-

та Eu(III) в ацетоне флюоресцирует. Уделяется большое внимание образованию комплексов РЗЭ с участием синергентов [378, 381, 720, 955]. В работе [895] использованы β -дикетоны — додекафтороктандион и декафторгептандион и синергенты — ТБФ, ТБФО, ДБСО и ДМСО. Приведены результаты разделения отдельных групп РЗЭ, но полного разделения РЗЭ достичь не удалось.

В обзоре [243] при рассмотрении работ с использованием ряда β -дикетонов с синергентами и других разнолигандных соединений отмечается, что в настоящее время задача разделения всех РЗЭ газохроматографическим методом остается неразрешенной. Очевидно, требуется еще более глубокое и многостороннее изучение свойств и структуры всех компонентов разнолигандных комплексных соединений, о чем говорится в работе Золотова [79].

Авторы работ [771] проводили синергическую экстракцию Zn(II), Cd(II), Pb(II) с гексафторпентандионом и ТБФО и ДБСО. При хроматографировании устойчиво только соединение цинка; аддукты Pb(II) и Cd(II) разлагаются в хроматографической колонке. Количественная экстракция цинка протекает при pH 4,5–6,0; состав соединений: $Zn(\text{ГФПД})_2 \cdot \text{ТБФО}$ и $Zn(\text{ГФПД})_2 \cdot 2\text{ДБСО}$. Предложен метод определения урана и тория с предварительным извлечением их в виде аддукта действием декафторгептандиона и ДБСО [896]. Представляет интерес исследование комплексов Fe(II) и Fe(III) с гексафторацетилацетоном и трибутилфосфином и поведение их в хроматографической колонке. Состав соединений: Fe(II) — Fe(II)(ГФА)₂ · 2ТФБ и Fe(III) — Fe(III)(ГФА)₃ · ТБФ (одна молекула НГФА в соединении является монодентатным лигандом). В хроматографической колонке соединения ведут себя различно: FeL₂ · 2ТБФ неустойчиво, оно диссоциирует; в комплексе FeL₃ · ТБФ Fe(III) восстанавливается до Fe(II) [957]. Образование смешанных комплексных соединений Mn(ГФА)₂ · 2ДБФ и Mn(ГФА)₂ · 2ТБФО с симметричными, хорошо воспроизводимыми пиками дает возможность построить градуировочные графики для количественного определения марганца [134]. Аналогичные результаты получены для аддуктов Fe(II), Cu(II) и Co(II).

Имеется не очень много работ по использованию НТТА в газовой хроматографии. Для определения Be(II) (с использованием детектора по захвату электронов) предложен метод, позволяющий определять 1 нг/мл Be. Хелат Be(ТТА)₂ предварительно экстрагируется бензолом. Для определения этого же элемента в количестве $1 \cdot 10^{-12}$ мкг/мл хелат предварительно экстрагируют из раствора, содержащего ЭДТА при pH 5,5–6,0 раствором НТТА в бензоле [383, 633].

Сведения по применению в газовой хроматографии тию- β -дикетонов ограничены. Авторы работы [927] разделили смесь Co(II), Ni(II) и Pd(II), применив для этого тиюацетилацетон (HSAA), чего не удалось достичь, используя ацетилацетонаты этих элементов. При исследовании тиюэноилтрифторацетонатных комплексов Ni(II), Zn(III), Cd(II), Pb(II), Pd(II) и Co(II) установили [342, 343], что комплексы имеют состав ML₂, и определили, что только хелат никеля испаряется волностью без разложения. В других работах [330, 331] предложен газохроматографический метод определения никеля с предварительной экстракцией его раствором НСТТА

Таблица 68

Предел обнаружения ряда элементов газохроматографическим методом

Элемент	β -Дикетон	Предел обнаружения, 10^{10} г	Литература	Элемент	β -Дикетон	Предел обнаружения, 10^{10} г	Литература
Al	НТФА	0,009	[243]	Sc	НТФА	0,03	[436]
Al	НПТА	0,04	[243]	Cu	НТФА	0,08	[436]
Be	НТФА	0,004	[484]	Cu	НТДКИ	0,001	[243]
Co	НГДО	0,4	[243]	Fe	НТФА	0,13	[436]
Cr	НТФА	0,0025	[361]	Gd	НТФА	0,027	[436]
Cr	НАА	0,03	[436]	Ni	НТМТА	0,5	[330]
Pd	НТМТА	2000	[243]	Ni	НТДКИ	0,007	[378]
Pt	НТМТА	3000	[243]	V	НТФА	0,085	[436]
Sc	НАА	0,021	[436]	РЗЭ	ДФГО-	200-	[378]
					ДБСО	300	

в *n*-гексане при pH 4,5–5,0. Предел обнаружения – $5 \cdot 10^{-11}$ г Ni. Метод применен для определения никеля в сплавах, маслах и чае.

Показана возможность разделения смеси моно- и дитиоацетилацетонатов Ni(II) при температуре испарителя 200° С с применением пламенно-ионизационного детектора [969].

В литературе имеются единичные работы, в которых сделана попытка использовать в газовой хроматографии β -дикетонаты ряда элементов с ионом щелочного металла (K, Rb, Cs) во внешней сфере, $K[ML_4]$ [340, 752]. Но до настоящего времени такие соединения не были получены с количественным выходом.

Данные табл. 68 иллюстрируют большую чувствительность газохроматографического метода, сравнимую с методами радиоактивационным и масс-спектрометрии с искровым источником.

В последнее время появились работы, в которых обращено внимание на сорбцию хелатов в хроматографических установках при работе с субмикрочелатами веществ. Так, изучалась сорбция теноилтрифторацетоната меди в хроматографических колонках [244]. Для контроля использовали метод радиоактивных индикаторов. Установлено влияние на сорбцию хелата меди количества введенного хелата и природы наполнителя колонки (стеклянной ваты, фторопластового волокна). Указано на необходимость дальнейших исследований в поисках условий для подавления сорбции в хроматографических установках.

Для повышения чувствительности и воспроизводимости метода предложено использовать капиллярные стеклянные колонки, испарители из кварца, исключаяющие сорбцию хелатов [377, 934]. В работе [934] даны результаты по разделению Zn(II), Ni(II) и Pd(II) в капиллярных колонках из кварца и боросиликатного стекла с рядом детекторов. Получены результаты на уровне 100 пг/с элемента с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и 1 пг/с с беспламенным азотфосфорным детектором (НРД).

Отдельные работы [259, 498, 934] выполнены методом жидкостной

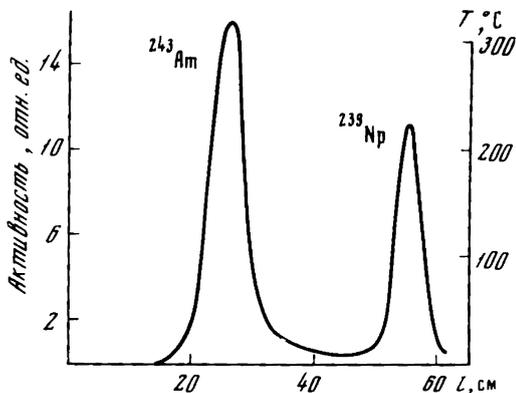


Рис. 8. Термохроматографическое разделение гексафторацетилацетатов Am(III) (3 мкг) и Np(V)

хроматографии при высоком давлении. Разработан метод разделения геометрических изомеров разнолигандных форм β -дикетонатов Co(III) и Cr(III). Селективное детектирование ионов металлов осуществляли методом пламенной эмиссионной спектрометрии. Идентичность сое-

единений проверяли масс-спектрометрическим методом [966].

Получили развитие работы по повышению стабилизации β -дикетонатов металлов. Снижение сорбции β -дикетонатов металлов и их аддуктов в хроматографической колонке достигается введением в нее изотопных и неизотопных носителей в виде соответствующих соединений. Так, для предотвращения разложения и поглощения аддуктов в хроматографическую колонку вносят вместе с исследуемым β -дикетонатом газ-носитель с парами соответствующего β -дикетона [241, 519]. Хорошие результаты дало использование газа-носителя, содержащего пары НГФА, который обеспечивает элюирование сотых долей микрограмма соединения [511]. Были исследованы соединения Eu(ГФА)₃ · 2ТБФ и Lu(ГФА)₃ · 2ТБФ, меченные соответствующими радионуклидами с применением газового хроматографа со сканирующим устройством. В качестве газа-носителя было использовано соединение Cu(ГФА)₂ · 2ТБФ. Введение более концентрированного аддукта приводит к распределению комплекса по всей колонке. В условиях газожидкостной радиохроматографии в токе гелия, содержащего пары НГФА, впервые получены воспроизводимые хроматограммы правильной формы микроколичеств аддуктов гексафторацетилацетонатов америция и кюрия с ТБФ. При хроматографировании смесей ²⁴¹Am, ²⁴³Cm, ¹⁷⁶Lu в виде M(ГФА)₃ · 2ТБФ в парах НГФА достигается полное отделение ²⁴¹Am и ²⁴³Cm от ¹⁷⁶Lu. В аналогичных условиях происходит разделение ¹⁵²Eu-¹⁷⁶Lu и ¹⁶⁰Tb-¹⁷⁶Lu [273, 500] (рис. 8).

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод экстракционной хроматографии является одним из перспективных для разделения и концентрирования элементов.

Теоретические основы метода и техника его применения изложены в монографиях и обзорах [23, 99, 192, 199, 286]. В экстракционной хроматографии в качестве твердого носителя используют обычно силикагель, целлюлозу, фторопласт и другие гидрофобные вещества. На поверхности и в порах носителя находится неподвижная жидкая фаза (в данном случае это раствор β -дикетона в каком-либо органическом растворителе). Следует отметить, что несмотря на очень интенсивное развитие экстракционной хро-

матографии в последнее десятилетие, β -дикетоны пока находят ограниченное применение в этом методе. Имеется сравнительно небольшое число работ по сравнению с газовой хроматографией, в которых эти реагенты применяются для разделения элементов. Из β -дикетонов наибольшее применение нашли НТТА и НСТТА.

В ряде работ, особенно более поздних, использованы системы металл- β -дикетон-синергент. Так, например, предложен метод отделения щелочных от щелочноземельных элементов и разделения последних. Использована колонка, заполненная полифтормонохлорэтиленом (KеIF), пропитанная 1,5 М раствором НТТА в метилизобутилкетоне. Щелочноземельные элементы элюируют ацетатным буферным раствором; стронций отделяется от кальция при рН 5,5, а барий от стронция — при рН 6,5 [302, 303].

Для определения урана в образцах углей, содержащих Nр в виде примеси, предварительно отделяют ^{239}Np на колонке, заполненной стеклянным порошком, пропитанным 0,5 М раствором НТТА в ксилоле в качестве неподвижной фазы [791]. Облученный образец растворяли в азотной кислоте, раствор выпаривали, Nр(VI) восстанавливали гидроксиламином до Nр(IV), который извлекали из слабосолянокислого раствора. Вымывали ^{239}Np (IV) 6 М НСl и измеряли его активность. Позднее метод был применен для отделения ^{239}Np от урана и продуктов его распада. В качестве сорбента в колонке использовали стеклянный порошок, в качестве неподвижной фазы — раствор 0,5 М НТТА в ксилоле. Нептуний (VI) предварительно восстанавливался до нептуния (IV); ^{239}Np селективно извлекается из раствора 0,5–1,0 М НСl, содержащего солянокислый гидроксилзамин. Уран (VI) и продукты его деления (исключая цирконий) вымываются раствором 0,5 М НСl + 0,1 М солянокислый гидроксилзамин; ^{239}Np рекстрагируется 6 М НСl, и измеряется его активность [1013].

Предложен метод разделений Zr(IV) и Nb(V) с применением 0,5 М раствора НТТА в бензоле. В качестве сорбента в колонке использован фторопласт-4. Последовательно вымывали Nb(V) раствором 6 М НСl и затем Zr(IV) 2 М HF [221].

Известен метод отделения Вк(IV) от Се(IV). Берклий селективно извлекается из азотнокислого раствора НТТА в присутствии $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. После отделения лантаноидов берклий вымывают 10 М HNO_3 [730].

Метод экстракционной хроматографии применен также для отделения Li от других щелочных металлов в колонке, заполненной полифторэтиленом (хлоропорт F), на который нанесены 0,1 М растворы НДБМ и ТОФО в додекане или 0,18 М раствор НДБМ в смеси 50% ТБФ + 50% додекана [669]. В качестве элюентов были использованы 3,2 или 1,6 М раствор аммиака, 0,1 М КОН и 0,6 М НСl; элюент предварительно насыщался органическим растворителем. Происходит полное отделение Li от Na, K, Rb, Cs при элюировании 0,6 М НСl.

Предложен метод разделения отдельных элементов РЗЭ и актиноидов [311]. Положительные результаты получены для разделения Sm–Eu; Cf–Sm. В качестве неподвижной фазы использовалась смесь НТТА и дибутилдиэтилкарбамидфосфата, нанесенная на цеолит.

В работе [589] даны условия разделения внутрикомплексных соединений ^{60}Co , ^{203}Hg и ^{65}Zn , полученных при взаимодействии с $1 \cdot 10^{-3}$ М НСТТА в циклогексане. Проведено сравнительное исследование процесса

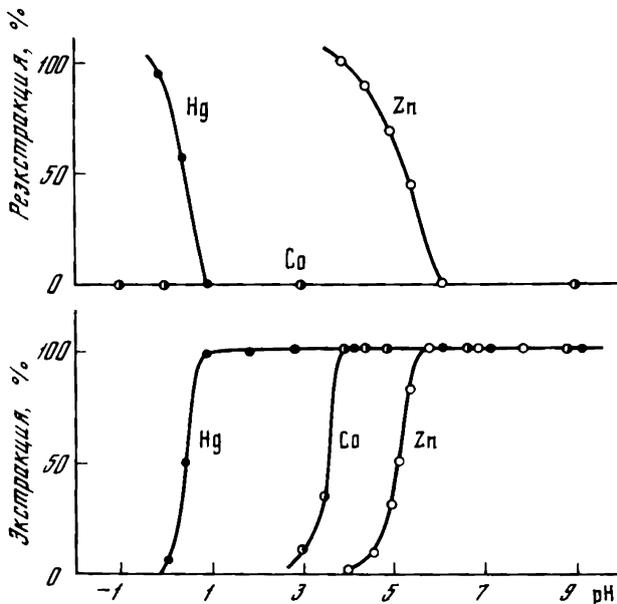


Рис. 9. Разделение хелатов Hg(II), Co(II) и Zn(II) с HSTTA методом экстракционной хроматографии

разделения этих элементов методами экстракционной хроматографии и жидкостной экстракции. В методе жидкостной экстракции комплексы всех трех элементов экстрагируются количественно ($R = 100\%$), но резэкстрагируются только комплексы Zn (pH 5) и Hg (1 M HCl); Co не резэкстрагируется даже 12 M HCl. При экстракционной хроматографии колонку заполняют порошком полифторхлорэтилена (KеF), пропитанным $1 \cdot 10^{-3}$ M раствором HSTTA в циклогексане (рис. 9). Через колонку пропускают раствор хлоридов радиоизотопов указанных элементов. Цинк элюируют раствором HCl (pH 5), ртуть — 1 M HCl, т.е. в условиях резэкстракции этих элементов. Кобальт, как и при жидкостной экстракции, не элюируется даже конц. HCl. Такое anomальное поведение этого элемента авторы объясняют образованием инертного комплекса $Co(STTA)_3$. Образовавшееся комплексное соединение кобальта из органической фазы в обоих методах удаляют раствором ацетона.

Авторы [587] исследовали возможность разделения кобальта(II), марганца(II) и цинка(II) с помощью 0,1 M раствора HSTTA в нитробензоле, циклогексане или бензоле с добавлением ТОФО в качестве синергента. Методом экстракционной хроматографии удалось количественно отделить цинк; полное разделение всех элементов не было достигнуто.

В работе [303] дана схема количественного разделения ряда металлов в колонках, заполненных порошком политрифторхлорэтилена, пропитанным растворами различных β -дикетонных. С помощью раствора НАА в хлороформе разделяют Cr(III) и Al(III); элюент — ацетат аммония (pH 5); при использовании раствора НТТА в метилизобутилкетоне разделяют Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Mg(II), Pb(II); элюент —

0,5 М ацетат аммония, насыщенный МИБК; с помощью раствора НТТА в метилизобутилкетоне разделяют Ca(II), Sr(II), Ba(II); элюент – насыщенный раствор метилизобутилкетона. Определение элементов проводят радиометрическим и спектрофотометрическим методами.

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Теоретические основы метода освещены в ряде монографий и обзоров [22, 23, 43, 44, 101, 164, 192, 558]. Рассматриваемый метод основан на распределении раствора вещества в тонком слое пористого материала. Для определения элементов используют ряд методов, но очень часто применяют метод измерения площадей разделяемых зон и спектрофотометрический метод. β -Дикетоны стали применяться в этом методе для разделения элементов с начала 1970-х годов. Предварительной стадией разделения элементов методом тонкослойной хроматографии является экстракция определяемого элемента или смеси элементов. Экстракты наносят на пластинки с нанесенным тонким слоем неподвижной фазы. Для этой цели используют оксид алюминия, силикагель, целлюлозу, кизельгур, обычно с нанесением неполярных органических растворителей. Из β -дикетонов в рассматриваемом методе нашли применение НАА, НТТА и в большей степени тио- β -дикетоны.

Рассмотрена возможность разделения ацетилацетонатов на пластинах с нанесенным слоем микрокристаллической целлюлозы [551, 557]. Исследовано большое число ацетилацетонатов металлов с применением многих смесей растворителей. Ацетилацетонаты наносят в виде 4–6%-ных этанольных растворов, кроме ацетилацетонатов Be(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), применяемых в виде метанольных растворов. Четко разделяются зоны ацетилацетонатов Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). При замене этанола на бутанол и пропанол происходит менее отчетливое разделение; зоны имеют "хвосты".

Предложен метод отделения РЗЭ от тория и уранила [44].

Смесь элементов растворяют в эфире и азотной кислоте, энергично перемешивают с кристаллической целлюлозой и отфильтровывают раствор, содержащий ионы тория и уранила. Сорбированные на целлюлозе РЗЭ смывают HNO_3 (рН 2), очищают их экстракцией раствором НТТА и определяют методом эмиссионной спектроскопии.

Для разделения металлов использован также тиотеноилтрифторацетон (HSTTA). Описан метод разделения Co(II), Ni(II), Cu(II), Rh(III) и Pd(II) [590].

Предварительно из раствора, содержащего смесь указанных элементов, $1 \cdot 10^{-4}$ М раствором HSTTA в хлороформе при рН 4 экстрагируют Rh(III) и Pd(II). Отделив органическую фазу, понижают кислотность водного раствора до рН 6,5 и экстрагируют раствором HSTTA той же концентрации Ni(II), Cu(II), Co(II). Экстракты наносят на пластинки. В качестве неподвижной фазы используют Al_2O_3 , кизельгур или их смесь. Основываясь на различии в значениях коэффициентов R_f , выявляют участки хелатов отдельных элементов, которые аккуратно снимают, переносят в микроцентрифужные пробирки, экстрагируют хелаты хлороформом и определяют элементы спектрофотометрическим методом.

Этим методом удалось определить 10 нг Co(II) и по 50 нг Cu(II), Ni(II), Pd(II) и Rh(III). Определению этих элементов не мешает 20 мкг железа(III).

Исследована возможность разделения смесей Co(II) и Ni(II); Cu(II) и Zn(II); Hg(II), Pb(II) и Cd(II) с предварительным выделением их в виде хелатов 10^{-3} М раствором HSTTA в циклогексане [750]. Их окрашенные комплексы были разделены методом тонкослойной хроматографии с использованием ряда органических растворителей. Хорошие результаты получены с CCl_4 , CS_2 , $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, со смесями C_6H_{12} и CHCl_3 , CHCl_3 и CS_2 , CCl_4 и CS_2 . Несколько микрограмм Ni определены измерением площади пятна окрашенного хелата. В работе [688] исследованы комплексы Co(III), Zn(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II), Pb(II) и Rh(III) с тиодибензоилметаном и комплексы Co(III), Ni(II), Zn(II) и Co(II) с его аналогом — ацетилтиоацетанилидом (НАТА). Авторов интересовал вопрос подбора органических растворителей, пригодных для разделения указанных хелатов. Экстракты комплексов наносились на пластинки, покрытые активированными Al_2O_3 или силикагелем. Проводили активацию пластин в течение 1 ч при 105°C и дезактивацию в течение 2 ч в камере над H_2SO_4 . На линию старта наносили по 20 мкл 10^{-2} – 10^{-4} М растворов хелатов. Установлено, что подвижность хелатов возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости растворителей. Удастся провести разделение смесей элементов, применяя тиодибензоилметан. Тиодибензоилметанаты разделяются в смесях (1 : 1) CHCl_3 – CCl_4 , CHCl_3 – CS_2 , CHCl_3 – $-\text{C}_6\text{H}_{14}$ и CCl_4 – CS_2 . Применяя НАТА, можно отделить Cd(II) от Zn(II) и Ni(II) от Co(III) в смеси CHCl_3 – C_6H_6 .

Методом тонкослойной хроматографии изучено поведение Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Hg(II), Pd(II), Cd(II) и Pb(II) на слое целлюлозы, импрегнированной $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором HSTTA в четыреххлористом углероде; в качестве элюирующего раствора использован раствор Pu (pH 5). Показана возможность разделения бинарных смесей: Pd(II)–Hg(II); Hg(II)–Cd(II); Hg(II)–Pb(II); Hg(II)–Zn(II); Cu(II)–Zn(II); Cu(II)–Fe(II); Cu(II)–Co(II); Cu(II)–Ni(II); Ni(II)–Co(II) и Co(II)–Fe(II). Так же разделяются смеси, состоящие из пяти компонентов: Pd(II)–Hg(II)–Co(II)–Fe(II)–Mn(II); Pd(II)–Cu(II)–Cd(II)–Zn(II)–Mn(II). Метод использован для определения микрограммовых количеств Cu(II) и Fe(II) в препарате BaCl_2 и в халькопирите [58].

Смесь ионов Co(II) и Co(III) разделяют, используя различие в величинах R_f их ацетилацетонатов в различных растворителях [834]. В изо-пропанолe, *n*-бутанолe, нитробензолe, анизолe скорость миграции ацетилацетоната кобальта(III) больше, чем для соответствующего хелата кобальта(II); исключение составляет глицерин.

