

*М. Демидович*

АНАЛИТИЧЕСКИЕ  
РЕАГЕНТЫ

---

*В. М. Бырько*

ДИТИОКАРБАМАТЫ

Ответственный редактор  
доктор химических наук  
Ю. И. УСАТЕНКО



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1984

Б ы р ь к о В. М. Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с. (Аналитические реагенты)

Книга посвящена теоретическим и практическим основам применения дитиокарбаматов различного строения в аналитической химии. Описаны методы синтеза, идентификации и анализа реагентов, кинетика и механизм их распада, кислотно-основные свойства, электрохимическое поведение и строение. Обсуждены возможности использования дитиокарбаматов для анализа природных и технических материалов, особо чистых веществ, сопоставлены избирательность и чувствительность методов анализа. Приведены методики, в которых реагенты применяются для маскировки, концентрирования и разделения элементов.

Для научных сотрудников, аспирантов и работников заводских лабораторий.

Табл. 38. Ил. 21. Библ. 1873 назв.

Рецензенты:

А. Т. ПИЛИПЕНКО и О. П. РЯБУШКО,  
Ю. А. БАНКОВСКИЙ и А. П. СТУРИС

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 применяют 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 анализа. 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 издает многотомную 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 ас-

ассортимента аналитических реагентов на неорганические ионы. К написанию книг привлекаются, как правило, крупные специалисты, непосредственно работающие с соответствующими реагентами. Поэтому монографии не только суммируют литературные достижения, 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».

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».



В настоящее время дитиокарбаматы являются одними из наиболее распространенных на практике серосодержащих органических реагентов; им посвящено несколько тысяч публикаций, включая патенты, авторские свидетельства, диссертации.

Первый из известных ныне дитиокарбаматов был получен в 1824 г. В. Цейсом. Начиная с работ М. Делепине (1907 г.), их все чаще используют в анализе. В монографии Г. Д. Торна и Р. А. Людвига (1962 г.) в разделах, посвященных применению дитиокарбаматов в аналитической химии, цитируется около ста пятидесяти работ, а в кандидатской диссертации автора (1964 г.) — уже свыше пятисот публикаций. Однако материал, посвященный применению дитиокарбаматов в анализе, рассеян по многочисленным обзорам и монографиям как по смежным дисциплинам, так и по аналитической химии (например монографии серии «Аналитическая химия элементов»). В настоящей книге сделана попытка рассмотреть все аспекты аналитического применения дитиокарбаматов. Это поможет в дальнейшем проводить целенаправленный синтез новых реагентов с заданными свойствами и предоставит исследователям и работникам отраслевых лабораторий возможность выбрать наиболее эффективные и экономичные методы их применения на различных стадиях анализа.

Во Введении приведены сведения по истории исследования дитиокарбаматов, их номенклатуре и дана классификация, в которой реагенты, в зависимости от их строения, выделены в восемь групп.

В первой главе обобщен материал по синтезу реагентов, нашедших применение в анализе, а также предложенных для аналитических целей. Приводятся кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, растворимость, устойчивость реагентов. Особое внимание уделено свойствам, отражающим строение реагентов, кинетике и механизму их распада.

Вторая глава посвящена рассмотрению химико-аналитических свойств и строению соединений элементов с дитиокарбаматами различного строения. Вначале суммируются общие свойства, характерные для всех дитиокарбаматов независимо от их строения, а затем каждая из восьми групп реагентов рассматривается в отдельности. Приводятся количественные характеристики образующихся комплексов: константы устойчивости, экстракции и другие. В отдельный раздел выделены реакции обмена.

В третьей главе обобщен материал по применению дитиокарбаматов в аналитической химии. Здесь отдельно рассматриваются методы разделения, концентрирования, маскировки, инструментальные и гибридные методы.

Весь материал расположен таким образом, чтобы дать наиболее полное представление о возможности применения реагентов (в зависимости от их строения и строения образующихся соединений) для определения элементов.

Литература, приведенная в монографии (главным образом оригинальные публикации в журналах и тезисы докладов), охватывает период с 1850 г. по сентябрь 1981 г.

Автор выражает благодарность рецензентам — академику АН УССР А. Т. Пилипенко, кандидату химических наук О. П. Рябушко; члену-корреспонденту АН ЛатвССР Ю. А. Банковскому и кандидату химических наук А. П. Стурису за полезные замечания при обсуждении рукописи.

Все замечания и пожелания читателей по тексту книги с признательностью будут приняты автором.

*В. М. Бырько*

Дитиокарбаматы (соединения, в молекулах которых карбодитиовая группа связана с атомом азота  $N-C(S)SH$ ) обладают ценными аналитическими свойствами, позволяющими применять их как реагенты различного целевого назначения, например для группового концентрирования *p*- и *d*-элементов, образующих сульфиды [235, 410]; экстракционного разделения близких по химическим свойствам элементов этой группы [232, 318, 337, 425] регулированием рН и использованием маскирования [75]; избирательного [77] и чувствительного определения отдельных ионов экстракционно-фотометрическими [326, 414], электрохимическими [420, 460], радиометрическими [859] и другими методами [67].

Применению дитиокарбаматов в аналитической химии посвящен ряд обзоров [75, 77, 377, 380, 382, 782, 983, 1038, 1215, 1656] и монографий [859, 1064, 1571, 1608], которые, однако, не охватывают всех возможностей их использования.

Высокая реакционная способность и простота синтеза дитиокарбаматов обуславливают их применение не только в аналитической химии, но и в других областях. В настоящее время дитиокарбаматы используются в органическом синтезе [794, 1031], флотации [1681], при вулканизации каучука [47], в качестве хелатных полимеров [400], инсектофунгицидов [411, 412], протекторов радиационной защиты [399, 453], медицине [267], биологии [1571], технике [1656].

**Классификация.** Химико-аналитические свойства дитиокарбаматов определяются, естественно, не только наличием функциональной карбодитиовой  $C(S)SH$ -группы, но также природой и строением азотсодержащего фрагмента. В зависимости от строения известные к настоящему времени дитиокарбаматы, полученные в виде солей тяжелых, щелочных или щелочноземельных металлов, аминов, тиурамдисульфидов, эфиров и хелатных смол, можно выделить в несколько групп (табл. I).

Взаимодействие производных дитиокарбаматов I—VIII с ионами элементов в каждом случае имеет свои особенности и требует подробного рассмотрения. Однако имеются свойства, общие для реагентов I—VIII, к ним относятся реакции обмена лигандами, поэтому эти реакции в монографии выделены в отдельный раздел.