В работе [559] использован ряд монотиофторпроизводных ацетилацетона для разделения Ni(II), Zn(II) и Co(III) в виде хелатов с указанными реагентами. Разделение производилось на слое силикагеля (толщиной 100 мк), нанесенном на полиэтилентерефталевую подложку с полиакриловой кислотой в качестве связующей. Четкое разделение соответствующих комплексов NiL_2 , ZnL_2 , CoL_3 достигается при их извлечении смесями растворителей хлороформ–четырёххлористый углерод (2 : 1) и циклогексан–хлороформ (1 : 2). Обнаруживают компоненты по собственной окраске их комплексов. В аналогичных условиях [558] проведено разделение комплексов ZnL_2 , PtL_2 , CoCl_2 , NiL_2 , PdL_2 , (L – STTA).

В работе [390] приведены результаты исследования метода разделения

хелатов Lu(III), Ce(IV), Eu(III), V(III), Sc(III), Th(IV) и U(VI), образующихся в системе металл–НТТА–2,2'-бипиридил. Установлено, что полное разделение достигается при использовании двумерной тонко-слойной хроматографии с применением для элюирования в одном направлении смеси четыреххлористый углерод–бензол (75 : 25), содержащей 0,02 М НТТА, и в другом направлении смеси четыреххлористый углерод–гексан (35 : 65), содержащей 0,2 М НТТА и 2,2'-бипиридил.

БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Методика и техника применения метода бумажной хроматографии изложены в монографиях [166, 279]. Рост числа работ по использованию этого метода для определения элементов говорит о его перспективности. β-Дикетоны не нашли до настоящего времени широкого применения в этом методе, и имеются только отдельные работы, выполненные главным образом для разделения элементов. Описан метод обнаружения смесей Fe(III) и Cu(II); Co(II), Mn(II) и Cu(II) [351]. Предварительно выделяют смесь хелатов, образующихся при добавлении 10%-ного спиртового раствора НТТА при pH водной фазы 7,5. Осадки отделяют, промывают водой и растворяют в изопропилкетоне. В дальнейшем используют метод бумажной хроматографии, применяя бумагу, импрегнированную растворами AlCl₃ или NaCl. Железо(III) и медь(II) распознают по собственной окраске полученных пятен. Для проявления пятна кобальта применяют раствор H₂S, никеля – раствор диметилглиоксима, марганца – раствор бензидина.

Эти же авторы [352] сообщили о разделении методом бумажной хроматографии указанных выше элементов, используя для этого смеси растворителей (бензола, метанола и ледяной уксусной кислоты). Было выделено соединение Fe(ТТА)₃ и установлено, что оптимальные условия для экстракции хелата – pH 2–3. Соединение Fe(ТТА)₃ в органической фазе поглощает при 470 нм. При использовании бумаги, пропитанной раствором фенилметилбензолпиразолона-5 (ФМБП-5)¹, удалось разделить следующие элементы: Mn–Fe(III)–Co–Ni–Cu–Zn; Zn–Cd–Hg(II); As(III)–Sb(III)–Bi(III); Al–Cr(III)–Zr; Nb(V)–La(III)–Ce(IV); Cr(III)–Mo(VI)–W(VI)–U(VI); Cu(II)–Pd(II)–Mo(VI)–W(VI)–U(VI). В качестве растворителей использовали смеси ацетилацетона и HCl; ацетилацетона, HCl и метилэтилкетона; ацетилацетона и дибензоилметана. Для обнаружения зон отдельных элементов на хроматограммах применяли пентацианоаминоферрат натрия, рубеоноводородную кислоту, ализариновый красный С, дитизон, а также смеси растворов KJ и SnCl₂, K₄[Fe(CN)₆] и CH₃COOH, 8-оксихинолина, NH₄SCN и SnCl₂. При проявлении хроматограмм в течение 2 ч во всех случаях достигнуто хорошее разделение зон указанных смесей элементов [456].

Метод бумажной хроматографии использован для разделения смесей Au(III), Pd(II), Pt(IV), Ni(II) [904].

На бумажный фильтр (помещенный в цилиндрический блок и зажатый алюминиевым кольцом) наносится в центр капля смеси хлоридов

¹ Реагент ФМБП-5 относится к группе пиразолонов и по свойствам аналогичен β-дикетонам.

указанных элементов. Пятно смачивают через капиллярную пипетку ацетил-ацетоном (5 раз). После нагревания блока проявляется пятно Au(III). В центр кружка, где находятся другие элементы, помещают другой бумажный кружок и добавляют подкисленный раствор диметилглиоксима. Оформляются пятна Pt(IV) и Ni(II); при добавлении HCl ярко проявляется пятно Pd(II).

Чувствительный люминесцентный метод определения бериллия в виде комплексов с дибензолметаном и пиридином, адсорбированными на бумаге, опубликован Полуэктовым с сотр. [154].

На отрезок фильтровальной бумаги размером 3 × 4 см наносят микропипеткой 0,02 мл анализируемого раствора, добавляют каплю реагента ($5 \cdot 10^{-3}$ М) и высушивают на воздухе. Регистрируют интенсивность свечения пятна при 527 нм и сравнивают ее с интенсивностями люминесценции холостого опыта и проб с известным содержанием бериллия. Содержание бериллия в образце находят по градуировочному графику.

Метод применен для определения бериллия в щелочных и щелочноземельных металлах. Минимальное количество бериллия, определяемое в адсорбате, составляет $4 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл.

Изучено поведение ряда неорганических ионов на бумаге, пропитанной ацетатной целлюлозой и импрегнированной 0,2 М НТТА в бензоле [631]. Разделены смеси ионов: Pb—Cu, Co—Cu, Zn—Cu, Fe—Co—Ni.

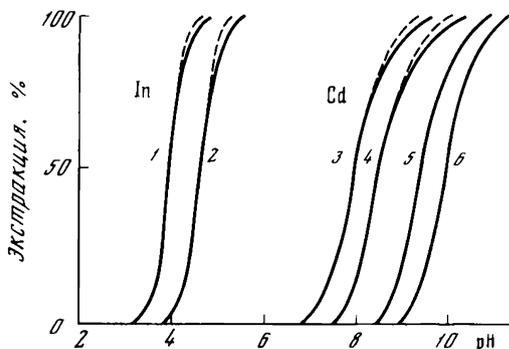
В работе [434] исследована возможность разделения Am(III), Ce(III) и La(III) с помощью метода бумажной хроматографии. Использовалась бумага Ватман-1, пропитанная смесью растворов НТТА и ТОФО. Лучшие результаты для разделения элементов получены при применении бумаги, пропитанной растворами 0,15 М НТТА и 0,05 М ТОФО, при использовании в качестве подвижной фазы 0,05 М HCl для америция и 0,01 М HCl для церия и лантана. Этот же метод был использован для изучения свойств РЗЭ [435]. Бумага Ватман-1 пропитывалась раствором смеси НТТА и ТОФО в четыреххлористом углеороде. Для исследования бралась аликвотная часть (0,001 мл) 0,1 М раствора HCl, содержащего 2,5 мг/мл каждого РЗЭ. Отмечается, что идентификация проводилась 0,1%-ным раствором арсеназо III; для Sm(III), Eu(III) и Ga(III) наблюдалась флюоресценция при добавлении НТТА и ТОФО.

Предложен метод разделения нескольких элементов с использованием бумаги, пропитанной 0,2 М раствором НТТА в бензоле [834]. Элюентом служил ацетатный буферный раствор (pH 3–6,5). Были разделены смеси: Pb(II)—Cu(II); Co(II)—Cu(II); Zn(II)—Cu(II) и Fe(II)—Co(II)—Ni(II).

ПРИМЕНЕНИЕ β -ДИКЕТОНОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОИЗОТОПОВ БЕЗ НОСИТЕЛЯ

Для выделения и очистки радиоизотопов без носителя широкое применение находит метод экстракции. В работах авторов [359, 1022, 1023] для выделения радиоизотопа бериллия предварительно были исследованы его комплексы с НТТА, полученные при pH 6 водной фазы и экстрагируемые бензолом. В этих условиях бериллий отделяли от ряда элементов: Cu(III), Fe(III), Sc(III), Y(III), Ca(II), Zn(II). Избыток реагента из

Рис. 10. Степень однократного извлечения бензоилацетонатов In (1, 2) и Cd (3-6) в зависимости от pH: в бензоле (1, 3, 5) и хлороформе (2, 4, 6)



водной фазы реэкстрагировали 0,1 М раствором щелочи. Чистоту изотопа бериллия контролировали по $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм, что совпадало с поглощением раствора. $\text{Be}(\text{TGA})_2$, полученного субли-

мацией. Для очистки радиоизотопа циркония был использован 0,5 М раствор того же β -дикетона в ксилоле [726]. Экстракцию ^{95}Zr проводили из 2 М раствора HNO_3 или HCl . Экстракт должен быть свободен от щелочных, щелочноземельных элементов, PЗЭ, Sn(II), Ni(II), Co(II), Cr(III), U(VI), Th(IV), Fe(II), Al(III), Bi(III), Nb(V).

В работах Н.П.Руденко для выделения радиоизотопов без носителя был применен бензоилацетон, образующий устойчивые внутрикомплексные соединения при более низком значении pH, в отличие от распространенного НАА [230]. Предложен метод отделения индия от облученного кадмия [233]. Найденные различия в коэффициентах распределения In и Cd в зависимости от pH раствора и в константах устойчивости бензоилацетонатов этих элементов позволили авторам найти оптимальные условия отделения ^{114}In от ^{115}Cd и выделить радиохимически чистый индий (рис. 10). В других работах [234, 235] авторы использовали образование бензоилацетонатов ряда элементов, предварительно определив количественные характеристики образующихся внутрикомплексных соединений — состав, $K_{\text{уст}}$, $\lg D$, что позволяло рекомендовать условия, благоприятные для разделения радиоизотопов. Были определены условия отделения скандия от европия, лантана и иттрия. Очевидно, может быть проведено отделение скандия и от других PЗЭ. Предложен метод отделения радиоактивных иттрия и лантана от стронция и бария соответственно и сделано предположение о возможности отделения скандия от кальция. Осуществлено отделение радиоактивного индия без носителя от олова, которое в ионном состоянии Sn(II) экстрагируется при том же значении pH, что и индий, но, будучи связанным в оксалатный комплекс, не экстрагируется. Комплекс бензоилацетоната индия более устойчив, чем оксалат индия, поэтому он экстрагируется, но в более щелочной среде (pH 9), чем в отсутствие оксалат-иона. Решен также вопрос об отделении тория от урана из ацетатных буферных растворов при пониженной концентрации бензоилацетона (0,01 М) [234, 235]. Уран в этих условиях дает неэкстрагируемое четыреххлористым углеродом соединение состава UO_2OHL , которое количественно остается в водной фазе. Радиохимическая чистота тория $\geq 99,99\%$. При изучении экстракции свободного от носителя радиоизотопа ^{144}Ce 0,01–1,0 М растворами НАА в четыреххлористом углероде в интервале pH водного раствора 3,5–6,0 ($\mu=0,1$) [697] установлено, что в указанных условиях Ce(III) частично окисляется до Ce(IV) [697]. Получены радиохимически чистые ^{95}Nb и ^{95}Zr [552].

1. Актиниды/Под ред. Г. Сиборга. М.: Мир, 1955. 595 с.
2. *Алексеевский В.А., Ким К.В.* – Журн. неорган. химии, 1977, т. 22, с. 2745–2748.
3. *Алексеевский В.А., Муфтахов А.Г.* – Тр. Самарк. гос. ун-та, 1969, т. 1, № 1, вып. 167, с. 139–146.
4. *Алексеевский В.А., Муфтахов А.Г., Елисеева Г.А.* – Журн. неорган. химии, 1975, т. 20, с. 2392–2395.
5. *Алексеевский В.А., Муфтахов А.Г., Калмычкова Л.Я.* – Журн. неорган. химии, 1974, т. 19, с. 2182–2185.
6. *Алексеевский В.А., Муфтахов А.Г., Наумова Л.М.* – Тр. Самарк. гос. ун-та. НС, 1970, вып. 180, с. 103–107.
7. *Алексеевский В.А., Муфтахов А.Г., Наумова Л.М. и др.* – Тр. Самарк. гос. ун-та. НС, 1970, вып. 180, с. 97–102.
8. *Алексеевский В.А., Рамазанова О.А., Дерябина Л.А.* – Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 545–547.
9. *Алимарин И.П., Гибало И.М.* – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1956, № 5, с. 55–59.
10. *Алимарин И.П., Гибало И.М.* – Журн. аналит. химии, 1956, т. 11, с. 389–392.
11. *Альбина А.Н., Дорфман А.Е., Иванова Е.К., Пешкова В.М.* – Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 446–450.
12. *Анваер Б.И., Другов Ю.С.* – Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 1180–1197.
13. *Анваер Б.И., Другов Ю.С.* Газовая хроматография неорганических веществ. М.: Химия, 1976. 240 с.
14. *Анваер Б.И., Охотников Б.П.* – Журн. аналит. химии, 1964, т. 19, с. 484–498.
15. *Аслапов Л.А., Ионов В.М., Рыбаков В.Б., Корытный Е.Ф., Мартыненко Л.И.* – Координац. химия, 1978, т. 4, с. 1427–1429.
16. *Афанасьев О.П., Бантыш А.Н., Князев Д.А.* – Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 352–358.
17. *Багреев В.В., Золотов Ю.А.* – Журн. аналит. химии, 1962, т. 17, с. 852–857.
18. *Багреев В.В., Золотов Ю.А.* – Журн. аналит. химии, 1963, т. 18, с. 425–429.
19. *Багреев В.В., Золотов Ю.А.* – Журн. аналит. химии, 1965, т. 20, с. 867–869.
20. *Багреев В.В., Попандопуло Ю.И.* – Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 358–373.
21. *Бантыш А.Н., Князев Д.А.* – Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 231–236.
22. *Беленький Б.Г.* – Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 883–903.
23. *Белявская Т.А., Большова Т.А.* Хроматографический анализ неорганических веществ. М.: Изд-во МГУ, 1970. 142 с.
24. *Берлянд А.С.* Исследование дипивалоилметанатов редкоземельных элементов: Автореф. дис. . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1971. 21 с.
25. *Богатский А.В., Деркач Л.Г., Чумаченко Т.К., Супринович Е.С., Тищенко С.И.* – В кн.: *β*-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 69–72.
26. *Богатский А.В., Чумаченко Т.К., Кожухова А.Е.* – В кн.: V Междунар. конгресс по металлоорганической химии (Москва, 1971): Тез. докл. М., 1971, т. 2, с. 513.
27. *Богатский А.В., Чумаченко Т.К., Кожухова А.Е.* – В кн.: III Всесоюз. конф. по химии дикарбонильных соединений. Рига: Риж. политехн. ин-т, 1971, с. 30.
28. *Богатский А.В., Чумаченко Т.К., Кожухова А.Е., Гренадерова М.В.* – Журн. общ. химии, 1972, т. 42, с. 403–409.
29. *Богатский А.В., Чумаченко Т.К., Супринович Е.С., Деркач А.Е., Кузьмин В.Е.* – В кн.: Проблемы химии и применения *β*-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982, с. 171–174.
30. *Божевольнов Е.А., Степанова А.Г., Троицкая Л.Г.* – Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 2254–2259.

31. *Брайнина Э.М., Миначева М.Х., Стрункина Л.И., Клеменкова З.С., Локшин Б.В.* – В кн.: *β-Дикетонаты металлов.* М.: Наука, 1978, с. 57–61.
32. *Брицке М.Э., Тарасевич Н.И., Савельева А.Н.* – Тр. Гинцветмет, 1967, № 27, с. 108–111.
33. *Бродский А.И.* Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 206 с.
34. *Бублик Ж.Н., Мазуренко Е.А., Волков С.В.* – В кн.: *β-Дикетонаты металлов.* М.: Наука, 1978, с. 111–114.
35. *Бургеер К.* Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1975. 272 с.
36. *Буртненко Л.М., Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И.* – Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 1647–1650.
37. *Бусев А.И., Амарий В.З.* – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1969, № 5, с. 99–101.
38. *Бусев А.И., Амарий В.З.* – Журн. неорган. химии, 1969, т. 14, с. 3221–3224.
39. *Бусев А.И., Родионова Т.В.* – Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 877–883.
40. *Бусев А.И., Филипп В.З.* – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1969, № 4, с. 92–95.
41. *Вейгад К., Хильгетач Г.* Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968, 944 с.
42. *Волков С.В., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А.* – Координац. химия, 1979, т. 5, с. 412–416.
43. *Вольнец М.П.* – Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 871–882.
44. *Вольнец М.П., Ермаков А.Н.* – Успехи химии, 1970, т. 39, с. 934–959.
45. *Воронец Л.С., Ефимов И.П., Пешкова В.М.* – Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 886–887.
46. *Гайнуллин И.Ф., Гарифьянова Н.С., Козырев Б.М.* – Докл. АН СССР, 1968, т. 180, с. 858–860.
47. *Гвоздев Б.А., Чубурков Ю.Т.* – Радиохимия, 1965, т. 7, с. 419–423.
48. *Герасименко Г.И., Тищенко М.А., Полуэктов Н.С.* – Укр. хим. журн., 1980, т. 46, с. 93–97.
49. *Гибало И.М., Сагрова О.Д., Лобанов Ф.И.* – В кн.: III Всесоюз. конф. по органическим реагентам в аналитической химии: Тез. докл. М., 1971, с. 185–186.
50. *Горощенко Я.Г.* Химия титана. Киев: Наук. думка, 1972. Ч. II. 287 с.
51. *Горюшко А.Г., Давиденко Н.К.* – В кн.: *β-Дикетонаты металлов.* М.: Наука, 1978, с. 24–28.
52. *Грен Э.Я., Ванаг Г.Я.* – Журн. орган. химии, 1966, т. 2, с. 1905–1916.
53. *Грен Э.Я., Гринвалде А.К., Страдынь Я.П.* – Журн. орган. химии, 1971, т. 7, с. 506–510.
54. *Грен Э.Я., Попелис Ю.Ю., Гринвалде А.К., Ванаг Г.Я.* – Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1966, № 4, с. 461–475.
55. *Грибов Л.А., Золотов Ю.А., Носкова М.П.* – Журн. структур. химии, 1968, т. 9, с. 448–457.
56. *Громова О.А., Гинзбург Л.И., Евстафьева Г.М.* и др. – Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1976, вып. 2, с. 19–23.
57. *Губен И., Вейль Т.* Методы органической химии. Т. 2. Методы анализа. М.: Химия, 1967. 1030 с.
58. *Гуревич М.З., Сас Т.М., Лебедева Н.Е.* и др. – Журн. неорган. химии, 1972, т. 17, с. 1073–1077.
59. *Гуревич М.З., Степин Б.Д., Зеленцов В.В.* – Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 1996–1998.
60. *Гуревич М.З., Степин Б.Д., Комиссарова Л.Н.* и др. – Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 93–98.
61. *Давыдов А.В., Иванова Л.А., Федосеев Е.В., Травников С.С., Мясоедов Б.Ф.* – В кн.: Проблемы химии и применения *β-дикетонатов металлов.* М.: Наука, 1982, с. 38–43.
62. *Давыдов А.В., Мясоедов Б.Ф., Новиков Ю.П., Палей П.Н., Палыгин Е.С.* – Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1965, т. 15, с. 64–80.
63. *Давыдов А.В., Мясоедов Б.Ф., Травников С.С., Федосеев Е.В.* – Радиохимия, 1978, т. 20, с. 257–264.
64. *Давыдов А.В., Травников С.С., Федосеев Е.В., Иванова Л.А., Мясоедов Б.Ф.* – Радиохимия, 1980, т. 22, с. 522–528.

65. Давыдов А.В., Федосеев Е.В., Травников С.С., Мясоедов Б.Ф. – Радиохимия, 1980, т. 22, с. 529–533.
66. Давыдова С.Л., Баранов В.А. – В кн.: Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982, с. 146–162.
67. Дзюмко В.М., Иванов О.В. – Журн. орган. химии, 1967, т. 3, с. 712–717.
68. Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И. – В кн.: Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982, с. 19–31.
69. Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И., Берлянд А.С., Спицын В.И. – В кн.: β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 34–38.
70. Другов Ю.С., Муравьева Г.А., Гринберг К.М., Нестеренко Г.Н., Соколов Д.Н. – Завод. лаб., 1972, т. 38, с. 1305–1306.
71. Дружков О.Н., Андреев Ю.А., Уварова Н.М., Поликарпов В.Б. – В кн.: β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 38–41.
72. Дьячкова Р.А., Хлебников В.П., Спицын В.И. – Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 836–841.
73. Ефимов И.П., Воронец Л.С., Макарова Л.Г., Пешкова В.М. – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1969, № 4, с. 121–123.
74. Ефимов И.П., Лагунова О.Д., Магдесиева Н.Н., Титов В.В., Юрьев Ю.К., Пешкова В.М. – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1963, № 5, с. 49–53.
75. Ефимов И.П., Пешкова В.М. – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1962, № 3, с. 63–65.
76. Жаркова Г.И., Игуменков И.К., Земсков С.В. – Координац. химия, 1980, т. 6, с. 720–723.
77. Желтвай И.И., Тищенко М.А., Полуэктов Н.С. – Журн. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 1504–1507.
78. Зеленцов В.В., Богданов А.П., Гуревич М.З. – Журн. неорган. химии, 1975, т. 20, с. 169–173.
79. Золотов Ю.А. – Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1965, т. 15, с. 3–29.
80. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968. 313 с.
81. Золотов Ю.А., Алимарин И.П. – Радиохимия, 1962, т. 4, с. 272–279.
82. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. – Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 773–781.
83. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971. 372 с.
84. Золотов Ю.А., Петрухин О.М., Изосенкова Л.А., Красильникова Е.В. – Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 2563–2565.
85. Золотов Ю.А., Шахова Н.В., Алимарин И.П. – Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 1321–1326.
86. Иванов Н.П., Козырева Н.А. – Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1965, вып. 10, с. 120–124.
87. Игуменов И.К., Чуmachenko Ю.В., Земсков С.В. – Координац. химия, 1979, т. 5, с. 34–38.
88. Ильинский А.Л., Порай-Кошиц Л.А., Асланов Л.А., Лазарев П.И. – Журн. структур. химии, 1972, т. 13, с. 277–286.
89. Иогансон А.А. – В кн.: Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 150–154.
90. Иогансон А.А. – Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 475.
91. Иогансон А.А. – Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 2627.
92. Иогансон А.А. – Координац. химия, 1976, т. 2, с. 222–227.
93. Иоу Д.Г. Колориметрия. М.: Химия, 1935. 200 с.
94. Ирвинг Г. – В кн.: Химия экстракции: Международный конф. (Швеция, Гетеборг, 27 авг.–1 сент. 1966 г.) М.: Атомиздат, 1971, с. 64.
95. Исаев А.Ф., Моргулис В.Б., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. – Координац. химия, 1975, т. 1, с. 384–389.
96. Казанова Н.Н., Антипова-Каратаева И.И., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. – Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 8, с. 1716–1721.
97. Казакова Н.Н., Новосадов Б.К. – Координац. химия, 1975, т. 1, с. 209–213.
98. Каменцева Л.Г., Столярова И.А. – Тр./Всесоюз. ин-т НИИ геологии, 1964, т. 117, с. 41–44.
99. Катыхин Г.С. – Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 849–870.

100. *Кириллова Н.И., Стручков Ю.Т., Мартыненко Л.И., Дзюбенко Н.Г.* – В кн.: *β-Дикетонаты металлов*. М.: Наука, 1978, с. 41–45.
101. *Кирхнер Ю.М.* Тонкослойная хроматография. М.: Мир, 1981. Т. 1. 616 с.
102. *Князева А.Н., Шугам Е.А., Школьников Л.М.* – Журн. структур. химии, 1969, т. 10, с. 83–87.
103. *Кожухова А.Е., Гренадерова М.В., Чумаченко Т.К., Деркач Л.Г.* – Методы получения хим. реактивов и препаратов, 1974, вып. 26, с. 141–142.
104. *Кольцов А.И., Хейфец Г.М.* – Успехи химии, 1971, т. 40, с. 1646–1674.
105. *Комаров В.А.* – Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, с. 366–378.
106. *Кононенко Л.И., Буртненко Л.М.* – Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 195–199.
107. *Кононенко Л.И., Виткун Р.А., Буртненко Л.М.* – В кн.: *Химия процессов экстракции*. М.: Наука, 1972, с. 249–253.
108. *Кононенко Л.И., Орлова И.П., Полуэктов Н.С.* – Укр. хим. журн., 1966, т. 32, с. 627–631.
109. *Кононенко Л.И., Пионтовская Т.И.* – Журн. аналит. химии, 1969, т. 24, с. 379–384.
110. *Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С., Виткун Р.А.* – Журн. прикл. спектроскопии, 1972, т. 17, с. 256–260.
111. *Кононенко Л.И., Тищенко М.А.* – Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 2221–2226.
112. *Кононенко Л.И., Тищенко М.А.* – Журн. аналит. химии, 1969, т. 24, с. 1823–1827.
113. *Кононенко Л.И., Тищенко М.А., Дробязко В.Н.* – Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 729–734.
114. *Коренман И.М.* Фотометрический анализ: Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. 343 с.
115. *Коренман И.М., Грязнова М.И.* – Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 964–969.
116. *Корытный Е.Ф.* – В кн.: *Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов*. М.: Наука, 1982, с. 43–46.
117. *Костромина Н.А., Сало Н.И.* – В кн.: *Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов*. М.: Наука, 1982, с. 31–38.
118. *Краснянская Н.А., Хаджидеметриу Д.Г., Мельчакова Н.В., Пешкова В.М.* – Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 1123–1127.
119. *Красочка О.Н., Соколова Ю.А., Атовмян Л.О.* – Журн. структур. химии, 1975, т. 16, с. 696–698.
120. *Кузнецов А.Ф., Севастьянов А.И.* – Радиохимия, 1975, т. 17, с. 214–216.
121. *Кузнецов А.Ф., Севастьянов А.И., Руденко Н.П.* – В кн.: *Химия процессов экстракции*. М.: Наука, 1972, с. 254–256.
122. *Кузнецова Е.М.* – Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 3078–3082.
123. *Кузнецова Е.М., Соколова Т.Е., Магомедбеков У.П.* – Журн. физ. химии, 1973, т. 47, с. 3054–3058.
124. *Кузьмина Н.Б., Рыбникова Р.Р., Панин В.В., Моисеев С.Д., Мартыненко Л.И., Спицын В.И.* – Журн. прикл. химии, 1975, т. 48, с. 2159–2165.
125. *Леонов В.А., Лобанов Ф.И.* – Вестн. МГУ. Сер. 2., Химия, 1975, т. 16, с. 628–629.
126. *Лобанов Ф.И., Леонов В.А., Стефанов А.В., Гибало И.М.* – В кн.: *Урал. конф. "Методы определения и анализа редких элементов III–VI групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева"*: Тез. докл. Свердловск, 1975, с. 92.
127. *Лобанов Ф.И., Опасова Р.Г., Савостина В.М., Солодовников С.П.* – В кн.: *Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов*. М.: Наука, 1978, с. 185–188.
128. *Лобанов Ф.И., Савостина В.М., Пешкова В.М.* – В кн.: *Химия процессов экстракции*. М.: Наука, 1972, с. 240–243.
129. *Лобанов Ф.И., Савостина В.М., Серженко Л.В., Пешкова В.М.* – Журн. неорган. химии, 1969, т. 14, с. 1077–1081.
130. *Лобанов Ф.И., Стефанов А.В., Гибало И.М.* – В кн.: *Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов*. М.: Наука, 1978, с. 172–176.
131. *Лобанов Ф.И., Стефанов А.В., Леонов В.А., Гибало И.М.* – В кн.: *III Всесоюз. совещ. по химии и технологии Мо и W*: Тез. докл. Орджоникидзе, 1977, с. 133.
132. *Магдесиева Н.Н.* Исследование в области химии селенофена. Моно- и дикарбо-

- нильные соединения ряда селенофена: Автореф. дис. . . д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1967. 45 с.
133. Мазуренко Е.А., Бублик Ж.Н., Волков В.С. – В кн.: β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 90–94.
 134. Мазуренко Е.А., Волков С.В., Оглезнева С.М. – В кн.: Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982, с. 61–64.
 135. Макаров В.Г., Горошко Г.Г., Петрухин О.М. – Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, с. 460–464.
 136. Малетин Ю.А. – В кн.: Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982, с. 5–11.
 137. Маров И.Н., Беляева В.К., Калининченко Н.Б. и др. – Журн. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 3299–3304.
 138. Маров И.Н., Беляева В.К., Мельчакова Н.В., Пупкова М.К. – В кн.: Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982, с. 89–91.
 139. Маров И.Н., Петрухин О.М., Жуков В.В., Калининченко Н.Б. – Координац. химия, 1975, т. 1, с. 1398–1405.
 140. Маров И.Н., Пупкова М.К., Беляева В.К. – Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 382–386.
 141. Мартыненко Л.И., Муравьева И.А., Халмурзаев Н.К., Никонова Л.Ю., Давыдов А.В., Спицын В.И., Смирнов Е.В. – В кн.: Структура, свойства и применение β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 5–19, 35–58, 75–83.
 142. Мартыненко Л.И., Спицын В.И., Муравьева И.А. и др. – В кн.: β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 5–14.
 143. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 504 с.
 144. Матвеев М.А., Ахметова С.Д., Щебров Д.М. – В кн.: Исследования в области химических и физических методов анализа минерального сырья. Алма-Ата: Наука, 1975, вып. 4, с. 32–35.
 145. Мелентьева Е.Б., Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И. – Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 187–192.
 146. Мельчакова Н.В., Краснянская Н.А., Пешкова В.М. – Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 2046–2049.
 147. Мельчакова Н.В., Митькина Л.И., Гросолова Н.А., Пешкова В.М. Исследование комплексообразования молибдена (V) с бензонлацетоном методом экстракции. Рукопись деп. в ВИНТИ 31.01.78, № 376–78 Деп.
 148. Мельчакова Н.В., Митькина Л.И., Пешкова В.М. – В кн.: β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 101–105.
 149. Мельчакова Н.В., Озерова Г.П., Пешкова В.М. – Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 1096–1097.
 150. Мельчакова Н.В., Пешкова В.М. – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1962, № 6, с. 61–63.
 151. Мельчакова Н.В., Пешкова В.М. – Журн. неорган. химии, 1963, т. 8, с. 1280–1281.
 152. Мельчакова Н.В., Хаджидеметриу Д.Г., Краснянская Н.А., Пешкова В.М. – Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 1981–1984.
 153. Мельчакова Н.В., Щербакова С.А., Пешкова В.М. – В кн.: β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 97–100.
 154. Мешкова С.Б., Потапова С.Ф., Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С. – Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 1529–1532.
 155. Милич Н., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. – Журн. неорган. химии, 1964, т. 9, с. 2664–2667.
 156. Миллюкова М.С., Гусев Н.И., Сентюрин И.Г., Скляренко И.С. Аналитическая химия плутония. М.: Наука, 1965. 454 с.
 157. Миначева М.Х., Стрункина Л.И., Брайнина Э.М. – В кн.: Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982, с. 166–171.
 158. Митькина Л.И., Мельчакова Н.В., Пешкова В.М. – В кн.: Структура, свойства и применение β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 155–160.
 159. Митькина Л.И., Мельчакова Н.В., Пешкова В.М. – Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 1258–1261.
 160. Митькина Л.И., Мельчакова Н.В., Пешкова В.М. – Журн. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 1099–1103.

161. Митькина Л.И., Мельчакова Н.В., Пешкова В.М. – Координац. химия, 1978, т. 4, с. 1684–1686.
162. Михайличенко А.И., Розен А.М. – Журн. неорганич. химии, 1967, т. 12, с. 1628–1632.
163. Моисеева Л.М., Кузнецова Н.М. – Журн. аналит. химии, 1965, т. 20, с. 782–784.
164. Моисеева Л.М., Кузнецова Н.М. – Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 1010–1011.
165. Моисеева Л.М., Кузнецова Н.М. – Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 2090–2093.
166. Моисеева Л.М., Кузнецова Н.М., Пальшина И.И. – Журн. аналит. химии, 1960, т. 15, с. 561–563.
167. Моисеева Л.М., Кузнецова Н.М., Степанова Г.Г. – В кн.: β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 106–111.
168. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. Л.: Химия, 1960. 311 с.
169. Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов. М.: Мир, 1967. 175 с.
170. Муравьева И.А., Мартыненко Л.И., Давыдов А.В., Денлиев Н., Дзюбенко Н.Г., Спицын В.И., Мясоедов Б.Ф., Халмурзаев Н.К. – В кн.: Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений: Тез. докл. Новосибирск, 1975, с. 354.
171. Муравьева И.А., Мартыненко Л.И., Денлиев Н. – В кн.: Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 84–87.
172. Муфтахов А.Г., Алексеевский В.А., Наумова Л.М., Рахимов Х.Р. – Журн. неорганич. химии, 1971, т. 16, с. 1550–1553.
173. Мясоедов Б.Ф., Гусева Л.И., Лебедев И.А. и др. Аналитическая химия трансплутониевых элементов. М.: Наука, 1972. 350 с.
174. Мясоедов Б.Ф., Левашова Л.Б., Долгарев А.В. – Журн. аналит. химии, 1962, т. 17, с. 340–342.
175. Несмеянов А.Н., Иогансон А.А., Колобова Н.Е., Анисимов К.М. – Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 10, с. 2388–2390.
176. Нехорошева Е.В., Заверовская Н.А. – Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 1361–1364.
177. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Шибалович В.Г. и др. – Журн. прикл. химии, 1973, т. 46, с. 2718–2725.
178. Николаева С.А., Мельчакова Н.В., Пешкова В.М. – Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 2055–2058.
179. Носкова М.П., Грибов Л.А., Золотов Ю.А. – Журн. структур. химии, 1969, т. 10, с. 474–480.
180. Носкова М.П., Казанова Н.Н. – Журн. структур. химии, 1969, т. 10, с. 718–721.
- 180а. Нуртаева А.К. Исследование комплексных соединений редкоземельных элементов с некоторыми β -дикарбонильными соединениями и их применение в анализе: Дис. . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 170 с.
181. Нуртаева А.К., Ефимов И.П., Давыдов А.В., Пешкова В.М. – В кн.: Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 160–164.
182. Озерова Г.П., Мельчакова Н.В., Носова Л.И., Пешкова В.М. – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1968, № 3, с. 89–92.
183. Озерова Г.П., Мельчакова Н.В., Пешкова В.М. – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1968, № 5, с. 102–104.
184. Озерова Г.П., Мельчакова Н.В., Пешкова В.М. – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1971, № 3, с. 367–368.
185. Опасова Р.Г., Савостина В.М., Лобанов Ф.И. – Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 974–976.
- 185а. Опасова Р.Г. Исследование комплексных соединений титана (III) с азот- и кислородсодержащими реагентами и их применение в аналитической химии: Дис. . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 148 с.
186. Осипов О.А., Шелепина В.Л., Шелепин О.Е. – Журн. общ. химии, 1966, т. 36, с. 264–269.
187. Палей П.Н. – Журн. аналит. химии, 1957, т. 12, с. 647–664.
188. Палей П.Н., Мелюкова М.С. – Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 50–57.
189. Пальшин Е.С., Мясоедов Б.Ф. – Журн. аналит. химии, 1963, т. 18, с. 750–756.

190. *Пальшин Е.С., Мясоедов Б.Ф., Давыдов А.В.* Аналитическая химия протактиния. М.: Наука, 1968. 231 с.
191. *Пашкевич К.И., Салоутин В.И., Айзикович А.Я.* и др. – В кн.: Структура, свойства и применение β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 28–35.
192. *Пашкевич К.И., Салоутин В.И., Постовский И.Я.* – Успехи химии, 1981, т. 50, с. 325–354.
193. *Перфильев В.А., Полуэктов Н.С.* – Радиохимия, 1980, т. 22, с. 457–459.
194. *Петрухин О.М.* – Журн. неорган. химии, 1969, т. 14, с. 1779–1784.
195. *Петрухин О.М., Золотов Ю.А., Изосенкова Л.А.* – Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 3285–3289.
196. *Петрухин О.М., Изосенкова Л.А., Маров И.Н., Дубров Ю.Н., Золотов Ю.А.* – Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 1407–1409.
197. *Петрухин О.М., Маров И.Н., Жуков В.В., Дубов Ю.Н., Ермаков А.Н.* – Журн. неорган. химии, 1972, т. 17, с. 1876–1885.
198. *Пешкова В.М., Громова М.И., Ефимов И.П.* – В кн.: Редкоземельные элементы. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 173–178.
199. *Пешкова В.М., Ефимов И.П., Магдесиева Н.Н.* – Журн. аналит. химии, 1966, т. 21, с. 499–501.
200. *Пешкова В.М., Зозуля А.П.* – Науч. докл. высш. шк. Химия и хим. технология, 1958, № 3, с. 470–474.
201. *Пешкова В.М., Мельчакова Н.В., Жемчужин С.Г.* – Журн. неорган. химии, 1961, т. 6, с. 1233–1239.
202. *Пешкова В.М., Мельчакова Н.В., Пэн Ан.* – Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1963, т. 14, с. 172–182.
203. *Пешкова В.М., Мельчакова Н.В., Щербакова С.А.* – В кн.: III Всесоюз. конф. по аналитической химии органических соединений: Тез. докл. М., 1976, с. 46.
204. *Пешкова В.М., Пэн Ан.* – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1963, № 1, с. 40–42.
205. *Пешкова В.М., Пэн Ан.* – Журн. неорган. химии, 1961, т. 6, с. 2082–2085.
206. *Пешкова В.М., Пэн Ан.* – Журн. неорган. химии, 1962, т. 7, с. 1484–1485.
207. *Пешкова В.М., Пэн Ан.* – Журн. неорган. химии, 1962, т. 7, с. 2110–2114.
208. *Пешкова В.М., Пэн Ан.* – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1962, т. 5, с. 694–697.
209. *Пилипенко А.Т., Савранский Л.И.* – Журн. неорган. химии, 1965, т. 10, с. 437–440.
210. *Полуэктов Н.С., Бельтюкова С.В.* – Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 2106–2109.
211. *Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Кононенко Л.И.* – Укр. хим. журн., 1964, т. 30, с. 629–635.
212. *Полуэктов Н.С., Желтвай И.И., Тищенко М.А.* – Журн. неорган. химии, 1974, т. 19, с. 3257–3260.
213. *Полуэктов Н.С., Желтвай И.И., Тищенко М.А.* – Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 34–37.
214. *Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И.* – Журн. аналит. химии, 1974, с. 29, с. 695–697.
215. *Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И.* – Киев: Наук. думка, 1968, с. 41–45.
216. *Полуэктов Н.С., Мищенко В.Т., Лауэр Р.С., Ефрюшина Н.П.* – Журн. аналит. химии, 1965, т. 20, с. 1073–1081.
217. *Полуэктов Н.С., Тищенко М.А., Желтвай И.И.* – Докл. АН СССР, 1974, т. 219, с. 364–367.
218. *Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А.* – Журн. структур. химии. 1972, т. 13, с. 266–276.
219. *Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А.* – Журн. аналит. химии, 1974, т. 17, с. 836–840.
220. *Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А., Корытный Е.Ф.* Кристаллохимия, 1976, т. 11, с. 5–94.
221. *Преображенский В.К., Катыхин Г.С.* – Радиохимия, 1962, т. 4, с. 536–540.
222. *Пржевальский Е.С., Моисеева Л.М.* – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1959, № 1, с. 203–210.
223. *Пржевальский Е.С., Моисеева Л.М.* – Журн. аналит. химии, 1960, т. 15, с. 117–118.
224. *Пугилина В.С., Фадеева В.И., Алимарин И.П.* – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1973, № 1, с. 120–121.

225. Пэн Ан., Пешкова В.М. – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1962, № 3, с. 60–62.
226. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 259 с.
- 226а. Раковский Э.Е., Петрухин О.М., Северин В.И., Болотов В.М. – Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 1918–1921.
227. РЖХим, 1962, 17Д28 (а); 1965, 2Г72 (б); 1968, 7Г120 (в).
228. РЖХим, 1971, 21 В61 (а); РЖХим, 1975, 12Г114 (б).
- 228в. Ризин В.И. – Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 2264–2266.
229. Рубцов Е.М., Мишин В.Я. – Радиохимия, 1983, т. 25, с. 771–774.
230. Руденко Н.П. – Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1963, т. 15, с. 11–23.
231. Руденко Н.П., Севастьянов А.И. – Журн. неорган. химии, 1969, т. 14, с. 848–850.
232. Руденко Н.П., Севастьянов А.И., Ланская Н.Г. – Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 1566–1569.
233. Руденко Н.П., Стары И. – Радиохимия, 1959, т. 1, с. 52–59.
234. Руденко Н.П., Стары И. – Радиохимия, 1959, т. 1, с. 700–705.
235. Руденко Н.П., Стары И. – Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1958, т. 9, с. 28–43.
236. Савицкий А.В., Скачилова С.А. – Журн. общ. химии, 1971, т. 41, с. 1308–1311.
237. Савостина В.М., Лобанов Ф.И., Опасова Р.Г. – Координац. химия, 1976, т. 2, с. 1614–1618.
238. Саврова О.Д. Изучение образования и экстракции смешанных комплексных соединений ниобия β -дикетонами. М.: Изд-во МГУ, 1974. 135 с.
239. Севастьянов А.И., Городецкая И.Л., Руденко Н.П. – Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1971, № 3, с. 328–331.
240. Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952, № 3, 300 с.
241. Соколов Д.Н. Газовая хроматография летучих комплексов металлов. М.: Наука, 1978. 124 с.
242. Соколов Д.Н. – Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 993–1001.
243. Соколов Д.Н. – Успехи химии, 1977, т. 66, с. 740–749.
244. Соколов Д.Н., Лавыдов А.В., Прокофьев С.Ю., Травников С.С., Федосеева Е.В., Мясоедов Б.Ф. – В кн.: Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 109–116.
245. Соколов Д.Н., Нестеренко Г.Н. – В кн.: β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 81–90.
246. Соколов Д.Н., Нестеренко Г.Н. – Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 2377–2381.
247. Соколов Д.Н., Нестеренко Г.Н. – Завод. лаб., 1976, т. 42, с. 1172–1174.
248. Соколов Д.Н., Нестеренко Г.Н., Голубева Л.К. – Завод. лаб., 1973, т. 39, с. 939–941.
249. Старик И.Е., Амелогова Н.И., Кузнецов Б.С. – Радиохимия, 1964, т. 6, с. 519–524.
250. Старикова З.А., Шугам Е.А. – Журн. структур. химии, 1969, т. 10, с. 290–293.
251. Стары И. – Радиохимия, 1966, т. 8, с. 504–509.
252. Стары И. – Радиохимия, 1966, т. 8, с. 509–513.
253. Стары И. Экстракция хелатов. М.: Мир, 1966. 392 с.
254. Стары И., Руденко Н.П. – Журн. неорган. химии, 1959, т. 4, с. 2405–2409.
255. Стефанов А.В., Леонов В.А., Лобанов Ф.И., Гибало И.М. – В кн.: β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 94–97.
256. Столяров К.П., Погодаева В.Г. – В кн.: Инструментальные и химические методы анализа. М.-Л.: Химия, 1973, с. 52–70.
257. Сухан В.В., Улеманн Э., Вольф Л. – Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 455–458.
258. Талипова Л.Л., Ким Т.И., Парпиев Н.А. – Узб. хим. журн., 1981, № 1, с. 27–32.
259. Тиммербаев А.Р., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. – Журн. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 1160–1164.
260. Тищенко М.А., Желтвай И.И., Бакшун И.В., Полуэктов Н.С. – Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 1954–1957.
261. Тищенко М.А., Желтвай И.И., Герасименко Г.И., Полуэктов Н.С. – В кн.: Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 181–184.