Кроме названных соединений получены различные производные дитиокарбоновых кислот,  $R-C(S)SH$  (связь  $R-C$  углерод-углеродная) [402, 572] и диселенокарбаматы, которые в данной монографии, ввиду особенностей их аналитического применения, рассматриваться не будут.

Таблица I

## Классификация дитиокарбаматов

Номер	Структурная формула	Заместители	Исходные азотсодержащие составляющие	Название реагента
I	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N-C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown SH \end{array} \\ \diagup \\ R \end{array}$	R = Alk, Ar, гетероцикл	Вторичные амины	Дитиокарбамовые кислоты
II	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N-C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown SH \end{array} \\ \diagup \\ H \end{array}$	R = Alk, Ar, гетероцикл	Первичные амины	Дитиокарбамидовые кислоты
III	$R-NH-NH-C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown SH \end{array}$	R = Alk, Ar	Гидразины, азиды	Дитиокарбазиновые кислоты
IV	$\begin{array}{c} R'-CH-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array} \\   \\ R''-NH-C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown SH \end{array} \end{array}$	R' = H, CH <sub>3</sub> ; R'' = CH <sub>2</sub> , CHCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> -CH- (CH <sub>3</sub> )	Аминокислоты, пептиды, аминок спирты	Дитиокарбаминовые кислоты
V	$\begin{array}{c} S \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ HS \end{array} \quad \backslash \quad H \quad -R_n \quad -NH-C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown SH \end{array}$	R <sub>n</sub> = (-CH <sub>2</sub> -) <sub>n</sub> o (n)-фенилендиамин	Диамины	бис-Дитиокарбамовые кислоты
VI	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N-C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown SR' \end{array} \\ \diagup \\ R \end{array}$	R = Alk, Ar, гетероцикл; R' = Alk	Дитиокарбаматы	Эфиры дитиокарбамовых кислот
VII	$\begin{array}{c} S \quad \quad S \\    \quad \quad    \\ R \diagdown N-C-S-S-C-N \diagup R \\ \diagup \\ R \end{array}$	R' = Alk, Ar, гетероцикл	Дитиокарбаматы	Тиурамдисульфиды
VIII	(RNH) <sub>x</sub> (-C $\begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown SH \end{array}$ ) <sub>y</sub>	(RNH) <sub>x</sub> — полиэтиленполиамин, аминок целлюлоза и др.	Полиамины	Полидитиокарбаматы

**Номенклатура.** Многообразие соединений, образующихся при взаимодействии сероуглерода с азотсодержащими веществами, вызывает трудности и противоречия при их наименовании. В целом терминология этих соединений претерпевала изменения, исторически связанные с развитием номенклатуры органических соединений [442].

В конце прошлого и начале этого века в соответствии со старой рациональной номенклатурой реагенты назывались «сульфокарбаматами» или «сульфокарбаминовыми кислотами» [806, 876, 1021, 1305,

1418], а также «дитиокарбаминоуксусными кислотами» [900, 1202]. В дальнейшем использовали название «карбиновые кислоты», а солей «карбаты» [935]. Для тетраэтилтиурамдисульфида — «дисульфуррам» [1217] и «тетраэтилпероксидикарбонат диамид» [755].

Общие названия кислот—«дитиокарбаминовые кислоты»—и солей — «дитиокарбаминаты» — были приняты на основании официальных женевских правил номенклатуры после работ М. Делепине [811, 812] и сохранились в работах, написанных, главным образом, на немецком языке [664—678].

Наряду с официальными названиями предлагались тривиальные, отражающие практической применение реагентов. Тетраэтилтиурамдисульфид, применявшийся для определения меди и ртути, получил название «купраль» и «меркупраль» [1279, 1280, 1283]. Известны и другие названия, образованные по этому принципу, например «купретол» [1626]. В медицине тетраэтилтиурамдисульфид известен как «антабус» [267]. Соли дитиокарбаматов цинка и железа в биологии называются «цинеб», «набам», «фебрам» и т. д. [411, 412]. Эти сокращения носят условный характер и поэтому малопримемлемы.

В. Хаас и К. Ирголик [973] систематизировали различные варианты наименования дитиокарбаматов. Они рассматривают реагенты как замещенные полуамиды дитиокарбоновых кислот. Для первого представителя гомологического ряда веществ, образующихся при взаимодействии аминов с сероуглеродом (продукта замещения водорода в аммиаке), название составляют по аналогии с замещенными полуамидами угольной кислоты, т. е. характеризуют приставкой «карб» и корнем «амид». Кислоты получают, таким образом, название «дитиокарбамидовые», а соли — «дитиокарбамидаты». Ими рекомендовано три равноправных варианта номенклатуры.

А. За основу названия берут соответствующие названия азотсодержащих соединений, вступающих в реакцию с сероуглеродом.

Б. Соединения рассматриваются как дитиокарбамидаты, в которых цифрами или латинскими буквами, в зависимости от места в молекуле, отмечаются атомы водорода, замещенные дитиокарбамидатным остатком.

С. Дитиокарбамидовая кислота рассматривается в качестве основного соединения, в котором атомы водорода при азоте могут быть замещены различными остатками.

Авторы считают, что для сложных соединений лучше давать названия, используя первый способ, а для простых — третий. Все три варианта получили распространение в отечественной и зарубежной литературе [1571].

Однако в подавляющем большинстве оригинальных работ нашего времени (преимущественно на английском языке) применяется более краткое название солей — «дитиокарбаматы» — и кислот — «дитиокарбамовые».

Таким образом вопрос о номенклатуре этих реагентов до сих пор остается открытым. Поэтому, чтобы максимально приблизиться к основным требованиям научной терминологии, т. е. необходимости полного однозначного названия, отражающего строение, хи-

мико-аналитические свойства, соответствие с формулой соединения, мы предлагаем номенклатуру для этой книги, учитывающую сложившееся положение и рекомендации ИЮПАК [424].

Рекомендуем обобщающее название «дитиокарбамовые кислоты» (вместо дитиокарбаминовые или дитиокарбаминовые) присвоить всем производным, в которых дитиновая группа [содержащая тиольную ( $-SH$ ) и тионную ( $=S$ ) серу] связана с атомом азота в положении I азотсодержащих веществ (аминов, аминокислот, аминоспиртов, гидразинов, азида и др.).

Следует сохранить название «дитиокарбаты» для солей реагентов. Это название чаще всего употребляется и в наибольшей степени соответствует современной номенклатуре ИЮПАК.