262. Тищенко М.А., Желтвай И.И., Полуэктов Н.С. – Докл. АН УССР. Сер. Б, 1974, № 10, с. 919–921.
263. Тищенко М.А., Желтвай И.И., Полуэктов Н.С. – Журн. неорган. химии, 1974, т. 19, с. 1793–1796.
264. Тищенко М.А., Желтвай И.И., Полуэктов Н.С. – Журн. физ. химии, 1973, т. 47, с. 2504–2507.
265. Тищенко М.А., Желтвай И.И., Полуэктов Н.С. – Завод. лаб., 1973, т. 39, с. 670–671.
266. Тищенко М.А., Полуэктов Н.С., Герасименко Г.И., Желтвай И.С. – В кн.: β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 73–76.
267. Тищенко М.А., Полуэктов Н.С., Желтвай И.И., Бакшун И.В. – Тр. по химии и хим. технологии (Горький), 1973, вып. 3 (34), с. 112–113.
268. Уварова Н.М., Поликарпова В.Б., Дружков О.Н., Постникова Т.К. – В кн.: β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 14–18.
269. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюниш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с.
270. Фадеева В.И., Путилина В.С., Алимарин И.П. – Журн. неорган. химии, 1972, т. 17, с. 771–775.
271. Файгель Ф. Капельный анализ. М.: Химия, 1937. 121 с.
272. Файгель Ф. Капельный анализ органических веществ. М.: ГОНТИ, 1962. 900 с.
273. Федосеев Е.В., Травников С.С., Давыдов А.В., Мясоедов Б.Ф. – Радиохимия, 1983, т. 25, с. 450–454.
274. Физические методы анализа следов элементов. М.: Мир, 1967. 416 с.
275. Фомин В.В. Химия экстракционных процессов. М.: Атомиздат, 1960. 160 с.
276. Фомин В.В., Авербах Л., Леман Г.А., Коновалова С.А. – Журн. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 1008–1014.
277. Хольцбехер З., Давиш П., Крол М. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1979. 752 с.
278. Шахова Н.В., Рыбакова Е.В., Золотов Ю.А. – Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 682–685.
279. Шеллард Э. Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. М.: Мир, 1971. 192 с.
280. Шугам Е.А., Насирдинов С.Д., Суворова К.М. – Журн. физ. химии, 1970, т. 44, с. 1137–1141.
281. Шугам Е.А., Школьникова Л.М. – Успехи химии, 1959, т. 28, с. 889–901.
282. Шугам Е.А., Школьникова Л.М., Зеленцов В.В. – Журн. структур. химии, 1966, т. 7, с. 128–129.
283. Шугам Е.А., Школьникова Л.М., Князева А.Н. – Журн. структур. химии, 1968, т. 9, с. 222–227.
284. Шугам Е.А., Школьникова Л.М., Ливингстон С.Е. – Журн. структур. химии, 1967, т. 8, с. 550–551.
- 284а. Шербакова С.А. Комплексные соединения ванадия (III, IV, V) с β-дикетонами и их применение в аналитической химии: Дис. . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1976. 150 с.
285. Шербакова С.А., Краснянская Н.А., Мельчакова Н.В., Пешкова В.М. – Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 770–773.
286. Экстракционная хроматография/Под ред. Т. Брауна, Г. Гертсина. М.: Мир, 1978. 627 с.
287. Эшворт М.Р.Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1968. 329 с.
288. Юрьев Ю.К., Мезенцева Н.Н. – Журн. общ. химии, 1961, т. 31, с. 1442–1452.
289. Яцимирский К.Б., Давиденко Н.К., Бидзиля В.А., Головова Л.П. – В кн.: Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 19–28.
290. Ackermann G., König H. – Ztschr. Chem., 1976, Bd. 16, S. 284–286.
291. Adam J.A., Booth E., Strickland J.D.H. – Anal. chim. acta, 1952, vol. 6, p. 462–471.
292. Adams A.C., Larsen E.M. – J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 3508–3509.
293. Addison A.W., Graddon D.P. – Austral. J. Chem., 1968, vol. 21, p. 2003–2012.
294. Afghat B.R., Dagnall R.M., Thomson K.C. – Talanta, 1967, vol. 14, p. 715–720.

295. Aggett J. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol. 32, p. 2767-2774.
296. Aggett J., West T.S. - Anal. chim. acta, 1971, vol. 57, p. 15-21.
297. Agrawal Y.K., Shukla P.J. - Ind. J. Chem., 1975, vol. 13, p. 94-97.
298. Akaiwa H., Kawamoto H. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 1345-1354.
299. Akaiwa H., Kawamoto H. Abe M. - Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 117-120.
300. Akaiwa H., Kawamoto H., Hara M. - Anal. chim. acta, 1968, vol. 43, p. 297-301.
301. Akaiwa H., Kawamoto H., Izumi F. - Talanta, 1976, vol. 23, p. 403-404.
302. Akaza I. - Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, vol. 39, p. 980-989.
303. Akaza I., Tajima T., Kiba T. - Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 1199-1204.
304. Akiba K. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1973, vol. 35, p. 2525-2535.
305. Akki S.B., Khopkar S.M. - Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 167-170.
306. Albert D.K. - Anal. Chem., 1964, vol. 36, p. 2034-2036.
307. Alberts A.H., Cram D.J. - J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 3880-3882.
308. Alimarin I.P., Zolotov Y.A. - Talanta, 1962, vol. 9, p. 891-899.
309. Allen G., Dweck R.A. - J. Chem. Soc. B, 1966, N 2, p. 161-163.
310. Allen G., Lewis J., Long R.F., Oldham C. - Nature, 1964, vol. 202, p. 589-590.
311. Aly H.F., Raieh M. - Anal. chim. acta, 1971, vol. 54, p. 171-176.
312. Aly H.F., Raieh M., Mohamed S., Abdel-Rassoul A.A. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1978, vol. 40, p. 567-570.
313. Ambe S., Ambe F. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1973, vol. 35, p. 1109-1115.
314. Apple R.F., White J.C. - Talanta, 1966, vol. 13, p. 43-48.
315. Archer R.D., Cotsoradis B.P. - Inorg. Chem., 1965, vol. 4, p. 1584-1589.
316. Armstrong W.D. - Industr. and Eng. Chem. Anal. Ed., 1933, vol. 5, p. 300-302.
317. Arndt F., Martins C. - J. Liebigs Ann. Chem., 1932, Bd. 499, S. 228-287.
318. Arndt F., Scholz H., Frobel E. - J. Liebigs Ann. Chem., 1935, Bd. 521, S. 95-121.
319. Arnold E.L., Dold B.L. - Anal. Chem., 1978, vol. 50, p. 1708-1709.
320. Ashbrook A.W. - Analyst, 1963, vol. 88, p. 113-116.
321. Ashrai C., Riaz M.A., Amjad A., Salen K.M. - Analyst, 1978, vol. 103, p. 183-185.
322. Azira K. - Jap. Anal., 1978, vol. 27, p. 1-6.
323. Bagawde S.V., Ramakrishna V.V., Patil S.K. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1976, vol. 38, p. 2085-2089.
324. Balthis J.H. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, vol. 24, p. 1016-1017.
325. Barabas A., Isfan E., Roman M. et al. - Tetrahedron, 1968, vol. 24, p. 1133-1144.
326. Barclay G.A., Cooper A. - J. Chem. Soc., 1965, p. 3746-3751.
327. Barnum D.W. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1961, vol. 21, p. 221-237.
328. Barraclough C.G., Lewis J., Nyholm R.S. - J. Chem. Soc., 1959, p. 3552-3555.
329. Barraclough C.G., Martin R.L., Stewart I.M. - Austral. J. Chem., 1969, vol. 22, p. 891-904.
330. Barratt R.S., Belcher R., Stephen W.I., Uden P.C. - Anal. chim. acta, 1972, vol. 58, p. 107-114.
331. Barratt R.S., Belcher R., Stephen W.I., Uden P.C. - Anal. chim. acta, 1972, vol. 59, p. 59-73.
332. Barrick J.C., Fredette M.C., Lock C.J.L. - Canad. J. Chem., 1973, vol. 51, p. 317-323.
333. Baskin Y., Ferraro J.R. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1968, vol. 30, p. 241-251.
334. Batzar K., Goldberg D.E., Newman L. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 1511-1518.
335. Behnke G.T., Nakamoto K. - Inorg. Chem., 1967, vol. 6, p. 433-449; 1968, vol. 7, p. 2030-2034.
336. Belcher R. - Ztschr. anal. Chem., 1973, Bd. 263, S. 257-263.
337. Belcher R., Blesel K., Cardwell T. et al. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1973, vol. 35, p. 1127-1144.
338. Belcher R., Dudeney N.W.L., Stephen W.I. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol. 31, p. 625-631.
339. Belcher R., Jenkins C.R., Stephen W., Uden P.C. - Talanta, 1970, vol. 17, p. 455-463.
340. Belcher R., Majer J., Perry R., Stephen W.I. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol. 31, p. 471-478.
341. Belcher R., Martin R.J., Stephen W.I. et al. - Anal. Chem., 1973, vol. 45, p. 1197-1203.
342. Belcher R., Stephen W.I., Thomson I.J., Uden P.C. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol. 33, p. 1851-1860.

343. *Belcher R., Stephen W.I., Thomson I.J., Uden P.C.* – J. Inorg. und Nucl. Chem., 1972, vol. 34, p. 1017–1030.
344. *Bellamy L.J., Branch R.F.* – J. Chem. Soc., 1954, p. 4491–4494.
345. *Bennett M.J., Cotton F.A., Eiss R., Elder R.C.* – Nature, 1967, vol. 213, p. 174.
346. *Berg E.W., Acosta J.C.* – Anal. chim. acta, 1968, vol. 40, p. 101–113.
347. *Berg E.W., Day M.C.* – Anal. chim. acta, 1958, vol. 18, p. 578–581.
348. *Berg E.W., Dowling H.W.* – J. Chem. and Eng. Data, 1961, vol. 6, p. 556–557.
349. *Berg E.W., Hartlage F.R.* – Anal. chim. acta, 1966, vol. 34, p. 46–52.
350. *Berg E.W., Herrera N.M.* – Anal. chim. acta, 1972, vol. 60, p. 117–125.
351. *Berg E.W., McIntyre R.T.* – Anal. Chem., 1954, vol. 26, p. 813–814.
352. *Berg E.W., McIntyre R.T.* – Anal. Chem., 1955, vol. 27, p. 195–198.
353. *Berg E.W., Reed K.P.* – Anal. chim. acta, 1966, vol. 36, p. 372–382.
354. *Bergon M., Calmon J.P.* – C.r. Acad. sci. C, 1971, vol. 273, p. 181–184.
355. *Bertrand J.A., Kaplan R.I.* – Inorg. Chem., 1966, vol. 5, p. 489–491.
356. *Bhatnacharya S., Zyle S.* – Anal. chim. acta, 1980, vol. 113, p. 179–184.
357. *Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L.* – In: Stability constants of metal-ion complexes with solubility products of inorganic substances. L.: Chem. Soc., 1957, pt 1.
358. *Black M.S., Sievers R.E.* – Anal. Chem., 1976, vol. 48, p. 1872–1874.
359. *Bolomey R.A., Wish L.* – J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 4483–4486.
360. *Bonner T.G., Thorne M.* – Analyst, 1954, vol. 79, p. 759–761.
361. *Boote G.H., Darly W.J.* – Anal. Chem., 1971, vol. 43, p. 831–834.
362. *Bos K.D., Budding H.A., Bulten E.J., Noltes J.I.* – Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1973, vol. 9, p. 961–963.
363. *Boucher L.J.* – Inorg. Chem., 1967, vol. 6, p. 2162–2168.
364. *Boucher L.J., Bailar J.C.* – Inorg. Chem., 1964, vol. 3, p. 589–593.
365. *Boucher L.J., Bailar J.C.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol. 27, p. 1093–1099.
366. *Boucher L.J., Paez N.G.* – Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 1680–1685.
367. *Bozis R.A., McCormick B.J.* – Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 1541–1546.
368. *Brandšteter J., Vřešťál J.* – Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1961, vol. 26, p. 392–397.
369. *Brändström A.* – Ark. kemi, 1953, bd 6, s. 155–194.
370. *Brown W.B., Steinbach J.F.* – Anal. Chem., 1959, vol. 31, p. 1805–1806.
371. *Bryant B.E., Fernelius W.C.* – J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 1696–1697.
372. *Buckingham D.A., Gorges R.C., Henry J.T.* – Austral. J. Chem., 1967, vol. 20, p. 281–296.
373. *Buhl F., Skibe H.* – Anal. chim. acta, 1978, vol. 98, p. 141–144.
374. *Bullen G.J., Mason R., Pauling P.* – Inorg. Chem., 1965, vol. 4, p. 456–462.
375. *Bullen G.J., Mason R., Pauling P.* – Nature, 1961, vol. 189, p. 291–292.
376. *Burdett J.L., Rogers M.T.* – J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 2105–2109.
377. *Burgett C.A.* – Separ. and Purif. Meth., 1976, vol. 5(1), p. 1–32.
378. *Burgett C.A., Fritz J.S.* – Talanta, 1973, vol. 20, p. 363–369.
379. *Burns J.H., Danford M.D.* – Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 1780–1784.
380. *Butler F.E.* – Anal. Chem., 1965, vol. 37, p. 340–342.
381. *Butts W.C., Banks C.V.* – Anal. Chem., 1970, vol. 42, p. 133–136.
382. *Calmon J.P., Champetier M.G.* – C.r. Acad. sci. C, 1969, vol. 268, p. 1435–1438.
383. *Calvin M., Wilson K.W.* – J. Amer. Chem. Soc., 1945, vol. 67, p. 2003–2007.
384. *Carmichael J.W., Steinrauf L.K., Belford R.L.* – J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 3959–3966.
385. *Carnes W.J., Dean J.A.* – Anal. Chem., 1961, vol. 33, p. 1961–1962.
386. *Cartledge C.H.* – J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 4416–4419.
387. *Case D.A., Pinnavaia T.J.* – Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 482–486.
388. *Casellato U., Vigato P.A.* – Coord. Chem. Rev., 1977, vol. 23, p. 31–117.
389. *Catino A.* – Gazz. chim. ital., 1959, vol. 89, p. 939–956.
390. *Chao H.E., Saitok K., Suzuki N.* – Radiochem. and Radioanal. Lett., 1980, vol. 45, p. 259–268.
391. *Charette J., Teyssié P.* – Spectrochim. acta, 1960, vol. 16, p. 689–695.
392. *Chaston S.H.H., Livingstone S.E.* – Austral. J. Chem., 1966, vol. 19, p. 2035–2044.
393. *Chaston S.H.H., Livingstone S.E.* – Austral. J. Chem., 1967, vol. 20, p. 1065–1085.
394. *Chaston S.H.H., Livingstone S.E., Lockyer T.N.* – Austral. J. Chem., 1966, vol. 19, p. 1401–1410.

395. *Chaston S.H.H., Livingstone S.E., Lockyer T.N.* et al. – *Austral. J. Chem.*, 1965, vol. 18, p. 673–689.
396. *Christ K., Schläfer H.L.* – *Angew. Chem.*, 1963, Bd. 75, S. 137–138.
397. *Christ K., Schläfer H.L.* – *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.*, 1964, Bd. 334, S. 1–11.
398. *Claisen L.* – *Berichte*, 1887, Bd. 20, S. 655–657.
399. *Claisen L., Ehrhardt E.F.* – *Berichte*, 1889, Bd. 22, S. 1009–1019.
400. *Claisen L., Lowman O.* – *Berichte*, 1887, Bd. 20, S. 651–654.
401. *Claisen L., Stylos N.* – *Berichte*, 1888, Bd. 21, S. 1144–1149.
402. *Clarke F.R., Steinbach J.F., Wagner W.F.* – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1964, vol. 26, p. 1311–1316.
403. *Claunch R.T., Martin T.W., Jones M.M.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, vol. 83, p. 1073–1076.
404. *Collins R.E.* – *J. Chem. Soc. A*, 1969, p. 1895–1897.
405. *Colton R., Levitus R., Wilkinson G.* – *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4121–4126.
406. *Colton R., Levitus R., Wilkinson G.* – *Nature*, 1960, vol. 186, p. 233–234.
407. *Combes A.* – *C. r. Acad. sci. C*, 1887, vol. 105, p. 68.
408. *Conant J.B., Thompson A.F.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, vol. 54, p. 4039–4047.
409. *Connick R.E., McVey W.H.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, vol. 71, p. 3182–3191.
410. *Connick R.E., Reas W.H.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, vol. 73, p. 1171–1176.
411. *Costa G., Puxeddu A.* – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1958, vol. 8, p. 104–112.
412. *Cotton F.A., Eiss R.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, p. 38–46.
413. *Cotton F.A., Elder R.C.* – *Inorg. Chem.*, 1965, vol. 4, p. 1145–1151.
414. *Cotton F.A., Elder R.C.* – *Inorg. Chem.*, 1966, vol. 5, p. 423–429.
415. *Cotton F.A., Elder R.C.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, vol. 86, p. 2294–2295.
416. *Cotton F.A., Fackler J.P.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, vol. 83, p. 2818–2825.
417. *Cotton F.A., Harris C.B., Wise J.J.* – *Inorg. Chem.*, 1967, vol. 6, p. 909–915.
418. *Cotton F.A., Holm R.H.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, vol. 82, p. 2979–2983.
419. *Cotton F.A., Soderberg R.H.* – *Inorg. Chem.*, 1964, vol. 3, p. 1–5.
420. *Cotton F.A., Soderberg R.H.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, vol. 84, p. 872–873.
421. *Cotton F.A., Wise J.J.* – *Inorg. Chem.*, 1966, vol. 5, p. 1200–1207.
422. *Cotton F.A., Wise J.J.* – *Inorg. Chem.*, 1967, vol. 6, p. 915–916.
423. *Cotton F.A., Wise J.J.* – *Inorg. Chem.*, 1967, vol. 6, p. 917–924.
424. *Cotton F.A., Wood J.S.* – *Inorg. Chem.*, 1964, vol. 3, p. 245–251.
425. *Courtois M., Forster L.S.* – *J. Mol. Spectrosc.*, 1965, vol. 18, p. 396–403.
426. *Cox M., Clark R.J.H., Milledge H.J.* – *Nature*, 1966, vol. 212, p. 1357.
427. *Cox M., Darken J.* – *Coord. Chem. Rev.*, 1971, vol. 7, p. 29–58.
428. *Cox M., Lewis J., Niholm R.S.* – *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2840–2844.
429. *Cozens R.J., Murray K.S.* – *Austral. J. Chem.*, 1972, vol. 25, p. 911–917.
430. *Cramer R.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, vol. 86, p. 217–222.
431. *Cramer R., Parshall G.W.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, p. 1392–1393.
432. *Crowther P., Moore F.L.* – *Anal. Chem.*, 1963, vol. 35, p. 2081–2085.
433. *Cunningham J.G., Miles C.L.* – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1956, vol. 3, p. 54–63.
434. *Cvijetičanin N.* – *J. Chromatogr.*, 1968, vol. 34, p. 520–525.
435. *Cvijetičanin N.* – *J. Chromatogr.*, 1972, vol. 74, p. 99–105.
436. *Dagnall R.M., West T.S., Whifehened P.W.* – *Analyst*, 1973, vol. 98, p. 647–654.
437. *Danford M.D., Burns J.H., Higgins C.E.* et al. – *Inorg. Chem.*, 1970, vol. 9, p. 1953–1955.
438. *Daniel J.W., Gage J.C.* – *Analyst*, 1956, vol. 81, p. 594–598.
439. *Das J.* – *J. Ind. Chem. Soc.*, 1977, vol. 54, p. 278–284.
440. *Das S.N., Dash K.C.* – *Ind. J. Chem.*, 1979, vol. A 18, p. 518–520.
441. *Davies G.* – *Coord. Chem. Rev.*, 1969, vol. 4, p. 199–224.
442. *Day R.A., Powers R.M.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, vol. 76, p. 3895–3897.
443. *Day R.A., Wilthie R.N., Hamilton F.D.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, vol. 77, p. 3180–3182.
444. *De A.K., Forster L.S.* – *Spectrochim. acta*, 1963, vol. 19, p. 1393–1401.
445. *De A.K., Majumdar S.K.* – *Anal. chim. acta*, 1962, vol. 27, p. 153–157.
446. *De A.K., Rahaman M.S.* – *Anal. Chem.*, 1963, vol. 35, p. 159–161.
447. *De A.K., Rahaman M.S.* – *Anal. Chem.*, 1963, vol. 35, p. 1095–1096.
448. *De A.K., Rahaman M.S.* – *Anal. Chem.*, 1964, vol. 36, p. 685–687.
449. *De A.K., Rahaman M.S.* – *Anal. chim. acta*, 1962, vol. 27, p. 591–594.
450. *De A.K., Rahaman M.S.* – *Anal. chim. acta*, 1964, vol. 31, p. 81–85.

451. De A.K., Rahaman M.S. – Anal. chim. acta, 1966, vol. 34, p. 233–234.
452. De A.K., Rahaman M.S. – Analyst, 1964, vol. 89, p. 795–799.
453. De A.K., Rahaman M.S. – Talanta, 1965, vol. 12, p. 343–348.
454. De A.K., Rahaman M.S. – Ztschr. anal. Chem., 1967, Bd. 229, S. 126.
455. De A.K., Sahu C. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol. 31, p. 2257–2265.
456. De A.K., Sarpark K. – Separ. Sci. and Technol., 1974, vol. 9, p. 431–439.
457. Dean J.A., Lady J.H. – Anal. Chem., 1955, vol. 27, p. 1533–1536.
458. Bruin H.J. de, Temple R.B. – Austral. J. Chem., 1962, vol. 15, p. 153–156.
459. Deguchi M. – J. Hyg. Chem., 1976, vol. 22, p. 308–311.
460. Deguchi M., Inamori T. – J. Pharm. Soc. Jap., 1975, vol. 95, p. 1010–1012.
461. Deguchi M., Inamori T., Jashiki M. – J. Pharm. Soc. Jap., 1973, vol. 93, p. 1394–1397.
462. Deguchi M., Kinoshita T., Hiroo H. – J. Hyg. Chem., 1977, vol. 23, p. 106–109; РЖХим, 1978, 22 Г117.
463. Deguchi M., Yamaguchi K., Okumara I. – Bull. Fac. Eng. Hiroshima Univ., 1981, vol. 29, p. 175–179; РЖХим, 1981, 19 Г133.
464. Desai B.J., Sinde V.M. – Ztschr. anal. Chem., 1979, Bd. 295, S. 412–413.
465. Deshpande R.G., Khopkar P.K., Rao C.L., Sharma H.D. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol. 27, p. 2171–2181.
466. Deutscher R.L., Kepert D.L. – Chem. Commun., 1969, vol. 3, p. 121–122.
467. Deutscher R.L., Kepert D.L. – Inorg. chim. acta, 1970, vol. 4, p. 645–650.
468. Dewar D.H., Fergusson J.E., Hentschel P.R. et al. – J. Chem. Soc., 1964, p. 688–691.
469. Dhar S.K., Doron V., Kirschner S. – J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 753–754.
470. Dhond P.V., Khopkar S.M. – Talanta, 1976, vol. 23, p. 51–55.
471. Dhond P.V., Khopkar S.M. – Ztschr. anal. Chem., 1977, Bd. 287, S. 195.
472. Dieckmann W. – Berichte, 1922, Bd. 55, S. 2470–2491.
473. Dilthey W. – Berichte, 1903, Bd. 36, S. 923–930, 1595–1600.
474. Dismukes J.P., Jones L.H., Bailar J.C. – J. Phys. Chem., 1961, vol. 65, p. 792–795.
475. Djordjevic C., Katovic V. – Chem. and Industry, 1963, vol. 10, p. 411.
476. Djordjevic C., Katovic V. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1963, vol. 25, p. 1099–1109.
477. Doadrio A., Lorenzo F., Molina C. – An. quim. Real. soc. esp. fis. y quim., 1972, vol. 68, p. 357–369; РЖХим, 1974, 5B41.
478. Doadrio A., Marone C.B. – An. quim. Real. soc. esp. fis. y quim., 1969, vol. 65, p. 273–284; РЖХим, 1972, 6B41.
479. Dodge R.P., Templeton D.H., Zalkin A. – J. Chem. Phys., 1961, vol. 35, p. 55–67.
480. Doyle G. – Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 2348–2350.
481. Dunne T.G., Cotton F.A. – Inorg. Chem., 1963, vol. 2, p. 263–266.
482. Duval C., Freymann R., Lecomte J. – Bull. Soc. chim. France, 1952, vol. 19, p. 106–113.
483. Eidinoff M.L. – J. Amer. Chem. Soc., 1945, vol. 67, p. 2072–2073.
484. Eisentraut K.J., Griest D.J., Sievers R.E. – Anal. Chem., 1971, vol. 43, p. 2003–2007.
485. Eisentraut K.J., Sievers R.E. – J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 5254–5256.
486. Eistert B., Merkel E. – Chem. Ber., 1953, Bd. 86, S. 895–917.
487. Eistert B., Merkel E., Reiss W. – Chem. Ber., 1954, Bd. 87, S. 108–123, 1513–1540.
488. El-Atrash A.M., Souaya E.K., Georgy W. – J. Ind. Chem. Soc., 1979, vol. 56, p. 349–352.
489. Elder R.C. – Inorg. Chem., 1968, vol. 7, p. 1117–1123.
490. Elder R.C. – Inorg. Chem., 1968, vol. 7, p. 2316–2322.
491. Emmert B., Gsottschneider H., Stanger H. – Berichte, 1936, Bd. 69, S. 1319–1321.
492. Eschelmann H.C., Dean J.A., Menis O., Rains T.S. – Anal. Chem., 1959, vol. 31, p. 183–186.
493. Ewings P.F.R., Harrison P.G., Fenton D.E. – J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, N 9, p. 821–826.
494. Fackler J.P. – J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 24–28.
495. Fackler J.P. – Inorg. Chem., 1963, vol. 2, p. 266–270.
496. Fackler J.P., Cotton F.A. – J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 3775–3778.

497. *Fackler J.P., Holah D.G., Buckingham D.A., Henry J.T.* – Inorg. Chem., 1965, vol. 4, p. 920–921.
498. *Farrar L.G., Cooper J.H., Moore F.L.* – Anal. Chem., 1968, vol. 40, p. 1602–1604.
499. *Fay R.C., Lowry R.N.* – Inorg. Chem., 1967, vol. 6, p. 1512–1519.
500. *Fedoseev E.V., Travnikov S.S., Davydov A.V., Myasoedov B.F.* – Radiochem. and Radioanal. Lett., 1982, vol. 51, p. 271–272.
501. *Feldman C., Ellenburg J.Y.* – Anal. Chem., 1958, vol. 30, p. 418–422.
502. *Ferguson J.E.* – Coord. Chem. Rev., 1966, vol. 1, p. 459–503.
503. *Ferraro J.R., Healy T.V.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, vol. 24, p. 1463–1474.
504. *Figgis B.N., Lewis J., Long R.F.* et al. – Nature, 1962, vol. 195, p. 1278–1279.
505. *Finston H.L., Inoue Y.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 199–208.
506. *Finston H.L., Inoue Y.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 2431–2440.
507. *Fischman A.J., Finston H.L., Goldberg D.E.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1973, vol. 35, p. 2497–2505.
508. *Föhrling R., Specker H.* – Ztschr. anal. Chem., 1973, Bd. 264, S. 378–380.
509. *Foos J., Mespledge J., Rouchouse A.* – Bull. Soc. chim. France, 1975, N 1/2, p. 125–129.
510. *Ford P.W.* – Austral. J. Chem., 1974, vol. 27, p. 2525–2528.
511. *Foreman J.K., Gougt T.A., Walker E.A.* – Analyst, 1970, vol. 95, p. 797–804.
512. *Forstling W.* – Acta chem. scand., 1949, vol. 3, p. 1133–1136.
513. *Fortman J.J., Sievers R.E.* – Coord. Chem. Rev., 1971, vol. 6, p. 331–375.
514. *Foti S.C., Freiling E.C.* – Talanta, 1964, vol. 11, p. 385–392.
515. *Fredette M.C., Lock C.J.L.* – Canad. J. Chem., 1975, vol. 53, p. 2481–2489.
516. *Freni M., Romiti P., Giusto D.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol. 32, p. 145–153.
517. *Friedeberg H.* – Anal. Chem., 1955, vol. 27, p. 305–306.
518. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Kimoto T.* – Talanta, 1976, vol. 23, p. 753.
519. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.* – Talanta, 1971, vol. 18, p. 429–432.
520. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Ono Y.* – J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., 1965, vol. 86, p. 1294–1297.
521. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Sujiura K.* – Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1980, vol. 58, p. 201–221; РЖХИМ, 1981, 2Г79.
522. *Fujinaga T., Lee H.L.* – Talanta, 1977, vol. 24, p. 395–398.
523. *Fujiwara S., Nagashima K., Codell M.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1964, vol. 37, p. 783–785.
524. *Funk H.* – Berichte, 1934, Bd. 67, S. 1801–1804.
525. *Garad M.V., Gopinathan S., Gopinathan C.* – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1980, Bd. 465, S. 204–208.
526. *Genty C., Houin C., Malherbe P., Schoff R.* – Anal. Chem., 1971, vol. 43, p. 235–240.
527. *Gersmann H.R., Swalen J.D.* – J. Chem. Phys., 1962, vol. 36, p. 3221–3233.
528. *Gibson D.* – Coord. Chem. Rev., 1969, vol. 4, p. 225–240.
529. *Gibson D., Johnson B.F.G., Lewis J., Oldham C.* – Chem. and Industry, 1966, N 8, p. 342.
530. *Gibson D., Lewis J., Oldham C.* – J. Chem. Soc. A., 1966, N 10, p. 1453–1456.
531. *Gibson D., Lewis J., Oldham C.* – J. Chem. Soc. A, 1967, N 1, p. 72–77.
532. *Gibson D., Oldham C., Lewis J.* et al. – Nature, 1965, vol. 208, p. 580–581.
533. *Gosink T.A.* – Anal. Chem., 1975, vol. 47, p. 165–168.
534. *Gouveia M.A., De Tavares M., Carvalho R.G.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol. 33, p. 817–822.
535. *Graddon D.P.* – Coord. Chem. Rev., 1969, vol. 4, p. 1–28.
536. *Graddon D.P.* – Nature, 1962, vol. 195, p. 891–892.
537. *Graddon D.P., Mockler G.M.* – Austral. J. Chem., 1964, vol. 17, p. 1119–1127.
538. *Graddon D.P., Watton E.C.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1961, vol. 21, p. 49–57.
539. *Graddon D.P., Weeden D.G.* – Austral. J. Chem., 1963, vol. 16, p. 980–984.
540. *Graddon D.P., Weeden D.G.* – Austral. J. Chem., 1964, vol. 17, p. 607–609.
541. *Grobelyny R., Jezowska-Trzebiatowska B., Wojciechowski W.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1966, vol. 28, p. 2715–2718. РЖХИМ, 1967, 15Б104.
542. *Grove D.E., Johnson N.P., Lock C.J.L., Wilkinson G.* – J. Chem. Soc., 1965, p. 490–494.
543. *Guillaumont R.* – Bull. Soc. chim. France, 1965, N 1, p. 132–134.

544. *Guillaumont R.* – Bull. Soc. chim. France, 1965, N 1, p. 135–139.
545. *Guillaumont R.* – Rev. chim. miner., 1966, vol. 3, p. 339–373.
546. *Guter G.A., Hammond G.S.* – J. Amer. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 5166–5167.
547. *Guzý C.M., Raynor J.B., Symons M.C.R.* – J. Chem. Soc. A, 1969, p. 2791–2795.
548. *Hagemann F.* – J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 768–771.
549. *Hala J.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 187–198.
550. *Haladjak J., Bianco P., Pilard R.* – J. Chem. Phys., 1974, vol. 71, p. 1251–1255.
551. *Hammond G.S., Nonhebel D.C., Wu C.S.* – Inorg. Chem., 1963, vol. 2, p. 73–76.
552. *Hardy C.J., Scargill D.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1959, vol. 9, p. 22–27.
553. *Hartman F.A., Kilner M., Wojcicki A.* – Inorg. Chem., 1967, vol. 6, p. 34–40.
554. *Harvey B.G., Heal H.G., Maddock A.G., Rowley E.L.* – J. Chem. Soc., 1947, p. 1010–1021.
555. *Hashagen J.T., Fackler J.P.* – J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 2821–2824.
556. *Hashimoto F., Tanaka J., Nagakura S.* – Mol. Spectrosc., 1963, vol. 10, p. 401–417.
557. *Haworth D.T., Hung Y.W.* – J. Chromatogr., 1975, vol. 108, p. 201–206.
558. *Haworth D.T., Maas D.L., Das M.* – J. Liquid Chromatogr., 1981, vol. 4, p. 897–905.
559. *Haworth D.T., Maas D.L., Das M.* – J-Liquid Chromatogr., 1981, vol. 4, p. 907–914.
560. *Hawthorne M.F., Reintjes M.* – J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 5016.
561. *Hazell A.C., Truter M.R.* – Proc. Roy. Soc. London A, 1960, vol. 254, p. 218–228.
562. *Healy T.V.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1968, vol. 30, p. 1025–1036.
563. *Healy T.V.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol. 31, p. 499–511.
564. *Healy T.V., Ferraro J.R.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, vol. 24, p. 1449–1461.
565. *Healy T.V., Peppard D.F., Mason G.W.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, vol. 24, p. 1429–1448.
566. *Hellwege H.E., Schweitzer G.K.* – Anal. chim. acta. 1963, vol. 29, p. 46–51.
567. *Hendrikson A.R., Ito R.K.Y., Martin R.L.* – Inorg. Chem. 1974, vol. 13, p. 1279–1281.
568. *Heneka H.* Chemie der Beta-Dicarbonyl-Verbindungen. B.: Springer, 1950. 409 S.
569. *Herrington D.R., Boucher L.J.* – Inorg. Chem., 1973, vol. 12, p. 2378–2381.
570. *Hieber W., Stanner F.* – Chem. Ber., 1970, Bd. 103, S. 2836–2844.
571. *Hill D.G., Burkus J., Luck S.M., Hauser C.R.* – J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 2787–2788.
572. *Hiller I.K., Cockrell J.R., Murray R.W.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol. 31, p. 765–770.
573. *Hiroshi K., Hideo A.* – J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Industr., 1973, N 1, p. 90–94; РЖХим, 1973, 14В133.
574. *Ho R.K.Y., Livingstone S.E.* – Austral. J. Chem., 1968, vol. 21, p. 1781–1787.
575. *Ho R.K.Y., Livingstone S.E., Lockyer T.N.* – Austral. J. Chem., 1965, vol. 18, p. 1927–1932.
576. *Ho R.K.Y., Livingstone S.E., Lockyer T.N.* – Austral. J. Chem., 1966, vol. 19, p. 1179–1185.
577. *Ho R.K.Y., Livingstone S.E., Lockyer T.N.* – Austral. J. Chem., 1968, vol. 21, p. 103–119.
578. *Ho R.K.Y., Martin R.L.* – Austral. J. Chem., 1973, vol. 26, p. 2299–2302.
579. *Holloway C.E., Luongo R.R., Pike R.M.* – J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 2060–2061.
580. *Holm R.H., Cotton F.A.* – J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 5658–5663.
581. *Holm R.H., Cotton F.A.* – J. Phys. Chem., 1961, vol. 65, p. 321–323.
582. *Holtzclaw H.F., Collman J.P.* – J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 3318–3322.
583. *Hon P., Belford R.L., Pfluger C.E.* – J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 1323–1333.
584. *Honjo T.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 995–999.
585. *Honjo T.* – Ztschr. anal. Chem., 1979, Bd. 295, S. 271.
586. *Honjo T., Fujioka Y., Itoh H., Kiba T.* – Anal. Chem., 1977, vol. 49, p. 2241–2246.
587. *Honjo T., Horichi M., Kiba T.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, vol. 47, p. 1176–1180.
588. *Honjo T., Kiba T.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 185–191.
589. *Honjo T., Kiba T.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 1694–1698.
590. *Honjo T., Kiba T.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 3768–3772.
591. *Honjo T., Yashima S., Kiba T.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 3772–3779.

592. *Hopkins P.D., Douglas B.E.* – Inorg. Chem., 1964, vol. 3, p. 357–360.
593. *Hoskins B.F., Pannan C.D.* – Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1975, vol. 11, p. 409–413.
594. *Howe J.J., Pinnavaia T.J.* – J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 5378–5380.
595. *Huffman E.H., Beaufait L.* – J. Amer. Chem. Soc., 1949, vol. 71, p. 3179–3182.
596. *Huffman E.H., Iddings G.M., Osborne R.N., Shalimoff G.V.* – J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 881–883.
597. *Ikariya T., Yamamoto A.* – Chem. Lett., 1976, N 1, p. 85–88.
598. *Ikeda N., Kimura K., Fujimoto H.* – Radioisotopes, 1976, vol. 25, p. 323–328.
599. *Ingrassio G., Immirzi A., Porri L.* – J. Organometal. Chem., 1973, vol. 60, p. C35–C38.
600. *Irving H., Edgington D.N.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1960, vol. 15, p. 158–170.
601. *Irving H., Edgington D.N.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1961, vol. 20, p. 314–320.
602. *Irving H., Edgington D.N.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1961, vol. 20, p. 321–334.
603. *Irving H., Edgington D.N.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1961, vol. 21, p. 169–180.
604. *Irving H., Edgington D.N.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol. 27, p. 1359–1367.
605. *Isobe K., Kawaguchi S.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 250–257.
606. *Ito T., Kiriya T., Yamamoto A.* – Chem. Lett., 1976, N 8, p. 835–838.
607. *Ito Y., Sugaja T., Nakatsuka M., Saequsa T.* – J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 8366–8367.
608. *Izatt R.M., Fernelius W.C., Block B.P.* – J. Phys. Chem., 1955, vol. 59, p. 80–84.
609. *Izatt R.M., Fernelius W.C., Block B.P.* – J. Phys. Chem., 1955, vol. 59, p. 235–240.
610. *Izatt R.M., Fernelius W.C., Haas C.G., Block B.P.* – J. Phys. Chem., 1955, vol. 59, p. 170–174.
611. *Jackson W.M., Gleason G.I.* – Anal. Chem., 1973, vol. 45, p. 2125–2129.
612. *Jackson W.M., Gleason G.I., Hammons P.J.* – Anal. Chem., 1970, vol. 42, p. 1242–1246.
613. *Jamber L., Sievers R.* – In: 18 Int. Conf. Coord. Chem. São Paulo, 1977, p. 172; РЖХим, 1978, 18Г15.
614. *Janghorbani M., Welz E., Starke K.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1976, vol. 38, p. 41, 615–618. *Jarrett H.S.* – J. Chem. Phys., 1957, vol. 27, p. 1298–1304.
619. *Johnson O.H.* – Chem. Rev., 1951, vol. 48, p. 259–297.
620. *Jones M.M.* – J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 5995–5997.
621. *Jones M.M.* – J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 3188–3189.
622. *Jones M.M.* – Ztschr. Naturforsch. B, 1957, Bd. 12, S. 595–596.
623. *Jonson D.A., Lott P.F.* – Anal. Chem., 1963, vol. 35, p. 1705–1708.
624. *Joshi K.C., Pathak V.N.* – Coord. Chem. Rev., 1977, vol. 22, p. 37–122.
625. *Jurriane A., Moore F.L.* – Anal. Chem., 1967, vol. 39, p. 494–496.
626. *Kammori O., Sato K., Takimoto K., Arakawa K.* – Jap. Anal., 1966, vol. 15, p. 561–569; РЖХим, 1967, 1 Г 16.
627. *Kanda Z., Nakamura Y., Kawaguchi S.* – Chem. Lett., 1976, N 3, p. 199–200.
628. *Kandil A.T., Abdel Gawad A.S., Ramadan A.* – Radiochim. acta, 1980, vol. 27, p. 39–42.
629. *Kaneshima T., Kawakami K., Tanaka T.* – Inorg. chim. acta, 1975, vol. 15, p. 161–166.
- 629a. *Kanjolia R.K., Gupta V.D.* – Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1980, vol. 16, p. 449–450.
630. *Kawamoto H., Akaiwa H.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1968, vol. 30, p. 3065–3073.
631. *Kawamura S., Fujimoto T., Izawa M.* – J. Chromatogr., 1968, vol. 34, p. 72–76.
632. *Kawasaki Y., Okawara R.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol. 27, p. 1168–1169.
633. *Kazuhide K., Toshiko H., Saju K.* – J. Hyg. Chem., 1975, vol. 21, p. 1–3; РЖХим, 1975, 18Г163.
634. *Ke C.H., Li N.C.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1966, vol. 28, p. 2255–2260.
635. *Ke C.H., Li N.C.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol. 31, p. 1383–1393.
636. *Keller C., Schreck H.J.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol. 31, p. 1121–1124.
637. *Khalifa S.M., Aly H.F.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1980, vol. 42, p. 1189–1192.
638. *Khopkar S.M., De A.K.* – Ztschr. anal. Chem., 1959, Bd. 171, S. 241–246.
639. *Khopkar S.M., De A.K.* – Analyst, 1960, vol. 85, p. 376–379.
640. *Khopkar S.M., De A.K.* – Anal. chim. acta, 1960, vol. 22, p. 223–228.

641. *Khopkar S.M., De A.K.* – Anal. Chem., 1960, vol. 32, p. 478–480.
642. *Kiba T., Mizukami S.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1958, vol. 31, p. 1007–1013.
643. *Kido H., Fernelius W.C.* – J. Phys. Chem., 1960, vol. 64, p. 1927.
644. *Kilner M., Wojcicki A.* – Inorg. Chem., 1965, vol. 4, p. 591–592; РЖХим 1966, 3В135.
645. *King T.J., Newall C.E.* – J. Chem. Soc., 1962, p. 367–369.
646. *Klüber R.W., Horrocks W.* – Inorg. Chem., 1967, vol. 6, p. 166–168.
647. *Koch O.G., Koch-Dedic G.A.* Handbuch der Spurenanalyse. B. etc.: Springer, 1974. 750 S.
648. *Komiya S., Kochi J.K.* – J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 3695–3704.
- 648 a. *Копецки К., Нонхелб Д.* – J. Org. Chem., 1962, vol. 27, p. 1036–1037.
649. *Kortüm G., Vogel W., Andrusson H.* Dissociation constants of organic acids in aqueous solutions. L.: Butterworths, 1961. 250 p.
650. *Köster R., Rotermund G.W.* – J. Liebigs Ann. Chem., 1965, Bd. 689, S. 40–64.
651. *Krishen A., Freiser H.* – Anal. Chem., 1957, vol. 29, p. 288–290.
652. *Krishen A., Freiser H.* – Anal. Chem., 1959, vol. 31, p. 923–926.
653. *Kukula F., Muđrova B., Krivanek M.* – Talanta, 1967, vol. 14, p. 233–237.
654. *Kundu P.C.* – Ztschr. anal. Chem., 1961, Bd. 184, S. 255–259.
655. *Kuroda K.* – Chem. Lett., 1979, N 1, p. 93–96.
656. *Kuska H.A., Rogers M.T.* – Inorg. Chem., 1966, vol. 5, p. 313–315.
657. *Kuwamoto H.* – Jap. Anal., 1972, vol. 21, p. 445–457.
658. *Laitinen H.H., Kivale P.* – Anal. Chem., 1952, vol. 24, p. 1467–1470.
659. *Laloi L., Rumpf P.* – Bull. Soc. chim. France, 1961, N 7, p. 1645–1653.
660. *La Mar G.N.* – Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 581–586.
661. *Lambert J.L., Paukstelis J.V., Bruckdorfer R.A.* – Anal. Chem., 1978, vol. 50, p. 820–822.
662. *Larsen E.M., Terry G.J.* – J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 1560–1562.
663. *Larsen E.M., Terry G.J., Ledy J.* – J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 5107–5111.
664. *Larson M.L., Moore F.W.* – Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 856–859.
665. *Larson M.L., Moore F.W.* – Inorg. Chem., 1963, vol. 2, p. 881–882.
666. *Larson M.L., Moore F.W.* – Inorg. Chem., 1964, vol. 3, p. 285–286.
667. *Lawson K.E.* – Spectrochim. acta, 1961, vol. 17, p. 248–258.
668. *Lederer M.* – Nature, 1955, vol. 176, p. 462–463.
669. *Lee D.A.* – J. Chromatogr., 1967, vol. 26, p. 342–345.
670. *Lee D.A., Taylor W.L., McDowell W.J., Drury J.S.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1968, vol. 30, p. 2807–2821.
671. *Lewis J., Long R.F., Oldham C.* – J. Chem. Soc., 1965, p. 6740–6747.
672. *Lewis J., Oldham C.* – J. Chem. Soc. A, 1966, p. 1456–1462.
673. *Li N.C., Wang S.M., Walker W.R.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol. 27, p. 2263–2270.
674. *Liberti A., Chiantella V., Corigliano F.* – Ann. chim., 1962, vol. 52, p. 813–827.
675. *Liberti A., Chiantella V., Corigliano F.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1963, vol. 25, p. 415–427.
676. *Lieser K.H., Schroeder H.* – Ztschr. anal. Chem., 1960, Bd. 174, S. 174–179.
677. *Liljenzin J.O.* – Acta chem. scand., 1970, vol. 24, p. 1655–1661.
678. *Lindoy L.F., Livingstone S.E., Lockyer T.N.* – Austral. J. Chem., 1965, vol. 18, p. 1549–1560.
679. *Lingafelter E.C., Braun R.L.* – J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 2951–2956.
680. *Lippard S.J.* – J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 4300–4301.
681. *Lippard S.J., Mohehouse S.M.* – J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 2504–2509.
682. *Lippert E.L., Truter M.R.* – J. Chem. Soc., 1960, p. 4996–5006.
683. *Livingstone S.E.* – Coord. Chem. Rev., 1971, vol. 7, p. 59–80.
684. *Livingstone S.E., Oluka J.E.* – Austral. J. Chem., 1976, vol. 29, p. 1913–1917.
685. *Livingstone S.E., Sullivan E.A.* – Austral. J. Chem., 1969, vol. 22, p. 1363–1379.
687. *Lowry T.M., Monreu H., McConkey C.* – J. Chem. Soc., 1928, p. 3167–3179.
688. *Ludwig E., Morgenstern R., Uhlemann E.* – Anal. chim. acta, 1976, vol. 86, p. 157–162.
689. *Lundqvist R.* – Acta chem. scand. A., 1975, vol. 29, p. 231–235.
690. *Lyle S., Tamizi M.* – Anal. chim. acta, 1979, vol. 108, p. 437–440.