Полные названия реагентов рекомендуется образовывать, принимая за основу название азотсодержащего вещества (вариант А) [973] и располагая остальные группы в порядке старшинства [424]. (В тех случаях, когда названия, полученные по варианту А, не соответствуют установившимся в литературе по аналитической химии, применяется вариант С. Вариант Б не используется.)

При образовании полных названий соединений с металлами различной степени окисления применяются умножающие суффиксы *бис-*, *трис-*, *тетраakis-*, *пентаkis-* и т. д. [например, *трис-* (диэтилдитиокарбамат)золото(III)]. Применение их согласуется с рекомендациями по номенклатуре неорганических соединений [392].

Для составления сокращенных названий лигандов следует использовать заглавные буквы русского алфавита. В случае совпадения начальных букв в названиях реагентов добавляют одну из последующих букв названия. Например: ДЭДТК — диэтилдитиокарбамат, ДЭОДТК — диэтанолдитиокарбамат, ДЭА ДЭДТК — диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат, ЭДЭДТК — этиловый эфир диэтилдитиокарбамовой кислоты, ТЭТД — тетраэтилтиурамдисульфид. Предлагаемый принцип позволяет составить достаточно понятные аббревиатуры, широко используется в литературе [232, 667, 668, 687, 854] и не противоречит правилам ИЮПАК [424].

Ввиду большого количества реагентов повсеместное применение сокращений для замены их полных названий несомненно затруднит чтение. Поэтому аббревиатуры будут применяться лишь в наиболее необходимых случаях.

**История.** Соли дитиокарбамовых кислот известны давно. Первое упоминание об одной из них, а именно аммонийной соли этилдитиокарбамидовой кислоты, и ее взаимодействии с растворами солей некоторых металлов относится к 1824 г. Эта работа выполнена В. Цейсом [1666]. Позже, в 1850 г., Г. Дебу [804] внес изменения в суждения В. Цейса о строении полученных им соединений, расширил круг изучаемых элементов, выделил в твердом виде соли свинца и меди, проанализировал их с целью установления состава.

В дальнейшем А. Каур [727], А. Ленденберг и К. Рот [1177] получили пиперидиниевую соль пиперидиндитиокарбамовой кислоты. В 1868 г. А. Гофман [1021, 1022] синтезировал натриевую соль этилдитиокарбамидовой кислоты, а в 1878 г. Б. Ратке [1418] получил

кальневую соль фенилдитиокарбамидовой кислоты и изучил ее взаимодействие с раствором сульфата меди. В этот же период С. Лозанич [1202], И. Браун [700], Г. Гласивец и И. Кахлер [1018], М. Фройнд и Е. Асбранд [900], М. Гродзки [968], Е. Мальдер [1305] и др. получили ряд алифатических и ароматических производных дитиокарбамовых кислот.

Однако аналитическое применение указанные соединения нашли после работ М. Делепине [811, 812], который применил диалкилдитиокарбаматы для определения меди и железа.

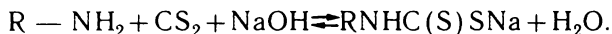
В начале 60-х годов нашего века насчитывалось порядка ста работ, посвященных аналитическому применению дитиокарбаматов [380, 1571]. Наиболее последовательно диэтилдитиокарбамат натрия изучали Ю. А. Чернихов и Б. М. Добкина [547], Г. Боде [667—670]. Систематическое изучение химико-аналитических свойств производных дитиокарбаминокарбоновых кислот проводили О. Будевский [51—53], моно- [463, 489, 513] и диалкилдитиокарбаматов — Ю. И. Усатенко и Ф. М. Тулюпа [479—485, 500—505], гидразиндитиокарбаматов — А. Мусил и В. Хаас [1306, 1307], гетероциклических дитиокарбаматов — Г. Малисса с соавт. [1228, 1230], А. И. Бусев и В. М. Бырько [68—72, 111—123].

Особенно широко стали применять и изучать дитиокарбаматы в аналитической химии в последние десятилетия, главным образом, в связи с проблемой определения следов элементов в объектах окружающей среды и в связи с развитием химии и технологии высокочистых веществ [67]. Интерес к этим реагентам не ослабевает. Они находят все новые и новые области применения.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА РЕАГЕНТОВ

### СИНТЕЗ ДИТИОКАРБАМАТОВ

Дитиокарбаматы (ДТК) обычно получают при взаимодействии эквимольных количеств аминов с сероуглеродом в присутствии оснований, в среде индифферентного растворителя:



Возможность синтеза дитиокарбаматов и их выход зависит от основности азотсодержащих веществ, реагирующих с сероуглеродом. Третичные амины и соединения, содержащие четвертичный азот, не способны образовывать дитиокарбаматы [765].

Имеется определенная взаимосвязь между подвижностью электронной пары азота, обладающего основными свойствами в молекуле азотсодержащего вещества, и электронным сродством  $d$ -орбитали атома серы.

Влияние заместителей на тенденцию атома азота к отдаче электронов показано на примере синтеза дитиокарбаматов из пара-замещенных первичных ароматических аминов. Электронодонорные заместители в молекуле амина ( $R^1 = H, CH_3$  и  $R^2 = Cl, OH$ ) способствуют увеличению скорости реакции и выхода дитиокарбамата, в то время как электроноакцепторные заместители ( $R^3 = COOH, SO_3H, NO_2$ ) уменьшают реакционную способность амина [878]:



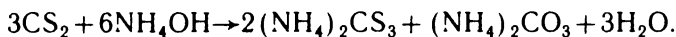
Скорость образования дитиокарбаматов ( $v$ ) зависит не только от основности азотсодержащих веществ, но также и от других величин, входящих в кинетическое уравнение [1656]

$$v_{\text{ДТК}} = k [CS_2] \frac{c_A - [ДТК^-]}{1 + ([H^+]/K_A)},$$

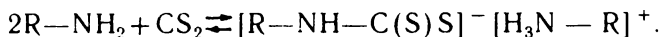
где  $k$  — константа скорости бимолекулярной реакции,  $c_A$  — аналитическая концентрация амина,  $[ДТК^-]$  — общая концентрация ионов дитиокарбамата,  $K_A$  — константа ионизации амина. Это обстоятельство требует проведения реакции при рН близких или выше  $pK_A$  азотсодержащих веществ. Экспериментальная проверка уравнения на примере синтеза монозамещенных дитиокарбаматов показала, что при увеличении концентрации ионов водорода (при избытке сероуглерода) выход реагентов уменьшается за счет побочных реакций (превращение образовавшихся дитиокарбаматов в производные 1,3-дизамещенных тиомочевины и изотиоцианаты) [1551].