691. *Maeck W.J., Booman G.L., Elliott M.C., Rein J.E.* – Anal. Chem., 1960, vol. 32, p. 605–607.
692. *Magnusson L.B., Anderson M.L.* – J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 6207.
693. *Mahendra K.N., Parashar G.K., Mehrotra R.C.* – Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal. org. Chem., 1979, vol. 9, p. 213–222.
694. *Majumdar S.K., De A.K.* – Anal. Chem., 1960, vol. 32, p. 1337–1340.
695. *Majumdar S.K., De A.K.* – Ztschr. anal. Chem., 1960, Bd. 177, S. 97–100.
696. *Makarow V., Gorosko G., Petruchin O.* – Ztschr. anal. Chem., 1977, Bd. 287, S. 55–56.
697. *Makasek F., Kopunec R.* – Acta Fac. rerum natur Univ. comen. Chim., 1972, vol. 23, p. 1–13. РЖХИМ, 1978, 5 Г 14.
698. *Maki G.* – J. Chem. Phys., 1958, vol. 29, p. 162–172.
699. *Malye R.R., Khopkar S.M.* – Ztschr. anal. Chem., 1973, Bd. 265, S. 348.
700. *Martell A.F., Calvin M.* Die Chemie der Metallchelateverbindungen. B.: Verl.-Chem., 1958. 406 S.
701. *Martin D.F., Martin B.B.* – Inorg. Chem., 1962, vol. 1, p. 404–408.
702. *Matsumoto S., Kawaguchi S.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, vol. 53, p. 1577–1583.
703. *May W.R., Jones M.M.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1963, vol. 25, p. 507–511.
704. *Mazumdar A.S.G., Sivaramakrishnan C.K.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol. 27, p. 2423–2427.
705. *McDonald C.G., Shannon J.S.* – Austral. J. Chem., 1966, vol. 19, p. 1545–1566.
706. *McGarvey B.R., Tepper E.L.* – Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 498–505.
707. *McIntyre R.T., Berg E.W., Cambell D.L.* – Anal. Chem., 1956, vol. 28, p. 1316–1318.
708. *McKaveney J.P., Freiser H.* – Anal. Chem., 1957, vol. 29, p. 290–292.
709. *McKaveney J.P., Freiser H.* – Anal. Chem., 1958, vol. 30, p. 526–529.
710. *McKaveney J.P., Freiser H.* – Anal. Chem., 1958, vol. 30, p. 1965–1968.
711. *Meerwein H., Vossen D.* – J. prakt. Chem., 1934, Bd. 141, S. 149–166.
712. *Mehrotra R.C., Mathur S.* – J. Organometal. Chem., 1966, vol. 6, p. 11–16.
713. *Mehrotra R.K., Mehrotra R.C.* – Canad. J. Chem., 1961, vol. 39, p. 795–798.
714. *Melson G.A., Stotz R.W.* – Coord. Chem. Rev., 1971, vol. 7, p. 133–160.
715. *Menis O., Manning D.L., Goldstein G.* – Anal. Chem., 1957, vol. 29, p. 1426–1430.
716. *Menis O., Rains T.C., Dean J.A.* – Anal. Chem., 1959, vol. 31, p. 187–191.
717. *Meyer K.H.* – Berichte, 1912, Bd. 45, S. 2843–2869.
718. *Meyer K.H.* – Berichte, 1914, Bd. 47, S. 826–832.
719. *Misako Z., Masakazu M., Tsunenotaba S.* et al. – Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1980, vol. 58, p. 279–284; РЖХИМ, 1981, 2Г97.
720. *Mitchell J.W., Banks C.V.* – Talanta, 1972, vol. 19, p. 1157–1169.
721. *Mitchell J.W., Ganges R.* – Talanta, 1974, vol. 21, p. 735–743.
722. *Mitchell P.C.H.* – Coord. Chem. Rev., 1966, vol. 1, p. 315–350.
723. *Mitchell P.C.H.* – Quart. Rev. Chem. Soc. London, 1966, vol. 20, p. 103–117.
724. *Mjassoedov B., Muxart R.* – Bull. Soc. chim. France, 1962, N 2, p. 237–239.
725. *Montgomery H., Lingafelter E.C.* – Acta crystallogr., 1964, vol. 17, p. 1481–1482.
726. *Moore F.L.* – Anal. Chem., 1956, vol. 28, p. 997–1001.
727. *Moore F.L.* – Anal. Chem., 1957, vol. 29, p. 941–944.
728. *Moore F.L.* – Anal. Chem., 1958, vol. 30, p. 1368–1369.
729. *Moore F.L.* – Anal. Chem., 1963, vol. 35, p. 715–719.
730. *Moore F.L.* – Anal. Chem., 1966, vol. 38, p. 1872–1876.
731. *Moore F.L., Fairman W.D., Gandchoff J.G., Surak J.G.* – Anal. Chem., 1959, vol. 31, p. 1148–1151.
732. *Moore F.L., Hudgens J.E.* – Anal. Chem., 1957, vol. 29, p. 1767–1770.
733. *Morgan G.T., Bowen A.R.* – J. Chem. Soc., 1924, vol. 125, p. 1252–1261.
734. *Morgan G.T., Castell R.A.S.* – J. Chem. Soc., 1928, p. 3252–3256.
735. *Morgan G.T., Drew H.D.K.* – J. Chem. Soc., 1920, vol. 117, p. 1456–1465.
736. *Morgan G.T., Drew H.D.K.* – J. Chem. Soc., 1921, vol. 119, p. 1058–1066.
737. *Morgan G.T., Drew H.D.K.* – J. Chem. Soc., 1922, vol. 121, p. 922–940.
738. *Morgan G.T., Drew H.D.K.* – J. Chem. Soc., 1924, vol. 125, p. 1261–1269.
739. *Morgan G.T., Drew H.D.K., Barker Th. V.* – J. Chem. Soc., 1922, vol. 121, p. 2432–2473.
740. *Morgan G.T., Moss H.* – J. Chem. Soc., 1914, vol. 105, p. 189.
741. *Morgan G.T., Tunstall R.B.* – J. Chem. Soc., 1924, vol. 125, p. 1963–1967.

742. *Morie G.P., Banks C.V.* – Anal. Chem., 1970, vol. 42, p. 133–136.
743. *Morie G.P., Sweet T.R.* – Anal. chim. acta, 1966, vol. 34, p. 314–321.
744. *Morosin B.* – Acta crystallogr., 1965, vol. 19, p. 131–137.
745. *Morosin B.* – Acta crystallogr., 1967, vol. 22, p. 315–320.
746. *Morosin B., Brathlovde J.R.* – Acta crystallogr., 1964, vol. 17, p. 705–711.
747. *Moučka V., Stary J.* – Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1961, vol. 26, p. 763–771.
748. *Müller C.C., Chalmers R.A.* – Analyst, 1953, vol. 78, p. 686–689.
749. *Müller R., Heinrich L.* – Chem. Ber., 1962, Bd. 95, S. 2276–2279.
750. *Müller H., Rother R.* – Anal. chim. acta, 1973, vol. 66, p. 49–55.
751. *Mulye R.R., Khopkar S.M.* – Anal. chim. acta, 1975, vol. 76, p. 204–207.
752. *Mulye R.R., Khopkar S.M.* – Mikrochim. acta, 1973, Bd. 1, S. 55–61.
753. *Murai R., Iwahori S., Sekine T.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981, vol. 43, p. 571–574.
754. *Murdoch H.D., Nonhebel D.C.* – J. Chem. Soc., 1962, p. 2153–2162.
755. *Murti M.V.R., Khopkar S.M.* – Talanta, 1976, vol. 23, p. 246–248.
756. *Murti M.V.R., Khopkar S.M.* – Talanta, 1978, vol. 25, p. 165–168.
757. *Murti M.V.R., Khopkar S.M.* – Vishvakarma, 1979, vol. 20, p. 10–13; РЖХим, 1981, 22 Г 242.
758. *Nakamoto K., Martell A.E.* – J. Chem. Phys., 1960, vol. 32, p. 588–597.
759. *Nakamoto K., McCarthy P.J., Martell A.E.* – J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 1272–1276.
760. *Nakamoto K., McCarthy P.J., Ruby A., Martell A.E.* – J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 1066–1069.
761. *Nakamoto K., Morimoto Y., Martell A.E.* – J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 4533–4536.
762. *Natarajan K., Agarawala U.* – Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1978, vol. 14, p. 7–10.
763. *Newman L.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1963, vol. 25, p. 304–306.
764. *Newman L., Klotz P.* – J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, p. 205–209.
765. *Ng G., Goldberg D.E.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, p. 707–708.
766. *Nikolelis D.P., Hadjiioannou T.P.* – Anal. chim. acta, 1978, vol. 97, p. 111–120.
767. *Nikolovski A.* – Croat. chem. acta, 1968, vol. 40, p. 143–146.
768. *Nonhebel D.C.* – J. Chem. Soc., 1963, N 1, p. 738–740.
769. *Oh J.S., Bailar J.C.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, vol. 24, p. 1225–1234.
770. *Okeya S., Onuki Y., Nakamura Y., Kawaguchi S.* – Chem. Lett., 1977, N 11, p. 1305–1308.
771. *O'Laughlin J.W., O'Brien T.P.* – Talanta, 1975, vol. 22, p. 587–591.
772. *Omori T., Wakabayashi T., Oki S., Suzuki N.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, vol. 26, p. 2265–2270.
773. *Ong W.K., Prince R.H.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol. 27, p. 1037–1042.
774. *Onishi H., Banks C.V.* – Anal. Chem., 1963, vol. 35, p. 1887–1889.
775. *Onishi H., Banks C.V.* – Anal. chim. acta, 1963, vol. 29, p. 240–248.
776. *Onishi H., Toita Y.* – Talanta, 1964, vol. 11, p. 1357–1364.
777. *Pandu P.R.V., Satyanarayana D., Arjaneyulu Y.* – In: Proc. chem. symp., Madras. S.I., S. a., P. 151 (1970); РЖХим, 1972, 11В83.
778. *Panghekar A.V., Khopkar S.M.* – Ztschr. anal. Chem., 1967, Bd. 230, S. 425–427.
779. *Papahael D.M., Finston H.L., Fischman A.J.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1973, vol. 35, p. 2507–2511.
780. *Park J.D., Brown H.A., Lacker J.R.* – J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 4753–4756.
781. *Parshall G.W., Jones F.N.* – J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 5356–5361.
782. *Patil S.K., Godbole A.G., Swarup R.* – J. Radioanal. Chem., 1980, vol. 60, p. 31–44.
783. *Patil S.K., Ramakrishna V.V.* – Separ. Sci. and Technol., 1980, vol. 15, p. 1513–1520.
784. *Patil S.K., Ramakrishna V.V., Haraprakas B.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981, vol. 43, p. 1377–1382.
785. *Patil S.K., Ramakrishna V.V., Kartha P.K.S., Gudi N.M.* – J. Radioanal. Chem., 1980, vol. 59, p. 331–339.
786. *Patil S.K., Ramakrishna V.V., Kartha P.K.S., Gudi N.M.* – Separ. Sci. and Technol., 1980, vol. 15, p. 1454–1469.

787. *Patil S.K., Ramakrishna V.V., Prakas B.H.* – *Separ. Sci. and Technol.*, 1980, vol. 15, p. 131–134.
788. *Patil S.K., Shinde V.M.* – *Ztschr. anal. Chem.*, 1973, Bd. 265, S. 349.
789. *Pellacani G.C., Battistuzzi R., Marcotrigiano G.* – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1973, vol. 35, p. 2243–2247.
790. *Reppard D.F., Studier M.H., Gergel M.V.* et al. – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, vol. 73, p. 2529–2531.
791. *Perricos D.C., Belkas B.P.* – *Talanta*, 1969, vol. 16, p. 745–747.
792. *Peser M., Bartos J.* – *Ann. pharm. franç.*, 1957, vol. 15, p. 467.
793. *Petruchin O.M., Sherchenko V.N., Izosenkova L.A., Zolotov Yu.A.* – In: *Solvent extraction: Proc. of the Intern. solvent extraction conf., ISEC-71. The Hague, 1971*, p. 1106.
794. *Petruchin O.M., Zolotov Yu.A., Izosenkova L.A.* – In: *Proc. 3rd anal. conf. Bp.: Hung. Chem. Soc.*, 1970, p. 165–169.
795. *Pfeifer V.* – *Mikrochim. acta*, 1970, Bd. 6, S. 1232–1239.
796. *Photometrische Analyse anorganischer Roh- und Werkstoffe.* Leipzig, 1968, S. 68, 73.
797. *Pike R.M.* – *Coord. Chem. Rev.*, 1967, vol. 2, p. 163–172.
798. *Pike R.M., Luongo R.R.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, p. 1403–1404.
799. *Pinnavaia T.J., Fay R.G.* – *Inorg. Chem.*, 1968, vol. 7, p. 502–514.
800. *Piper T.S., Belford R.L.* – *Mol. Phys.*, 1962, vol. 5, p. 169–181.
801. *Poddar S.N., Biswas D.K., Bhattacharyya S.M.* – *Ind. J. Chem.*, 1975, vol. 13, p. 83–84.
802. *Poskanzer A.M., Foreman B.M.* – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1961, vol. 16, p. 323–336.
803. *Prabhu B.N., Khopkar S.M.* – *Ind. J. Chem.*, 1976, vol. A14, p. 198–199.
804. *Prabhu B.N., Khopkar S.M.* – *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1976, vol. 49, p. 2139–2141.
805. *Prabhu B.N., Khopkar S.M.* – *Chem. anal.*, 1979, vol. 24, s. 241–246.
806. *Prabhu B.N., Khopkar S.M.* – *Talanta*, 1978, vol. 25, p. 109–110.
807. *Przystal J.K., Bos W.G., Liss I.B.* – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1971, vol. 33, p. 679–689.
808. *Puri D.M., Mehrotra R.C.* – *J. Ind. Chem. Soc.*, 1962, vol. 39, p. 499–506.
809. *Purushottam D., Raghava Rao B.S.V.* – *Ind. J. Chem.*, 1966, vol. 4, p. 109–110.
810. *Purushottam D., Ramchandra Rao V., Raghava Rao B.S.V.* – *Anal. chim. acta*, 1965, vol. 33, p. 182–197.
811. *Rahaman M.S., Finston H.L.* – *Anal. Chem.*, 1968, vol. 40, p. 1709–1713.
812. *Rains T.C., Ferguson M., House H.P.* – *Anal. Chem.* 1961, vol. 33, p. 1645–1647.
813. *Rains T.C., House H.P., Menis O.* – *Anal. chim. acta*, 1960, vol. 22, p. 315–318.
814. *Rakovskii E.E., Petrukhin O.M., Severin V.I.* – *J. Radioanal. Chem.*, 1970, vol. 4, p. 207–214.
815. *Rangnekar A.V., Khopkar S.M.* – *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1965, vol. 38, p. 1696–1699.
816. *Rangnekar A.V., Khopkar S.M.* – *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1968, vol. 41, p. 600–603.
817. *Rangnekar A.V., Khopkar S.M.* – *Ztschr. anal. Chem.*, 1967, Bd. 230, S. 425–427.
818. *Rao C.D., Satyanarayana D., Mohapatra B.K.* – *J. Ind. Chem. Soc.*, 1979, vol. 56, p. 315–317.
819. *Rao G.N., Chouhan V.S.* – *Ind. J. Chem.*, 1978, vol. A16, p. 177–178.
820. *Rao G.N., Li N.C.* – *Canad. J. Chem.*, 1966, vol. 44, p. 2775–2778.
821. *Rao G.N., Prakash R.* – *Vishvarkarma*, 1975, vol. 16, p. 17–18; *РЖХИМ*, 1977, 14Г116.
822. *Rao G.N., Thakur J.S.* – *Ztschr. anal. Chem.*, 1974, Bd. 271, S. 286.
823. *Recca A., Bottino F., Finocchiaro P., Brittain H.G.* – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1978, vol. 40, p. 1997–1999.
824. *Reid J.C., Calvin M.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, vol. 72, p. 2948–2952.
825. *Robertson I., Truter M.R.* – *J. Chem. Soc. A*, 1967, vol. 2, p. 309–313.
826. *Roman Ceba M., Muñoz Leiva J.A., Jimenez Sanchez J.C.* – *Bol. Soc. quim. Perú*, 1978, vol. 44, p. 187–200; *РЖХИМ*, 1980, 13Г99.
827. *Roof R.B.* – *Acta crystallogr.*, 1956, vol. 9, p. 781–786.
828. *Rosenheim A., Loewcutamm W., Singer L.* – *Berichte*, 1903, Bd. 36, S. 1833–1839.
829. *Rosenheim A., Mong H.Y.* – *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.*, 1925, Bd. 148, S. 25–36.
830. *Rosenheim A., Nernst C.* – *Ztschr. anorg. Chem.*, 1933, Bd. 214, S. 209–224.
831. *Rosenstreich J.L., Goldberg D.E.* – *Inorg. Chem.*, 1965, vol. 4, p. 909–910.

832. Ross W.D., Sievers R. – *Talanta*, 1968, vol. 15, p. 87–94.
833. Rossotti F.J.C., Rossotti H. – *Acta chem. scand.*, 1956, vol. 10, p. 779–792.
834. Rovindhranath K., Subbaigan M. – *Proc. Ind. Acad. Sci. A*, 1978, vol. 87, p. 461–463; *РЖХим*, 1979, 18Г82.
835. Rumpf P., La Riviere R. – *C. r. Acad. sci. C*, 1957, vol. 244, p. 902–905.
836. Pydberg J. – *Acta chem. scand.*, 1950, vol. 4, p. 1503–1522.
837. Rydberg J. – *Ark. kemi*, 1953, bd 5, s. 413–423.
838. Rydberg J. – *Ark. kemi*, 1953, bd 5, s. 517–522.
839. Rydberg J. – *Ark. kemi*, 1955, bd 8, s. 113–140.
840. Rydberg J. – *Ark. kemi*, 1956, bd 9, s. 109–119.
841. Sacconi L., Giannoni G. – *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2368–2372.
842. Sagregos N. – *J. Liebigs Ann. Chem.*, 1966, Bd. 700, S. 29–31.
843. Saini S.K., Gupta V.D., Mehrotra R.C. – *Inorg. and Nucl. Chem. Lett.*, 1978, vol. 14, p. 109–111.
844. Sankhla D.S., Mathur R.C., Misra Sudhindra N. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1980, vol. 42, p. 489–491.
845. Sarin R., Munshi K.N. – *J. Ind. Chem. Soc.*, 1977, vol. 54, p. 659–666.
846. Sarkar S., Maurya R.C., Chaurasia S.C. – *Ind. J. Chem.*, 1976, vol. A14, p. 285.
847. Savory J., Mushak P., Sunderman F.W. et al. – *Anal. Chem.*, 1970, vol. 42, p. 294–297.
848. Savrova O.D., Gibalo I.M., Lobanov F.I. – *Anal. Lett.*, 1972, vol. 5, p. 669–673.
849. Sazaki S., Itgaki Y., Kurokawa T. et al. – *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1967, vol. 40, p. 76–80.
850. Schaefer W.P., Mathisen M.E. – *Inorg. Chem.*, 1965, vol. 4, p. 431–433.
851. Schätzel G., Preetz W. – *Ztschr. Naturforsch. B*, 1976, Bd. 31, S. 749–753.
852. Schultz B.G., Larsen E.M. – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, vol. 72, p. 3610–3614.
853. Schwarberg J.E., Moshier R.W., Walsh J.H. – *Talanta*, 1964, vol. 11, p. 1213–1229.
854. Schwarzenbach G., Felder E. – *Helv. chim. acta*, 1944, vol. 27, p. 1044–1060.
855. Schwarzenbach G., Suter H., Lutz K. – *Helv. chim. acta*, 1940, vol. 23, p. 1191–1197.
856. Schweitzer G.K., Benson E.W. – *Anal. chim. acta*, 1964, vol. 30, p. 79–83.
857. Schweitzer G.K., Howe L. – *Anal. chim. acta*, 1967, vol. 37, p. 316–324.
858. Schweitzer G.K., McCarty S.W. – *Anal. chim. acta*, 1963, vol. 29, p. 56–60.
859. Schweitzer G.K., Mottern J.L. – *Anal. chim. acta*, 1962, vol. 26, p. 120–127.
860. Schweitzer G.K., Norton A.D. – *Anal. chim. acta*, 1964, vol. 30, p. 119–125.
861. Schweitzer G.K., Randolph D.R. – *Anal. chim. acta*, 1962, vol. 26, p. 567–571.
862. Scribner W.G., Kotecki A.M. – *Anal. Chem.*, 1965, vol. 37, p. 1304–1306.
863. Scribner W.G., Treat W.J., Weis J.D., Moshier R.W. – *Anal. Chem.*, 1965, vol. 37, p. 1136–1142.
864. Scruggs R.L., Kim Tai, Li N.C. – *J. Phys. Chem.*, 1963, vol. 67, p. 2194–2199.
865. Seeley F.G., Baldwin W.H. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1976, vol. 38, p. 1049–1052.
866. Segar D.A. – *Anal. Lett.*, 1974, vol. 7, p. 89–95.
867. Sekine T., Dyrssen D. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1964, vol. 26, p. 1727–1742.
868. Sekine T., Dyrssen D. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1964, vol. 26, p. 2013–2022.
869. Sekine T., Dyrssen D. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1967, vol. 29, p. 1457–1473.
870. Sekine T., Dyrssen D. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1967, vol. 29, p. 1475–1480.
871. Sekine T., Dyrssen D. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1967, vol. 29, p. 1481–1487.
872. Sekine T., Iwahori S., Johnsson S., Murai R. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1977, vol. 39, p. 1092–1094.
873. Sekine T., Komatsu Y., Yumikura J. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1973, vol. 35, p. 3891–3897.
874. Selbin J. – *Chem. Rev.*, 1965, vol. 65, p. 153–175.
875. Selbin J. – *Coord. Chem. Rev.*, 1966, vol. 1, p. 293–314.
876. Selbin J., Holmes L.H., McGlynn S.P. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1963, vol. 25, p. 1359–1369.
877. Selbin J., Manning H.R., Cessac G. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1963, vol. 25, p. 1253–1258.
878. Selbin J., Maus G., Johnson D.C. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1967, vol. 29, p. 1735–1744.
879. Selbin J., Ortolano T.R. – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1964, vol. 26, p. 37–40.
880. Serpone N., Fay R.C. – *Inorg. Chem.*, 1967, vol. 6, p. 1835–1843.

881. *Shigematsu T., Honjo T.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 796–800.
882. *Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 763.
883. *Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 1278–1281.
884. *Shigematsu T., Matsui M., Wake R.* – Anal. chim. acta, 1969, vol. 46, p. 101–106.
885. *Shigematsu T., Tabushi M.* – Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1967, vol. 45, p. 290–298; *ЖИИМ*, 1969, 1Б66.
886. *Shigematsu T., Tabushi M.* – J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., 1959, vol. 80, p. 162–165.
887. *Shigematsu T., Tabushi M.* – J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., 1960, vol. 81, p. 262–265.
888. *Shigematsu T., Tabushi M.* – J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., 1960, vol. 81, p. 265–268.
889. *Shigematsu T., Tabushi M.* – J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., 1962, vol. 83, p. 814–816.
890. *Shigematsu T., Tabushi M., Matsui M. et al.* – J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., 1963, vol. 84, p. 263–265.
891. *Shiraiwa T., Imai H.* – Ztschr. anal. Chem., 1976, Bd. 281, S. 243–244.
892. *Shukla J.P., Manchandra V.K., Subramanian M.S.* – J. Electroanal. Chem., 1972, vol. 40, p. 431–436.
893. *Sicre J.E., Dubois J.T., Eisentraut K.I.J., Sivers R.E.* – J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 3476–3481.
894. *Sidgwick N.V., Brewer F.M.* – J. Chem. Soc., 1925, vol. 127, p. 2379–2387.
895. *Siek R.F., Banks C.V.* – Anal. Chem., 1972, vol. 44, p. 2307–2312.
896. *Siek R.F., Richard J.J., Iversen K., Banks C.V.* – Anal. Chem., 1971, vol. 43, p. 913–917.
897. *Sievers R.E., Connolly J.W., Ross W.D.* – Gas Chromatogr., 1967, vol. 5, p. 241–247.
898. *Stimann O., Fresco J.* – Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 1846–1850.
899. *Stimann O., Fresco J.* – J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 2652–2656.
900. *Stimann O., Fresco J.* – J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 740–744.
901. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal ion complexes. Sect. II, 2na ed. L.: Chem. Soc., 1964. 750 p.
902. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal ion complexes. L.: Chem. Soc., 1969. 754 p.
903. *Singer E.* – Acta chim. Acad. sci. hung., 1961, vol. 28, p. 279–286.
904. *Singh E.J., De A.K.* – J. Ind. Chem. Soc., 1963, vol. 40, p. 222–224.
905. *Singh P.R., Sahai K.* – Inorg. chim. acta, 1968, vol. 2, p. 102–106.
906. *Singh T., Mandal S., Dey A.K.* – J. Ind. Chem. Soc., 1970, vol. 47, p. 661–664.
907. *Singh R.V., Tandon J.P.* – J. prakt. Chem., 1978, Bd. 320, S. 1021–1028.
908. *Smith G.W., Moore F.L.* – Anal. Chem., 1957, vol. 29, p. 448–453.
909. *Smith J.A.S., Wilkins E.J.* – J. Chem. Soc. A, 1966, p. 1749–1757.
910. *Sokolov D.N., Davydov A.V., Prokofyev S.G. et al.* – J. Chromatogr., 1978, vol. 155, p. 241–247.
911. *Solanke K.R., Khopkar S.M.* – Anal. chim. acta, 1973, vol. 66, p. 307–312.
912. *Solanke K.R., Khopkar S.M.* – Anal. Lett., 1973, vol. 6, p. 31–41.
913. *Solanke K.R., Khopkar S.M.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 3082–3085.
914. *Solanke K.R., Khopkar S.M.* – Talanta, 1974, vol. 21, p. 245–248.
915. *Solanke K.R., Khopkar S.M.* – Ztschr. anal. Chem., 1975, Bd. 275, S. 286.
916. *Sprague J.M., Beckham L.J., Adkins H.* – J. Amer. Chem. Soc., 1934, vol. 56, p. 2665–2668.
917. *Springer C.S., Meek D.W., Sivers R.E.* – Inorg. Chem., 1967, vol. 6, p. 1105–1110.
918. *Sreekantan A., Dixit N.S., Patel C.C.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1980, vol. 42, p. 483–487.
919. *Stanley E.C., Kinneberg B.I., Varga L.P.* – Anal. Chem., 1966, vol. 38, p. 1362–1367.
920. *Starkey R.J.* – Analyst, 1959, vol. 84, p. 517–519.
921. *Stary J.* – Chem. listy, 1959, sv. 53, s. 556–575.
922. *Stary J.* – Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1960, vol. 25, p. 890–896.
923. *Stary J., Balek V.* – Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1962, vol. 27, p. 809–815.

924. *Stary J., Hladký E.* – Anal. chim. acta, 1963, vol. 28, p. 227–235.
925. *Steinbach J.F., Freiser H.* – Anal. Chem., 1953, vol. 25, p. 881–884.
926. *Steinbach J.F., Freiser H.* – Anal. Chem., 1954, vol. 26, p. 375–381.
927. *Stephen W.I., Thomson I.J., Uden P.C.* – Chem. Commun., 1969, vol. 6, p. 269–270.
928. *Stewart C.P., Porte A.L.* – J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, p. 1661–1666.
929. *Stöckelmann G., Kettrup A., Specker H.* – Angew. Chem., 1967, Bd. 79, S. 530.
930. *Stokeley J.R., Moore F.L.* – Anal. Chem., 1964, vol. 36, p. 1203–1206.
931. *Stokeley J.R., Moore F.L.* – Anal. Chem., 1967, vol. 39, p. 994–997.
932. *Stoklosa H.J., Huffman H.L., Wasson J.R.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1973, vol. 35, p. 2587–2588.
933. *Strelow F.W.E., Stark H.* – Anal. Chem., 1963, vol. 35, p. 1154–1159.
934. *Sucre L., Jennings W., High J.* – Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1980, vol. 3, p. 452–460; РЖХим, 1981, 5Г76.
935. *Sudersanan M., Sundaram A.K.* – Proc. Ind. Acad. Sci. A, 1975, vol. 82, p. 77–87; РЖХим, 1976, 19B218.
936. *Sullivan J.C., Hindman J.C.* – J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 5931–5934.
937. *Suzuki N., Akiba K.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol. 33, p. 1169–1178.
938. *Suzuki N., Akiba K., Kanno T. et al.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1968, vol. 30, p. 3047–3055.
939. *Suzuki N., Kato T.* – J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., 1959, vol. 80, p. 1148–1151.
940. *Suzuki N., Omori T.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1962, vol. 35, p. 595–598.
941. *Swallow A.G., Truter M.R.* – Proc. Roy. Soc. London A, 1960, vol. 254, p. 205–217.
942. *Swallow A.G., Truter M.R.* – Proc. Roy. Soc. London A, 1962, vol. 266, p. 527–546.
943. *Syamal A.* – J. Ind. Chem. Soc., 1968, vol. 45, p. 74–77.
944. *Tabuci M.* – Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1959, vol. 37, p. 232–236; РЖХим, 1960, 69183, 69184.
945. *Takeda K., Isobe K., Nakamura Y., Kawaguchi S.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1976, vol. 49, p. 1010–1016.
946. *Taketatsu T., Sato A.* – Anal. chim. acta, 1979, vol. 108, p. 429–432.
947. *Tamura T., Ohzeki K., Kambura T.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1976, vol. 49, p. 2108–2110.
948. *Tanaka M., Shono T., Shinra K.* – Anal. chim. acta, 1968, vol. 43, p. 157–158.
949. *Taylor M.L., Arnold E.L.* – Anal. Chem., 1971, vol. 43, p. 1328–1331.
950. *Testa C.* – Anal. chim. acta, 1961, vol. 25, p. 525–532.
951. *Thompson D.W.* – J. Chem. Educ., 1971, vol. 48, p. 79–80.
952. *Tiele J., Steimming G.* – Berichte, 1907, Bd. 40, S. 955–957.
953. *Titze H.* – Acta chem. scand., 1969, vol. 23, p. 399–408.
954. *Titze H.* – Acta chem. scand., 1970, vol. 24, p. 405–414.
955. *Titze H.* – Acta chem. scand., 1974, vol. 28, p. 1079–1088.
956. *Titze H., Allard B.* – Acta chem. scand., 1970, vol. 24, p. 715.
957. *Tomažič B.B., O'Laughlin J.W.* – Anal. Chem., 1973, vol. 45, p. 106–110.
958. *Tomažič B., O'Laughlin J.W.* – Anal. Chem., 1973, vol. 45, p. 1519–1526.
959. *Tomitsugu T., Banks C.V.* – Anal. Chem., 1966, vol. 38, p. 1524–1528.
960. *Toribara T.Y., Chen P.S.* – Anal. Chem., 1952, vol. 24, p. 539–542.
961. *Toribara T.Y., Sherman R.E.* – Anal. Chem., 1953, vol. 25, p. 1594–1597.
962. *Tribalat S., Grall M.* – C.r. Acad. sci. C, 1976, vol. 282, p. 457–459.
963. *Tribalat S., Grall M.* – C.r. Acad. sci. C, 1976, vol. 282, p. 539–541.
964. *Trujillo R., Brito F.* – An. Real. soc. esp. fis. y quim. B, 1956, vol. 52, p. 407–416; Chem. Abstr., 1956, vol. 50, N 15320.
965. *Uchiyama M., Yamaguchi M.* – Jap. Anal., 1978, N 3, p. 129–133; РЖХим, 1978, 17Г324.
966. *Uden P.C., Bigley I., Walters F.* – Anal. chim. acta, 1978, vol. 100, p. 555–561.
967. *Uden P.C., Blesel K.* – Inorg. Chem., 1973, vol. 12, p. 352–356.
968. *Uden P.C., Henderson D.E.* – Analyst, 1977, vol. 102, p. 889–916.
969. *Uden P., Nonnemaker K., Geiger W.* – Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1978, vol. 14, p. 161–165.

970. Ueda K., Aoki T., Matsui M., Shigematsu T. – Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1972, vol. 50, p. 653–659.
971. Uhlemann E. – Ztschr. prakt. Chem., 1973, Bd. 315, S. 31–38.
972. Uhlemann E., Frank E. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1965, Bd. 340, S. 319–324.
973. Uhlemann E., Hoppe J., Waltz D. – Anal. chim. acta, 1976, vol. 83, p. 195–201.
974. Uhlemann E., Klose G., Müller H. – Ztschr. Naturforsch. B, 1964, Bd. 19, p. 962–964.
975. Uhlemann E., Morgenstern R. – Ztschr. Chem., 1977, Bd. 17, S. 405–411.
976. Uhlemann E., Morgenstern R., Hildebrandt W. – Anal. chim. acta, 1977, vol. 90, p. 173–178.
977. Uhlemann E., Müller H. – Anal. chim. acta, 1968, vol. 41, p. 311–318.
978. Uhlemann E., Müller H. – Anal. chim. acta, 1969, vol. 48, p. 115–122.
979. Uhlemann E., Müller H. – Ztschr. Chem., 1968, Bd. 8, S. 185–186.
980. Uhlemann E., Müller H. – Ztschr. Chem., 1969, Bd. 9, S. 114–116.
981. Uhlemann E., Müller H., Thomas P. – Ztschr. Chem., 1971, Bd. 11, S. 401–409.
982. Uhlemann E., Schuknecht B. – Anal. chim. acta, 1973, vol. 63, p. 236–240.
983. Uhlemann E., Schuknecht B. – Anal. chim. acta, 1974, vol. 69, p. 79–84.
984. Uhlemann E., Schuknecht B., Busse K.D., Pohe V. – Anal. chim. acta, 1971, vol. 56, p. 185–189.
985. Uhlemann E., Suchan W.W. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1966, Bd. 342, S. 41–45.
986. Uhlemann E., Thomas P. – J. prakt. Chem., 1966, Bd. 34, S. 180–189.
987. Uhlemann E., Thomas P. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1967, Bd. 356, S. 71–76.
988. Uhlemann E., Thomas P. – Ztschr. Naturforsch. B, 1968, Bd. 23, S. 275–277.
989. Uhlemann E., Thomas P., Klose G., Arnold K. – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1969, Bd. 364, S. 153–160.
990. Umezaki Y. – Bull. Chem. Soc. Jap., 1963, vol. 36, p. 769–773.
991. Umezaki Y. – Bull. Chem. Soc. Jap., 1964, vol. 37, p. 70–73.
992. Urbain G. – Ann. chim. et phys. Ser. 7, 1900, vol. 19, p. 181–274.
993. Urbain G., Debiere A. – C.r. Acad. sci., 1899, vol. 129, p. 302–305.
994. Utsunomiya K. – Anal. chim. acta, 1972, vol. 59, p. 147–151.
995. Utsunomiya K. – Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 2688–2693.
996. Utsunomiya K., Shigematsu T. – Anal. chim. acta, 1972, vol. 58, p. 411–419.
997. Utsunomiya K., Shigematsu T. – Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 303.
998. Valentov M. – Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1970, vol. 35, p. 3538–3550.
999. Van der Linden W.E., Den Boef G. – Anal. chim. acta, 1967, vol. 37, p. 179–186.
1000. Van Uitert L.G., Fernelius W.C. – J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 3862–3864.
1001. Van Uitert L.G., Fernelius W.C., Douglas B.E. – J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 457–460.
1002. Van Uitert L.G., Fernelius W.C., Douglas B.E. – J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 2736–2738.
1003. Varga L.P., Hume D.N. – Inorg. Chem., 1963, vol. 2, p. 201–206.
1004. Vasudeva Rao P.R., Patil S.K. – J. Radioanal. Chem., 1978, vol. 42, p. 399–410.
1005. De Vries Joop L.K.F., Frooster J.M., De Boer E. – J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, N 16, p. 1771–1777.
1006. Wakahayashi T., Oki S., Omori T., Suzuki N. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, vol. 26, p. 2255–2264.
1007. Walker F.A., Carlin R.L., Rieger P.H. – J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, p. 4181–4189.
1008. Walker W.R. – Austral. J. Chem., 1961, vol. 14, p. 161–162.
1009. Walker W.R., Li N.C. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol. 27, p. 411–417.
1010. Walker W.R., Li N.C. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol. 27, p. 2255–2261.
1011. Watenpugh K., Caughlan C.N. – Inorg. Chem., 1967, vol. 6, p. 963–967.
1012. Watson W.H., Lin Chi-Tsun. – Inorg. Chem., 1966, vol. 5, p. 1074–1077.
1013. Wehner H., Al-Murab S., Stoeppler M. – Radiochem. and Radioanal. Lett., 1973, vol. 13, p. 1–6.
1014. Welcher J. – Org. Anal. Reagents, 1948, vol. 1, p. 404–417.
1015. Wenger P., Duokert R. – Helv. chim. acta, 1944, vol. 27, p. 757–770.
1016. Werner A. – Berichte, 1901, Bd. 34, S. 2584–2593.

1017. *Werner A., Schwyzer J.E., Karrer W.* – *Helv. chim. acta*, 1921, vol. 4, p. 113–129.
 1018. *Wessling E., Umland F.* – *Ztschr. anal. Chem.*, 1980, Bd. 302, S. 192–195.
 1019. *West R.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, p. 3246–3249.
 1020. *West R., Riley R.* – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1958, vol. 5, p. 295–303; РЖХим, 1958, 72992.
 1021. *Wilkinson G.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, vol. 74, p. 6146–6147.
 1022. *Wish L., Bolomey R.A.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, vol. 72, p. 4486–4488.
 1023. РЖХим, 1962, 17Д35.
 1024. *Wolf L., Butter E., Weinelt H.* – *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.*, 1960, Bd. 306, S. 87–93.
 1025. *Wolf L., Stather D.* – *J. prakt. Chem.*, 1955, Bd. 2, S. 329–336.
 1026. *Wolf L., Wetzel K.* – *Chem. Ber. A*, 1957, Bd. 90, S. 1007–1023.
 1027. *Wolf W.R.* – *Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, p. 1717–1720.
 1028. *Yagi I., Katsumata S., Mukoyama T., Hirano S.Y.* – *J. Chem. Soc. Jap. Industr. Chem. Sect.*, 1961, vol. 64, p. 972–977.
 1029. *Yamada S., Mioyoshi T., Kano J., Ogawa T.* – *Anal. chim. acta*, 1981, vol. 127, p. 195–198.
 1030. *Yamamoto A., Kambara S.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, vol. 79, p. 4344–4348.
 1031. *Yashiki M., Deguchi M.* – *Ztschr. anal. Chem.*, 1972, Bd. 260, S. 53.
 1032. *Yatirajam V.* – *Ztschr. anal. Chem.*, 1966, Bd. 219, S. 129–136.
 1033. *Yatirajam V., Kakkar L.R.* – *Anal. chim. acta*, 1969, vol. 44, p. 468–471.
 1034. *Yoe I.H., Will F., Black R.A.* – *Anal. Chem.*, 1953, vol. 25, p. 1200–1204.
 1035. *Yoshida H., Nagai H., Onishi H.* – *Talanta*, 1966, vol. 13, p. 37–42.
 1036. *Yoshimura T., Miyake C., Imoto S.* – *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1973, vol. 46, p. 2096–2101.
 1037. *Zebroski E.L., Alter H.W., Neumann F.K.* – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, vol. 73, p. 5646–5650.
 1038. *Zolotov Yu.A.* – *Acta chim. Acad. sci. hung.*, 1962, vol. 32, p. 327–335.
 1039. *Zolotov Yu.A., Petrukhin O.W., Gavrilova L.G.* – *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1970, vol. 32, p. 1679–1688.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1041. *Адамов В.М., Беляев Б.Н., Березинский С.О., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н.* – *Радиохимия*, 1985, т. 27, с. 13–19.
 1042. *Адамов В.М., Березинский С.О., Беляев Б.Н., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н.* – *Радиохимия*, 1984, т. 26, с. 649–652.
 1043. *Ануфриева С.И., Снежко Н.И., Мартыненко Л.И., Печурова Н.И.* – *Журн. неорган. химии*, 1981, т. 26, с. 3248–3253.
 1044. *Ануфриева С.И., Полякова Г.В., Снежко Н.И., Печурова Н.И., Мартыненко Л.И., Спицын В.И.* – *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, № 7, с. 1452–1458.
 1045. *Ануфриева С.И., Снежко Н.И., Печурова Н.И., Мартыненко Л.И., Спицын В.И.* – *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, № 7, 1458–1463.
 1046. *Батяев И.М., Милов С.М.* – *Координац. химия*; 1983, т. 9, с. 64–66.
 1047. *Богданов В.А., Волков С.В., Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Шелоков Р.Н.* – *Координац. химия*, 1984, т. 10, с. 1346–1352.
 1048. *Быркэ А.И., Харитонов Ю.Я., Шафранский В.Н., Балан В.Т., Федосеев М.С., Каптарь К.Г.* – *Координац. химия*, 1983, т. 9, с. 51–58.
 1049. *Варламова Л.М., Танаева О.И., Мартыненко Л.И.* – *Журн. неорган. химии*, 1982, т. 27, с. 648–653.
 1050. *Варламова Л.М., Танаева О.И., Мартыненко Л.И.* – В кн.: *Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов*. М.: Наука, 1982, с. 184–199.
 1051. *Вовна В.И., Горчаков В.В., Мамаев А.Ю., Карасев В.Е., Кандинский М.П., Мирочник А.Г.* – *Координац. химия*, 1984, т. 10, с. 1362–1367.
 1052. *Волков С.В., Ларин Г.М., Зуб В.Я., Мазуренко Е.А.* – *Координац. химия*, 1983, т. 9, с. 26–30.
 1053. *Волков С.В., Миропольская Л.Е., Мельникова Л.А., Мазуренко Е.А.* – *Укр. хим. журн.*, 1983, т. 49, с. 682–687.
 1054. *Гаврищук Е.М., Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И.* – *Журн. неорган. химии*, 1984, т. 29, с. 691–696.