Избыток основания может привести к получению побочного продукта — тритиокарбоната [296]:



Рекомендуется в процессе синтеза не только поддерживать необходимую температуру, концентрацию щелочи и сероуглерода, но и количество амина, вступающего в реакцию. Так, при взаимодействии одного моля сероуглерода с двумя молями амина образуются мало растворимые в воде аминные соли дитиокарбаматов:

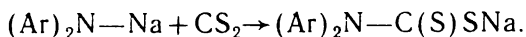


Оказалось, что аминные соли дитиокарбаматов получают более чистыми, чем соли щелочных металлов и аммония, так как исключается возможность загрязнения за счет тритиокарбонатов. Однако при увеличении содержания амина в реакционной среде образуются также побочные продукты вместо ожидаемых дитиокарбаматов. Например, ароматические амины, взятые в избытке, дают соответствующие производные тиомочевины [208, 1432].

Установлено, что 2-метил-(*o*-толил)-, 2-тенил-(*o*-метоксифенил)-амин и другие вторичные амины ряда тиофена, содержащие заместители в орто-положении к атому азота бензольного цикла, не реагируют с сероуглеродом в водно-щелочной среде или реакция идет с образованием нового цикла. Другие амины ряда тиофена образуют дитиокарбаматы с хорошим выходом [523].

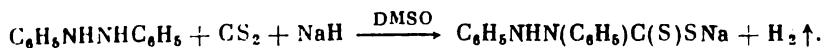
Некоторые гетероциклические амины, такие, например, как анабазин, тетрагидрохинолин [310],  $\alpha$ - и  $\beta$ -пипеколин [311] вступают в реакцию с сероуглеродом лишь после длительного перемешивания или при использовании свежеперегнанного основания.

Для получения дитиокарбаматов из аминов жирного ряда требуется проводить реакцию при непродолжительном нагревании на водяной бане [286, 354, 1574]. Ароматические амины со слабоосновными свойствами (дифениламин, фенилнафтиламин и др.) реагируют с сероуглеродом только в виде натриевых производных [208, 211, 787, 1407, 1571]. При синтезе амин сначала вводят в реакцию с металлическим натрием или амидом натрия, а затем полученный продукт взаимодействует с сероуглеродом по реакции



В некоторых случаях получают дитиокарбаматы из аминов с малой основностью при нагревании с ксантогенатами [878].

Предложен новый метод получения дифенилдитиокарбазината натрия, основанный на реакции гидразина с сероуглеродом и гидридом натрия в растворе диметилсульфоксида [1005]:



Еще один способ получения дитиокарбаматов заключается во взаимодействии бензойного ангидрида тиокарбаминной кислоты с первичным или вторичным амином при 25 °C [1314].

В последнее время разработаны новые многостадийные синтезы для получения 3-(*n*-хлорфенил)пиразолин- [130] и метилфторфенилдитиокарбаматов [946], полихлорированных дитиокарбаматов [1475] и дитиокарбаматов из полииминоэтилена [1772].

При соблюдении необходимых условий синтеза можно получить соли и соответствующие кислоты в кристаллическом состоянии [448, 571, 787, 924, 1005].

Щелочные соли *N*-алкил- $\alpha$ -фенилэтилдитиокарбаматов получают часто в виде труднокристаллизующихся масел. Их выделение облегчается при проведении реакции в неполярных растворителях в отсутствие следов влаги и замене щелочей соответствующими углекислыми солями [404].

Если дитиокарбаматы используют для анализа веществ высокой чистоты, их дополнительно перекристаллизовывают.

Диэтилдитиокарбамат натрия очищают, выделяя его диэтиловым эфиром из насыщенного спиртового раствора [365].

Для получения чистых дитиокарбаматов циклических аминов их дважды перекристаллизовывают, растворяя в минимальном количестве теплого этанола, затем охлаждают и осаждают реагенты диэтиловым эфиром. Процентное содержание очищенных таким образом дитиокарбаматов составляет для пирролидиндитиокарбамата натрия 71,7%, для пиперидиндитиокарбамата натрия — 75,5% и для гексаметилендитиокарбамата натрия — 86,3%. Остальные 15—25% составляют вода и этанол [1587].

При перекристаллизации образуется два типа солей, а именно, содержащие кристаллизационную воду и не содержащие ее [585, 1584].

Гидратированные соли дитиокарбаматов щелочных элементов образуются в том случае, если перекристаллизацию проводят, используя растворители, содержащие хотя бы незначительные количества воды. Литиевые, натриевые и калиевые соли диалкилдитиокарбаматов кристаллизуются с тремя молекулами воды, в то время как соли рубидия и цезия кристаллизуются с двумя и менее молекулами воды. Соли теряют кристаллизационную воду при сушке в вакууме и над  $P_2O_5$ .

Негидратированные натриевые и литиевые соли диалкилдитиокарбаматов образуются при перекристаллизации и кипячении в безводных инертных органических растворителях, таких как бензол, хлороформ и петролейный эфир. Соли щелочных металлов, особенно цезия и лития гигроскопичны. Поэтому реакции с ними следует проводить в атмосфере сухого азота [1584]. Ниже приводятся методики синтеза некоторых перспективных в аналитической химии реагентов, которые в настоящее время не выпускаются в промышленных масштабах или малодоступны. Синтезы других дитиокарбаматов приведены в монографии [66].

## Дитиокарбаматы вторичных аминов

Диалкилдитиокарбаматы щелочных металлов рекомендуют получать по одной типовой методике [1584].

Растворяют 0,12 моля соответствующего гидроксида металла в 3—5 мл воды и смешивают с 0,12 моля сероуглерода в бензоле. К смеси при энергичном перемешивании и охлаждении по каплям добавляют 0,1 моля какого-либо вторичного амина и затем перемешивают в течение часа. Для более полной кристаллизации добавляют петролейный эфир. Выход составляет 80—95%. Реагенты содержат до трех молекул кристаллизационной воды. Т. пл. диэтил-, дипропил-, дибутилдитиокарбаматов натрия — 92—95, 53—59 и 39—40 °С соответственно.

Аналогичные условия соблюдаются при синтезе диметил- [585, 652, 803а, 1026, 1166]; метилэтил- [812], диизопропил- [582, 1129, 1193] и других диалкилдитиокарбаматов [940, 1571, 1608], алкил- и арилпиразолиндитиокарбаматов [66, 91, 97, 123, 130, 269, 270].

Практически взаимодействие сероуглерода с алифатическими и циклическими аминами, обладающими сильноосновными свойствами, протекает в щелочной среде быстро с выделением тепла [935, 1608]. Поэтому сероуглерод обычно добавляют небольшими порциями при охлаждении раствора до 0—5 °С [208, 1432].

Такая методика применяется при получении пирролидин- [935, 1230] и замещенных пирролидиндитиокарбаматов [443], индол- [1228], 5-аминоиндазолин- [1845], пиперидин- [805, 1193, 1193а, 1558], морфолин- [605а, 805], тиазин- [805, 935], гексаметилен- [72, 97, 112, 270, 1571] и ди(трифторэтил)дитиокарбаматов натрия [1858].

Ди(трифторэтил)дитиокарбамат лития получают с высоким выходом (65,9%) в результате взаимодействия ди(трифторэтил)амин с эквимольным количеством *n*-бутиллития в растворе гексана при —70 °С в атмосфере азота и последующей обработки промежуточного продукта сероуглеродом в эфире [1855]. При синтезе аминных солей поступают как описано ниже.

**Гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат [97].** К раствору 2 молей очищенного и перегнанного при 136—138 °С гексаметиленмина в 100 мл бензола при перемешивании и охлаждении льдом приливают из капельной воронки в течение 30 мин. 1 моль (60,1 мл) сероуглерода. Перемешивание при охлаждении продолжают еще один час. Образовавшиеся белые хлопьевидные кристаллы фильтруют на воронке Бюхнера и промывают 2—3 раза на фильтре этиловым эфиром. После этого вещество сушат между листами фильтровальной бумаги. Выход гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата составляет 60% от теорет.

Если синтез проводить в водной среде, выход достигает 80% от теоретического [123]. Аналогичным способом получают диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат [674, 675], морфолиний морфолиндитиокарбамат [971] и пиперидиний пиперидиндитиокарбамат [1317].

## Дитиокарбаматы первичных аминов

Моноалкилдитиокарбаматы  $R-NH-C(S)SNa$ , где  $R=CH_3$  (I),  $C_2H_5$  (II) и  $C_4H_9$  (III), получают по единой методике [985].

К 0,1 моля соответствующего амина добавляют 6 г (0,15 моля) гидроксида натрия, растворенного в минимальном количестве воды. При охлаждении к реакционной смеси добавляют по каплям 7 мл (0,11 моля) сероуглерода. Затем раствор для удаления большей части воды нагревают под вакуумом. Остаток растворяют в ацетоне, осаждают дитиокарбаматы эфиром и фильтруют. Для очистки соединений осадок на фильтре растворяют в ацетоне или этаноле и снова выделяют эфиром. Соли кристаллизуются с двумя молекулами воды (установлено нагреванием солей до 78 °С под вакуумом для ее удаления). Т. пл. соединений I — 88 °С; II — 99; III — 64—66 °С (с разл.).

Получены дитиокарбамат аммония [629, 804, 813, 979, 1025, 1117, 1253], дициандитиокарбаматы щелочных металлов [1748], изопропил- [1417], изобутил- [295], амил- [489], изоамил- [474, 481], гексил- [38, 463], гептил- и октилдитиокарбаматы натрия [474, 481, 489].

**Аммоний дитиокарбамат [925, 1253].** В 50 мл 96%-ного этанола в течение часа пропускают с умеренной скоростью очищенный  $\text{NH}_3$ . Полученный раствор смешивают с равным объемом этанола и 14 г  $\text{CS}_2$ . Смесь перемешивают при 20 °С, не подвергая воздействию дневного света. Реакция экзотермическая, но охлаждение не требуется, так как кристаллизация происходит во времени. Осадок фильтруют через фарфоровый тигель, промывают эфиром и сушат в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Получается соль желтого цвета с т. пл.  $63 \pm 1$  °С, так называемая низкотемпературная модификация ( $\alpha$ ). Перекристаллизацией из этанола получается бесцветная высокотемпературная модификация ( $\beta$ ) с т. пл. 99 °С. Обе модификации не отличаются химико-аналитическими свойствами, но отличаются строением кристаллической решетки. Выход аммоний дитиокарбамата — 45% от теорет.

**Дитиокарбамидовая кислота [924, 926, 979].** Растворяют 2 г аммоний дитиокарбамата в 16,5 мл воды и охлаждают до 0 °С. К этому раствору добавляют по каплям при перемешивании 1,4 мл охлажденной до 0 °С концентрированной  $\text{HCl}$ . Смесь выдерживают 15 мин. в кристаллизаторе при 0 °С. Осадок промывают ледяной водой и высушивают в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Вещество плавится с разложением при  $35,7 \pm 0,4$  °С, поэтому его хранят в ампуле при —70 °С. Выход — 45% от теорет.

### Дитиокарбаматы азиды и гидразиноы

Азидодитиокарбонная кислота и ее щелочные соли в кристаллическом состоянии устойчивы только при температуре ниже 10 °С. При нагревании и ударах они детонируют. Поэтому эти вещества, которые образуются при нагревании до 40 °С водных растворов тринитридов щелочных металлов с сероуглеродом в течение 48 часов, фильтруют и хранят при охлаждении [717, 989, 1512—1514].

Аммоний гидразиндитиокарбамат образуется при взаимодействии строго эквивалентных количеств сероуглерода и гидразингидрата, растворенного в этаноле и насыщенного (с избытком) газообразным аммиаком. Реакцию проводят при охлаждении смесью льда и соли. После перекристаллизации из водно-этанольных растворов образуются желтые кристаллы в виде призм, которые плавятся с разложением при 112—114 °С. Выход — 68% от теоретического [555].

Аналогичным образом синтезируют аммоний фенилгидразиндитиокарбамат [1306] и другие соли алкил- [603—605, 620, 795, 1055], арил- и диарилкарбазинатов [295, 875, 1076, 1202, 1520, 1574]. Получены устойчивые калиевые соли дитиокарбазининовых кислот [603—605].

Гидразониевые соли дитиокарбазининовых кислот получают реак-

цией одного моля какого-либо гидразина с одним молем сероуглерода на холоду [127, 258].

**Гидразоний гидразиндитиокарбамат [1307].** 12,5 мл 80%-ного гидразингидрата (0,2 моля) растворяют в 100 мл этанола и охлаждают льдом. К этому раствору добавляют по каплям при сильном перемешивании 6 мл (0,1 моля) сероуглерода. При этом выпадают белые кристаллы, которые фильтруют на воронке Бюхнера до полного удаления этанола и промывают эфиром. Т. разл. 124 °С [795].