1055. *Гавришук Е.М., Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И., Гайворонский П.Е.* – Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 871–875.
1056. *Голубцова В.Ю., Лучинкин В.В., Мартыненко Л.И., Муравьева И.А., Соколов Д.Н.* – Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 933–939.
1057. *Григорьев А.Н., Волкова Е.А., Хандаль Вега Э., Осипова Е.А., Прохорова Г.В., Мартыненко Л.И., Спицын В.И.* – Изв. АН СССР, Сер. хим., 1983, № 4, с. 714–717.
1058. *Григорьев А.Н., Хандаль Вега Э., Мартыненко Л.И., Спицын В.И.* – Изв. АН СССР, Сер. хим., 1982, № 4, с. 792–798.
1059. *Дудко В.В., Костромина Н.А., Сало Н.И.* – Укр. хим. журн., 1984, т. 50, с. 1800–1804.
1060. *Ионов В.П., Чичерина Н.Ю.* – Журн. неорган. химии, 1985, т. 30, с. 448–452.
1061. *Карасев В.Е., Стеблевская Н.И., Щелоков Р.Н.* – Координац. химия, 1983, т. 9, с. 199–204.
1062. *Карасев В.Е., Шукина И.В., Желонкина Н.Ф.* – Координац. химия, 1983, т. 9, с. 59–63.
1063. *Колесов Б.А., Иеуменов И.К.* – Координац. химия, 1985, т. 11, с. 485–489.
1064. *Костромина Н.А., Дудко В.В., Сало Н.И.* – Укр. хим. журн., 1984, т. 50, с. 158–161.
1065. *Лейкина Э.В., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н.* – Радиохимия, 1984, т. 26, с. 413–415.
1066. *Мартыненко Л.И., Муравьева И.А., Халмурзаев Н.К., Спицын В.И.* – Изв. АН СССР, Сер. хим., 1984, № 3, с. 489–495.
1067. *Мартыненко Л.И., Муравьева И.А., Халмурзаев Н.К., Спицын В.И.* – Изв. АН СССР, Сер. хим., 1984, № 6, с. 1207–1211.
1068. *Низельский Ю.Н., Ищенко С.С., Запунная К.В.* – Укр. хим. журн., 1983, т. 49, с. 81–84.
1069. *Оглезнева И.М., Иеуменов И.К.* – Координац. химия, 1984, т. 10, с. 313–319.
1070. *Панюшкин В.Т., Мастаков А.А., Буков Н.Н.* – Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 2779–2783.
1071. *Петренко Т.В., Новиков В.Т.* – Координац. химия, 1984, т. 10, с. 1203–1206.
1072. *Пешкова В.М., Халитова А.И., Мельчакова Н.В.* – Журн. аналит. химии, 1984, т. 39, с. 2046–2050.
1073. *Робов А.М., Черкашина В.С., Федорова А.В., Бельяев Е.Ю., Федоров В.А.* – Координац. химия, 1984, т. 10, с. 190–194.
1074. *Сало Н.И., Дудко В.В., Костромина Н.А.* – Укр. хим. журн., 1983, т. 49, с. 454–459.
1075. *Смирнов Е.В., Муравьева И.А., Мартыненко Л.И., Спицын В.И.* – В кн.: Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982, с. 130–132.
1076. *Спицын В.И., Мартыненко Л.И., Печурова Н.И., Снежко Н.И., Муравьева И.А., Ануфриева С.И.* – Изв. АН СССР, Сер. хим., 1982, № 4, с. 772–777.
1077. *Спицын В.И., Муравьева И.А., Мартыненко Л.И., Соколов Д.Н., Голубцова В.И.* – Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 853–857.
1078. *Стеблевская Н.И., Карасев В.Е., Щелоков Р.Н.* – Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, с. 2230–2237.
1079. *Тимербаев А.Р., Петрухин О.М.* – Журн. аналит. химии, 1984, т. 39, с. 1177–1188.
1080. *Трембовецкий Г.В., Муравьева И.А., Спицын В.И., Мартыненко Л.И.* – Докл. АН СССР, 1984, т. 277, с. 1411–1414.
1081. *Трембовецкий Г.В., Смирнов Е.В., Муравьева И.А., Мартыненко Л.И.* – Журн. орган. химии, 1983, т. 28, с. 611–616.
1082. *Aminabhavi T.M., Biradar N.S., Divakar M.C., Rudzinski W.E.* – Inorg. chim. acta, 1984, vol. 92, p. 99–105.
1083. *Ando I., Yoshizumi K., Ito T., Ujimoto K., Kurihara H.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1983, vol. 56, p. 1368–1371.
1084. *Bardóc S. (T. Karsai), Elödi P.* – Chromatographia, 1985, vol. 20, p. 23–25.
1085. *Bhattacharjee A.K., Mahanti M.K.* – React. Kinet. and Catal. Lett., 1983, vol. 23, p. 149–152.
1086. *Chisholm M.H., Folting K., Huffman J.C., Ratermann A.L.* – Inorg. Chem., 1984, vol. 23, p. 613–618.
1087. *Das M.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981, vol. 43, p. 1803–1806.

1088. *Das M., Haworth D.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981, vol. 43, p. 515–518, 2317–2319.
1089. *Deguchi M., Hayakawa S.* – Bunseki kagaku, 1982, vol. 31, p. 612–615.
1090. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Isshiki K., Matsubara N., Nakayama E.* – Spectrochim. acta, 1983, vol. B38, p. 1011–1019.
1091. *Craf E., Ciraudeau A., Gross M.* – Inorg. Chem., 1983, vol. 22, p. 3233–3236.
1092. *Graham A.B., Peter D.W.B., Maruta Z., Kingsley J.C., Anthony F.M.* – Inorg. Chem., 1985, vol. 24, p. 401–408.
1093. *Gupta R.K., Rai A.K., Mehrotra R.C.* – Inorg. chim. acta, 1984, vol. 82, p. 145–147.
1094. *Haworth D.T., Maas D.L., Das M.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981, vol. 43, p. 1807–1810.
1095. *Ivanchenko V.A., Nekipelov V.M., Zamaraev K.I.* – React. Kinet. and Catal. Lett., 1984, vol. 24, p. 347–350.
1096. *Khalifa S.U., Zakareia N., Shehata F., Aly H.F.* – J. Radioanal. and Nucl. Chem., 1984, vol. 82, p. 75–79.
1097. *Kudo S., Iwase A., Mogi I., Tanaka N.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1982, vol. 55, p. 1416–1421.
1098. *Kusakabe S., Masaki Y., Sekine T.* – Bunseki kagaku, 1982, vol. 31, p. E327–E332.
1099. *Maghrawy H.B., Girgis C., Abdel-Gawad A.S.* – J. Radioanal. and Nucl. Chem., 1984, vol. 81, p. 5–13.
1100. *Mathur J.N., Khopkar P.K.* – Talanta, 1982, vol. 29, p. 633–636.
1101. *Nakamura S., Imura H., Suzuki N.* – J. Radioanal. and Nucl. Chem., 1984, vol. 82, p. 33–44.
1102. *Okamoto T., Omori T., Yoshihara K.* – J. Radioanal. and Nucl. Chem. Lett., 1984, vol. 85, p. 245–251.
1103. *Okeya S., Nakamura S., Kawaguchi S.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1982, vol. 55, p. 1460–1466.
1104. *Patil S.K., Godbole A.G., Swarup R.* – Radiochem. and Radioanal. Lett., 1982, vol. 54, p. 191–196.
1105. *Purani N.* – Inorg. chim. acta, 1984, vol. 87, p. L37–L39.
1106. *Ramakrishna V.V., Mapara P.M., Patil S.K.* – J. Radioanal. Chem., 1983, vol. 78, p. 65–70.
1107. *Ramanujam A., Gudi N.M., Nadkarni M.N., Patil S.K., Ramakrishna V.V.* – Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci., 1982, vol. 91, p. 347–350.
1108. *Rao G.N., Lahiri R.* – Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci., 1983, vol. 92, p. 167–172.
1109. *Reddy A.S., Reddy B.R.* – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981, vol. 43, p. 2570–2572.
1110. *Röbisch G., Ludwig E., Banske W., Szargan R.* – Ztschr. anorg. und allgem. Chem., 1982, Bd. 493, S. 26–32.
1111. *Sahu B.K., Mohapatra B.K.* – Indian J. Chem., A, 1982, vol. 21, p. 730–731.
1112. *Sahu B.K., Mishra S.B., Mohapatra B.K.* – Indian J. Chem., A, 1982, vol. 21, p. 186–188.
1113. *Saini S.K., Gupta V.D., Mehrotra R.C.* – J. Indian Chem. Soc., 1982, vol. 59, p. 1424–1426.
1114. *Schildcrout S.M.* – Inorg. Chem., 1984, vol. 23, p. 760–761.
1115. *Sekine T., Inaba K.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1984, vol. 57, p. 3083–3087.
1116. *Sekine T., Inaba K.* – Chem. Lett., 1983, N 11, p. 1669–1672.
1117. *Sugii A., Ogawa N., Yamamura H.* – Talanta, 1982, vol. 29, p. 697–699.
1118. *Sugiura K.* – Ztschr. anal. Chem., 1983, Bd. 314, S. 78.
1119. *Suzuki N., Nakamura S., Imura H.* – J. Radioanal. and Nucl. Chem., 1984, vol. 81, p. 37–48.
1120. *Suzuki N., Takahashi M., Imura H.* – Anal. chim. acta, 1984, vol. 160, p. 79–85.
1121. *Taketatsu T.* – Talanta, 1984, vol. 31, p. 805–808.
1122. *Yamauchi S., Sakai Y., Tomikaga T.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1985, vol. 58, p. 442–447.
1123. *Yoshimura Y., Sato N., Kikuchi M.* – Bull. Chem. Soc. Jap., 1983, vol. 56, p. 3234–3245.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Актиноиды** 119 - 123
 комплексы 65
 определение и разделение 119 - 123
- Алюминий**
 комплексы 58
 определение 145
 газохроматографическое
 в Fe-сплавах с НТФА 154
 в полимере с НПА 155
 пламенно-фотометрическое 137
 радиоактивационное 138
- Амины**
 определение фотометрическое 139
- Анионы**
 определение фотометрическое 136
- Барий**
 комплексы 51
- Бериллий**
 комплексы 49
 определение
 гравиметрическое в рудах, сплавах 5,5-диметилгександионом-2,4 и 3-*n*-пропиленпентандионом-2,4 113 - 114
 полярографическое 138
 титриметрическое 5,5-диметилгександионом-2,4 114
 экстракционно-спектрофотометрическое 113
 НАА в сплавах 151
 НАА в Al 155
- Бор**
 комплексы 57
- Ванадий**
 комплексы 80
 определение
 газохроматографическое с НГФОД в полимерах 156
 радиоактивационное 138
 экстракционно-спектрофотометрическое
 V(V) с НАА в сталях 125
 V(IV) с НСТТА 126
- Висмут**
 комплексы 79
 определение
 радиоактивационное 138
 экстракционно-спектрофотометрическое с НТТА и НСТТА 126
- Вольфрам**
 комплексы 91
 определение экстракционно-спектрофотометрическое с НТТА в стали 128
- Галлий**
 комплексы 58
 определение радиоактивационное в рудах 138
- Гафний**
 комплексы 77
 определение масс-спектрометрическое 139
- Германий**
 комплексы 74
- β -Дикетоны**
 изомерия 21
 использование в методе конкурирующих реакций 41
 кето-енольное равновесие 24
 кислотно-основные свойства 26
 классификация 14 - 16, 18
 комплексы с металлами, состав, строение 35
 константы распределения 21
 общие свойства 19
 определение 32 - 33
 определение енольной формы 26
 растворимость в органических растворителях 20, 21
 синтез 30
 структура 21, 22
 УФ-спектры 23, 24
- Железо**
 комплексы 96
 определение
 пламенно-фотометрическое в сплавах 137
 радиоактивационное 138
 экстракционно-спектрофотометрическое
 Fe(III) с НАА в присутствии Fe(II) 160
 с НАА и Ru 130

- с НДБМ 131
 - с НТТА и НСТТА 130
 - Fe(II) с НСТТА в присутствии
 - Cu в халькопирите и
 - VaCl₂ 130, 131
 - сНСБА 131
- Золото**
- комплексы 48
 - определение
 - радиоактивационное 138
 - экстракционно-спектрофотометрическое с
 - НТТА в присутствии Pt элементов 112
 - НСДБМ 113
- Индий**
- комплексы 58
 - определение
 - полярграфическое 138
 - радиоактивационное 138
 - экстракционно-спектрофотометрическое с НСТТА 118
- Иридий**
- комплексы 106
- Иттрий**
- комплексы 58
- Кадмий**
- комплексы 55
 - определение экстракционно-спектрофотометрическое с
 - НБА и НДБМ 188
 - НСТТА и аминами 188
- Кальций**
- комплексы 51
 - определение радиоактивационное 138
- Капиллярные стеклянные колонки 141**
- Кетонамины 8**
- Кобальт**
- комплексы 99
 - определение
 - гравиметрическое с НСДБМ 110
 - радиоактивационное 138
 - экстракционно-спектрофотометрическое с
 - НТТА 132
 - НСТТА и НСДБМ 132
 - НСБА 132
- Кремний**
- комплексы 73
- Магний**
- комплексы 51
 - определение экстракционно-спектрофотометрическое с НТТА 114
- Марганец**
- комплексы 92
 - определение
- кинетическое 129
 - радиоактивационное 138
 - экстракционно-спектрофотометрическое с
 - НТТА 129
 - НСТТА
- Медь**
- комплексы 44
 - определение
 - атомно-абсорбционное 137
 - радиоактивационное 139
 - экстракционно-спектрофотометрическое с
 - НТТА и НФТА 110
 - НСБА и НСТТА 111
 - НСТТА и Ру в присутствии Fe 112
 - НБА и Ру в присутствии Ni 112
- Молибден**
- комплексы 88
 - определение
 - радиоактивационное 138
 - экстракционно-спектрофотометрическое с
 - НБА 126
 - НТТА в присутствии W 127
 - НБА в хромоникелевой стали 127
- Мышьяк**
- комплексы 79
 - определение радиоактивационное 138
- Нептуний**
- комплексы 69
 - определение экстракционно-спектрофотометрическое с НТТА 121
- Никель**
- комплексы 102
 - определение
 - полярграфическое 138
 - экстракционно-спектрофотометрическое с НДБМ и НТТА 133
 - в присутствии Со с НСДБМ 133
 - НСБА 134
- Ниобий**
- комплексы 83
 - определение экстракционно-спектрофотометрическое с НБА в руде 126
- Олово**
- комплексы 74
- Осмий**
- комплексы 106
 - определение
 - кинетическое 135
 - экстракционно-спектрофотометрическое с НТТА 136

Палладий

комплексы 105

определение

гравиметрическое с НФТА 108

полярнографическое 138

экстракционно-спектрофотометрическое с

НСБА 134

НТТА в присутствии Pt(IV)

134, 135

Платина

комплексы 106

Плутоний

комплексы 69

определение экстракционно-спектрофотометрическое с НТТА 121

Протактиний

комплексы 67

определение экстракционно-спектрофотометрическое с НТТА 120

Разделение и концентрирование элементов

выделение радиоизотопов без носителя

изотопа Ве из растворов Cu, Fe, Sc, Y и др. с НТТА 166

⁹⁵Zr из растворов щелочных и щелочноземельных элементов с НТТА 167

отделение радиоактивного иттрия от Sr и La от Ba с НБА 167

In от Sn с НБА 167

гомогенное осаждение

отделение РЗЭ от Th и Ce (IV) 151

сублимация

отделение пар РЗЭ от других элементов с НГФА 149

Sc от Th, U(IV, VI), РЗЭ с НАА 149

теплоты сублимации 150

щелочных металлов 151

хроматография

бумажная хроматография

обнаружение Fe(III) и Co; Co и Mn(II), Cu 155

разделение Am, Ce, La 155

Aц, Pd, Pt, Ni с НАА 156

газожидкостная хроматография

влияние паров лиганда на определение ряда элементов 152

выделение Lu, Dy, Sm с НПГА 157

определение Al в полимерах с НПТА 156

Al и Cr в сплавах на основе Fe с НГФА 155

Ве в биологических объектах с НГФА 154

Ве в U с НГФА 154

Ве при наличии Al, Fe(III),

Ca с НАА 153

V(III) в полимере с НГФОД 156

Ni в маслах, чае с НСАА 159

Ti, Nb, Ta при совместном присутствии с НГФА 155

при высоком давлении 160

разделение и определение Al и Ве; Ве и Sc с НАА 156

Al, Ga, In, Be с НГФА 154

Разделение Co, Ni, Pd с НСАА тонкослойная хроматография

определение Cu и Fe в BaCl₂ и халькопирите с НСТТА 163

разделение Fe(III), Co(III), Ni, Cu на слое целлюлозы с НАА 163

Ln, Ce(IV), Eu, V(III), Sc, Th, U(VI) с НТТА 163

Co и Ni, Cu и Zn, Hg, Pb и Cd с НСТТА 163

Ni, Cu, Co на Al₂O₃ с НСТТА 163

экстракционная хроматография

определение U в образцах углей с НТТА 161

отделение Вк от Ce(IV) с

НТТА 161

Li от других щелочных металлов с НДБМ 161

Nr от U и продуктов его распада с НТТА 161

Zn от Co и Mn с НСТТА 162

разделение Co, Hg, Zn с НСТТА 162

Sm—Eu, Cf—Sm с НДБМ 161

Zr и Nb с НТТА 161

щелочных и щелочно-земельных металлов с НТТА 161

экстракция

влияние солей на экстракцию Co(II) НАА 142

выделение Ве и Al из горных пород с НАА 142

Ве и Al из биологических объектов с НАА 142

Ве из цветных сплавов с НАА 142

У(V) из сталей с НАА 143

Re с НТТА 129

отделение Ga от In с НСДБМ 144

Li от Ве, ВеО с НБА 144

Li от K и Na с НБА 145

Co, Ni, Pb от Cu с НСТТА 142

Cu от Ni и Co с НСБА 142

Sc от Y и La с НТТА 143

Ce(III) от Nb и U(III) с НТТА 143, 144

- Zr от Fe(III), U(IV), Th(IV)
с НТТА 143
- разделение Y и Sr с НТТА 143
Y и Sr, La и Вe с НБА 143
U(VI) и Bi с НАА 142
Zr(IV) и Hf(IV) в распла-
вах с НБА 145
- соэкстракция при разделении
элементов 145
- Редкоземельные элементы**
комплексы 60
определение
спектрально-эмиссионное Dy, Sm,
Eu, Gd с НТТА 137
экстракционно-спектрофотомет-
рическое
в виде четырех лигандных ком-
плексов с органическими осно-
ваниями 116
с использованием водно-ацето-
новых растворов 117
в хроматографических элюатах
117
- Рений**
комплексы 94
определение экстракционно-спектро-
фотометрическое с НАА и НТТА 143
- Родий**
комплексы 104
определение экстракционно-спектро-
фотометрическое с НТТА 133
- Ртуть**
комплексы 55
определение экстракционно-спектро-
фотометрическое с НСТТА и НСДБМ
в сточных водах 115
- Рутений**
комплексы 104
- Свинец**
комплексы 75
определение
радиоактивационное 138
экстракционно-спектрофотомет-
рическое с НСТТА в бронзах и
припоях 125
- Селен**
соединения 86
- Сера**
соединения 86
- Серебро**
комплексы 46
определение
радиоактивационное 138
экстракционно-спектрофотомет-
рическое с НТТА, с НСТТА и ами-
ном 112
- Скандий**
комплексы 58
Соэкстракция 145
- Стронций**
комплексы 51
- Сурьма**
комплексы 79
- Таллий**
комплексы 58
определение экстракционно-спектро-
фотометрическое с НСДБМ 118
- Тантал**
комплексы 83
- Теллур**
комплексы 86
- Тио-β-дикетоны** 7, 38
- Титан**
комплексы 75
определение экстракционно-спектро-
фотометрическое
Ti(III) в присутствии Fe, Nb с НАА
124
Ti(III) в присутствии Ti(IV) с НБА
125
- Торий**
комплексы 65
- Трансплутониевые элементы**
выделение и разделение с НТТА 122
комплексы 70
- Три- и тетракетоны** 39
- Уран**
комплексы 67
определение
полярографическое в присутствии
Fe 137
экстракционно-спектрофотомет-
рическое с
НАА 119
НДБМ в продуктах распада 119
НСБИА 120
- Фториды**
определение спектрофотометричес-
кое 136
- Хром**
комплексы 86
определение
атомно-абсорбционное 137
экстракционно-спектрофотомет-
рическое с НТТА 127
- Цинк**
комплексы 53
определение
атомно-абсорбционное 137
радиоактивационное 138
экстракционно-спектрофотомет-
рическое с НСТТА в сплавах 114
- Цирконий**
комплексы 77
определение масс-спектрометричес-
кое 139

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к серии "Аналитические реагенты"	3
От авторов	5
Введение	7
Список сокращений	11
Глава I. Свойства и синтез β-дикетонов	13
Классификация β -дикетонов	13
Общие свойства β -дикетонов	19
Кето-енольное равновесие и кислотно-основные свойства β -дикетонов	24
Кето-енольное равновесие	24
Кислотно-основные свойства β -дикетонов	26
Синтез β -дикетонов	30
Обнаружение и определение β -дикетонов	32
Методы обнаружения	32
Методы определения	32
Глава II. Состав, строение, свойства и механизм образования комплексных соединений элементов с β-дикетонами	35
Элементы I группы	42
Элементы II группы	49
Элементы III группы	57
Актиноиды	65
Трансплутониевые элементы	70
Элементы IV группы	73
Элементы V группы	79
Элементы VI группы	86
Элементы VII группы	92
Элементы VIII группы	96
Глава III. Применение β-дикетонов для определения элементов	108
Гравиметрические и титриметрические методы	109
Спектрофотометрические, экстракционно-спектрофотометрические и люминесцентные методы	110
Элементы I группы	110
Медь	110
Серебро	112
Золото	112
Элементы II группы	113
Бериллий	113
Магний	114
Цинк	114
Кадмий	115
Ртуть	115
Элементы III группы	115
Редкоземельные элементы	116
Индий	118
Таллий	118
Актиноиды	119
Элементы IV группы	123
Титан	123
Свинец	125

Элементы V группы	125
Ванадий	125
Ниобий	126
Висмут	126
Элементы VI группы	126
Хром	127
Молибден	127
Вольфрам	128
Элементы VII группы	128
Марганец	128
Рений	129
Элементы VIII группы	129
Железо	130
Кобальт	132
Никель	133
Палладий	134
Родий	135
Осмий	135
Определение анионов	136
Другие физико-химические и физические методы	136
Определение органических соединений	139
Глава IV. Применение β-дикетонов для разделения и концентрирования элементов	141
Методы экстракции	141
Разделение и определение элементов методом фракционной сублимации	148
Хроматографические методы	151
Газовая хроматография	152
Экстракционная хроматография	160
Тонкослойная хроматография	163
Бумажная хроматография	165
Применение β -дикетонов для выделения радионуклидов без носителя	166
Литература	168
Предметный указатель	195

Валентина Моисеевна Пешкова
Нина Васильевна Мельчакова

β -ДИКЕТОНЫ

Серия: "Аналитические реагенты"

*Утверждено к печати ордена Ленина и ордена Октябрьской Революции
институтом геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Академии наук СССР*

Редакторы издательства *Н.В. Табаченко, Т.Н. Теплова*
Художественный редактор *Г.П. Валлас*
Технический редактор *Г.А. Фетисова*, Корректор *Л.А. Агеева*

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатющих автоматах

ИБ № 29291

Подписано к печати 06.12.85. Т-19583. Формат 60x90 1/16
Бумага для глубокой печати. Гарнитура Пресс-Роман
Печать офсетная. Усл. печ. л. 12,5. Усл.кр.-отт. 12,7. Уч.-изд.л. 15,6
Тираж 1100 экз. Тип. зак. 1007. Цена 2 р. 40 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

Исправления

<i>Страница</i>	<i>Строки</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
40	3 стр.	моно- и биден-	би- и триден-
59	1 стр.	$\text{Sc(TTA)}_2 \cdot 2\text{B}$	$\text{Sc(TTA)}_3 \cdot 2\text{B}$
84	10 стр.	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{---O---Nb---} \\ / \quad \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{O---Nb---} \\ / \quad \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH} \end{array}$
138	20 стр.	ацетилацетонагом	ацетилацетоном