Выделенные в кристаллическом виде дитиокарбазиновые кислоты устойчивы на холоду [604, 1005, 1076]. Эти вещества не перекристаллизуют, так как при этом они частично разлагаются, выделяя гидразин. Однако они достаточно устойчивы и сохраняются несколько месяцев при -40 °С [603].

### **Дитиокарбаматы аминокарбоновых кислот и родственных соединений**

Дитиокарбаминокарбоновые кислоты содержат два атома водорода, способных замещаться на металл. Способы получения солей дитиокарбаматов из веществ, имеющих амфотерный характер (например, аминокислот, пептидов), аналогичны способу, предложенному в 1910 г. Андреацем [599]. Реакцию проводят, перемешивая при комнатной температуре эквимольные количества исходных веществ в среде первичных одноатомных спиртов, в которых соли дитиокарбаминокарбоновых кислот мало растворимы, причем в случае пептидов работают в атмосфере азота [75, 1656]. Выход конечных продуктов — ~60% от теоретического [1658]. В этих условиях реакционная смесь окрашивается в желтый или коричневый цвет за счет образования тритиокарбаматов и других побочных продуктов. Для предотвращения побочных реакций рекомендуется получать вещества в среде водного ацетона или диоксана, в которых реакция протекает гораздо быстрее.

В настоящее время имеется довольно много модификаций этой общей схемы получения дитиокарбаминокарбоновых кислот [89, 466, 487, 678, 1042, 1308].

**Диаммоний глициндитиокарбамат [53, 719, 721, 975, 1308].** Глицин растворяют в водном растворе аммиака, а после добавления сероуглерода смесь в закрытом реакционном сосуде перемешивают в течение 10—12 час. После осаждения этанолом осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера.

Диаммоний саркозиндитиокарбамат получают аналогично [82, 83, 89, 134, 135]. Описаны синтезы дитиокарбаматов из треонина, валина, лейцина, глутамина, триптофана, гистидина, метионина [1308, 1657, 1658], глюцетила [678], карбоксипиперидина [1066, 1070] и других соединений [1775].

Описан и другой способ получения диаммоний глициндитиокарбамата [975], по которому суспензию глицина в этаноле перемешивают с эквимольным количеством сероуглерода. В реакционный сосуд при охлаждении пропускают до насыщения газообразный аммиак. Из раствора выпадают белые кристаллы, которые тотчас отсасывают и промывают безводным эфиром.

**Диаммоний β-аланиндитиокарбамат [1447].** Растворят 4 г (0,05 моля) β-аланина в 20 мл концентрированного гидроксида аммония (0,6 моля) и добавляют 12 мл (0,2 моля) сероуглерода. Смесь перемешивают в течение 3 час. при комнатной температуре. Непрореагировавший сероуглерод отделяют и соль осаждают этанолом. Белые кристаллы устойчивы на воздухе и не требуют для хранения специальных условий.

Аминоспирты при взаимодействии с сероуглеродом иногда образуют соли, которые не могут быть выделены в кристаллическом виде, так как они распадаются, образуя производные триазолидина [1436]. Например, моноэтанолдितिокарбамат выделяется в виде белой вязкой массы, которая затвердевает при охлаждении льдом в течение 2 час. [602]. Диэтаноламмоний диэтанолдितिокарбамат получают в виде 0,02 M раствора в изопропиловом спирте и в таком виде применяют на практике [906]. Эту же соль можно получить в кристаллическом виде [906, 928] подобно солям калия [466] или аммония [974, 1775].

**Аммоний диэтанолдितिокарбамат [602].** Насыщенный аммиаком раствор, содержащий 10,63 г диэтанолamina в 50 мл этанола, по каплям добавляют к раствору 6 мл сероуглерода в 30 мл этанола, охлаждаемого льдом. Образовавшиеся белые кристаллы фильтруют и промывают этанолом, а затем перекристаллизовывают из этанола.

При взаимодействии сероуглерода в щелочной среде с иминодиуксусной кислотой образуется трикальциевая соль, в которой все три атома водорода соответствующей кислоты замещены на металл [471, 472].

### Дитиокарбаматы диаминов

Диамины при взаимодействии с сероуглеродом образуют ряд соединений в зависимости от природы индифферентного растворителя [1021] и присутствия гидроксида натрия [1772]. Исследование влияния растворителя (например этилового спирта, при получении динатрий этилендиаминдितिокарбамата) показало, что синтез следует проводить в водно-щелочной среде, тогда сероуглерод реагирует с этилендиамином с образованием динатриевой соли этилендиаминдितिокарбамовой кислоты, которую легко удастся выделить в чистом виде.

**Динатрий этилен-бис-дितिокарбамат [571].** К смеси 16 г сероуглерода (свежеперегнанного) с 16 мл 50%-ного водного раствора гидроксида натрия прибавляют по каплям при энергичном перемешивании раствор 6 г этилендиамина в 25 мл воды. Перемешивание продолжают в течение часа. Температура реакционной смеси за счет выделяющегося тепла поддерживается 30—35 °С. Для окончания реакции смесь нагревают на бане в течение еще 2 час. при 50 °С. Охладив красноокрашенный раствор, прибавляют большое количество ацетона, при этом выделяется бесцветный или слегка окрашенный в желтоватый цвет осадок соли бис-дितिокарбамовой кислоты (18 г) с т. пл. 76—80 °С (по другим данным  $C_4H_8N_2S_4 \cdot 6H_2O$  плавится при 82 °С [1129]). Соль перекристаллизовывают повторным осаждением ее ацетоном из щелочного водного раствора. Кристаллы соли представляют собой бесцветные призмы. Соль выветривается даже при хранении в эксикаторе над хлористым кальцием и очень легко растворяется в воде.

В отсутствие гидроксида натрия только одна NH-группа взаимодействует с сероуглеродом [1772]. Имеется ряд работ, посвященных

синтезу этилен-, тетраметилен- и гексаметилен-*бис*-дитиокарбаматов [1569] и им подобных реагентов [126, 127, 1113, 1114, 1129, 1571].

Динатриевая соль гидразин-*бис*-дитиокарбамовой кислоты получается, если реакцию взаимодействия гидразина (1 моль) с сероуглеродом (2 моля) проводить в присутствии NaOH (2 моля) в водном растворе. Соль осаждают ацетоном.

Взаимодействие гидразина с избытком сероуглерода приводит к 2,5-дитиол-1,3,4-тиодиазолу [570]; гидразин-*бис*-дитиокарбамовая кислота в этих условиях не образуется.

Действие сероуглерода на пиперазин приводит к продукту, эмпирическая формула которого  $C_5H_{10}N_2S$  [843]. По-видимому, вещество представляет собой смесь моно- и *бис*-дитиокарбамовых кислот. В дальнейшем был детально разработан синтез солей *бис*-дитиокарбаматов, полученных из пиперидина [379] и пиперазина [1558].

### Эфиры дитиокарбамовых кислот

Сложные эфиры алифатических и циклических дитиокарбаматов чаще всего получают взаимодействием щелочных солей дитиокарбаматов с галогеналкилами:



**Этиловый эфир диэтилдитиокарбамовой кислоты [1026].** Иодистый этил (23,4 г) медленно добавляют к раствору диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата (23,4 г) в 95%-ном этаноле (100 мл). Реакция идет с выделением тепла. Смесь нагревают на кипящей водяной бане еще 10 мин., затем охлаждают до комнатной температуры, добавляют холодной воды (500 мл) и экстрагируют эфиром. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 12 час. Эфир отгоняют под вакуумом (0,1 мм рт. ст.) при 73—74 °С. Выход этилового эфира диэтилдитиокарбамовой кислоты — 11,4 г (64% от теорет.). Получается жидкость желтого цвета с  $d_4^{20} = 1,072$ , содержащая 99,7% основного вещества.

Эфиры гексаметилендитиокарбамовой кислоты с хорошими выходами получают по одной, общей для всех, методике [270].

**Эфиры гексаметилендитиокарбамовой кислоты [270].** К раствору 0,6 г (0,05 моля) калий гексаметилендитиокарбамата в 80 мл ацетона при 40—50 °С прибавляют при перемешивании раствор 0,05 моля галогеналкила в 20 мл ацетона. Через час выпавший осадок отделяют, фильтрат упаривают и остаток перегоняют в вакууме. Если синтез проводить в водной среде, тогда отпадает необходимость в упаривании для удаления растворителя — ацетона. Образующиеся в процессе реакции галогениды щелочных металлов растворяются в воде [123].

**$\beta$ -Цианэтиловый эфир гексаметилендитиокарбамовой кислоты [270].** К раствору 42,4 г (0,2 моля) гексаметилендитиокарбамата калия в 50 мл воды при охлаждении и помешивании прибавляют 10,6 г (0,2 моля) акрилонитрила, через 0,5 часа экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме. Выход  $\beta$ -цианэтилового эфира гексаметилендитиокарбамовой кислоты — 25,6 г (56,5%), т. кип. 195—198 °С (1 мм рт. ст.), т. пл. 42—44 °С. (Синтез  $\beta$ -цианэтиловых эфиров пирозолиндитиокарбаматов осуществляется по такой же схеме [269].)

После алкилирования калиевых солей алкилгидразиндитиокарбаматов образуются эфиры типа  $RS - C(S) - NR' - NH_2$  ( $R'$  — вторичные алкильные группы) [1076].

Эфиры дитиокарбамовых кислот ряда тиофена получают при на-

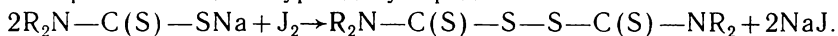
гревании до 40—45 °С натриевых солей реагентов в спиртовых растворах с каким-нибудь соединением, содержащим достаточно подвижный атом галогена, в частности, с хлористым тенилом. Однако взаимодействие N-(2-тенил)-N-(*n*-карбоксифенил)дитиокарбамата натрия с хлористым тенилом проходит с выделением сероуглерода, вторичного и третичного аминов [523].

Разработан метод получения дитиоэфиров R—C(S)—SR' (R = алкил, арил, 2-тенил; R' — алкил, аллил или пропаргил) с хорошим выходом по реакции RMgX (X = Cl или Br) с сероуглеродом в тетрагидрофуране. Для алкилирования используются алкилиодиды, аллил- или пропаргилбромиды [1274].

Эфиры дитиокарбамовых кислот образуются с высоким выходом при взаимодействии щелочных солей реагентов с α-хлорметилловыми эфирами алифатических спиртов, α-хлорметилалкилсульфидами и алкилмонохлороацетатами [216, 301]. Дитиокарбаматы легко реагируют с метилхлоридом (даже в присутствии солей тяжелых металлов), давая эфиры дитиокарбамовых кислот [1001]. Сложные эфиры дитиокарбамовых кислот легко превращаются в тиопироны и тиофен [544, 1474].

### Тиурамдисульфиды

Тиурамдисульфиды известны давно и синтез их несложен [700, 701, 804, 1666]. Обычно соли дитиокарбамовых кислот в водных растворах в присутствии даже мягких окислителей, таких как, например, метанольный [582] или этанольный растворы иода [710, 781, 804, 876, 908, 968, 1631], легко окисляются в соответствующие малорастворимые в воде тиурамдисульфиды:



**бис-(Этанол)тиурамдисульфид [1436].** В 50 мл метанола растворяют этаноламин и охлаждают до 0 °С в ледяной бане. Добавляют малыми порциями сероуглерод, затем приливают из бюретки метанольный раствор иода (1 мл содержит 0,15 г J<sub>2</sub>) до появления желтого окрашивания. Тиурамдисульфид, образовавшийся при титровании, промывают несколько раз метанолом и высушивают на воздухе. Получено белое вещество с т. пл. 98 °С (выход — 92% от теорет.).

Тиурамдисульфиды других аминспиртов выделить не удалось, так как они разлагаются.

Азидотиурамдисульфид образуется после окисления азидодитиокарбамата калия 0,1*N* раствором иода. При добавлении иодида калия азидотиурамдисульфид восстанавливается снова в азидодитиокарбамат калия [717]. Оба вещества детонируют при нагревании [1512]. Для получения тетраалкилтиурамдисульфидов используют также бромную воду [900]. Тетраэтилтиурамдисульфид получают окислением диэтилдитиокарбамата натрия газообразным хлором [1147, 1571, 1656]. В качестве окислителей используется феррицианид калия [1440], хлорное железо, а также перекись водорода. Если диалкилдитиокарбаматы окислять перекисью водорода в присутствии цианидов щелочных металлов, то образуются тетраалкилтиураммоносульфиды [700, 701, 803а].



При надлежащих условиях окисления дитиокарбаматов нитритом можно достичь увеличения выхода диалкилтиурамдисульфидов до 99% [77]. Для дитиокарбаматов, полученных из первичных аминов, окисление идет дальше, причем образуется изотиоцианат и элементная сера. Реакция окисления дитиокарбаматов тетрагидратом обратима, в конечном продукте обнаруживаются небольшие количества тиосульфата [1460].

**Тетраэтилтиурамдисульфид, содержащий изотоп  $^{35}\text{S}$  [346].** К раствору диэтилдитиокарбамата  $^{35}\text{S}$ -калия добавляют в течение одного часа при перемешивании и охлаждении льдом водный раствор тетрагидрата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ). Через 15 мин. осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход тетраэтилтиурамдисульфида — 98%.

В лабораториях часто используют продажный антиалкогольный препарат «антабус». В таких случаях тетраэтилтиурамдисульфид (т. пл.  $70^\circ\text{C}$ ) получают перекристаллизацией из горячего этанола [335].

Тетраметилтиурамдисульфид с выходом 70% получен при нагревании тетраметилтиураммоносульфида до  $120^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. с радиоактивной серой-35 [786].

Разработан метод получения дициклопентаметиленитиурамдисульфида окислением соответствующей натриевой соли дитиокарбамата в водном растворе насыщенным раствором персульфата аммония [1129].

При окислении кислородом воздуха натриевой соли этилен-бис-дитиокарбамовой кислоты получается этилентиураммоносульфид [1572], а при окислении водных растворов морфолиндитиокарбамата — диморфолинтиурамдисульфид [1188]. Скорость окисления при  $\text{pH} \sim 6$  незначительна и резко уменьшается при  $\text{pH} 4$  [1188].

Тиурамдисульфиды, растворенные в углеводородах (бензол, толуол), при комнатной температуре легко вступают в реакции обмена с водными растворами щелочных солей дитиокарбаматов, при этом одни алкильные группы заменяются другими. Так, тетраизобутилтиурамдисульфид синтезирован по реакции обмена между диизобутилдитиокарбаматом натрия и тетраметилтиурамдисульфидом [211].

Тетраметилтиурамдисульфид получен взаимодействием тетраметилдиаминсульфида с сероуглеродом [652]. Если реакцию получения тиурамдисульфидов проводить в среде ацетона, то образуются производные дитиокарбамовой кислоты [788].

Тиурамдисульфиды могут быть получены окислением дитиокарбаматов галогенцианидами. При этом получают также тиураммоно-, -три- и -гексасульфиды [700, 701].

### Полидитиокарбаматные смолы

Общая схема синтеза полидитиокарбаматных хелатных смол включает минимум две стадии: получение полимера с аминогруппами и перевод их в дитиокарбаматные полимеры обработкой сероуглеродом.

**Полидителикарбаматная смола на основе полиэтилена [824, 1717, 1752].** Полиэтиленом с молекулярным весом 1200 (9,96 г) смешивают с толуолен-2,4-диизоцианатом (9,08 г) в 2 г диоксиана. Смолу перемешивают в течение ночи, промывают 5 раз попеременно изопропанолом и водой, отфильтровывают и сушат. Полученную смолу (18 г) обрабатывают смесью сероуглерода (35 мл), пиридина (25 мл) и изопропанола (65 мл). Затем перемешивают в течение трех недель, промывают, фильтруют, сушат на воздухе и измельчают до 60--80 меш.

Если полиэтилен поперечно сшит с полиметилениполифенилизоцианатом, то после обработки сероуглеродом в течение 12 час. образуется полидителикарбаматная смола с хорошим выходом. Весь синтез занимает не более недели [1815].

Синтез полидителикарбаматных смол на основе целлюлоз протекает также в несколько стадий. На первой стадии взаимодействием микрокристаллической целлюлозы с тозилхлоридом получают тозилцеллюлозу, которую последующей обработкой сероуглеродом переводят в полидителикарбаматную хелатную смолу [1759, 1770, 1862].

Такая же последовательность операций соблюдается при синтезе хелатных смол с дителикарбаматными группами на силикатной основе [1762] и при получении фильтров, иммобилизованных дителикарбаматными группами [1750, 1796]. В последнее время на практике используются дителикарбаматные смолы, выпускаемые промышленностью [1812, 1869].

Синтез, свойства и превращения многочисленных дителикарбаматов, их тиурамдисульфидов и эфиров, которые не нашли применения в аналитической химии, но используются в других областях, рассматриваются в обзоре [1656] и монографиях [267, 409, 411, 412, 1064, 1571].

### **УСТОЙЧИВОСТЬ РЕАГЕНТОВ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА**

Одним из самых важных вопросов, касающихся химии дителикарбаматов, на который до последнего времени не дано однозначного ответа, является вопрос об устойчивости реагентов, кинетике и механизме их распада. Установилось мнение о неустойчивости этих реагентов. Однако эта проблема гораздо шире и ясность может внести лишь систематизация результатов с учетом строения дителикарбаматов, их агрегатного состояния, кислотности среды, природы растворителей, температуры и других условий.

Щелочные, щелочноземельные, аммонийные и аминные соли дителикарбаматов, обычно используемые в качестве аналитических реагентов, представляют собой белые или желтые кристаллы различной формы [259, 404, 979, 1226, 1606]. Во многих случаях эти соли при нагревании выше температуры плавления разлагаются [307, 654, 924].

Для характеристики солей, которые разлагаются ниже температуры плавления под действием акрилонитрила в водной среде, их переводят в  $\beta$ -цианэтиловые эфиры. Продукт цианэтирования — кристаллические вещества с четкой температурой плавления — используются для идентификации дителикарбаматов [269, 270].

В зависимости от условий кристаллизации, как указывалось в предыдущем разделе, соли дитиокарбаматов выделяются с кристаллизационной водой или без нее. Эти кристаллические вещества различаются своей устойчивостью при хранении. Так, при хранении тригидрата натрия диэтилдитиокарбамата в обычных лабораторных условиях происходит медленное разложение его: анализы, проведенные через 1, 2 и 5 лет, показали содержание основного вещества 99; 93 и 67% соответственно [982]. Диаммониевая соль  $\beta$ -аланинди-тиокарбаминокарбамовой кислоты устойчива на воздухе, в то время как соль глицинди-тиокарбаминокарбамовой кислоты сохраняется только в эксикаторе [1447]. Кальциевая соль 2-карбоксипирролидиндитиокарбамовой кислоты сохраняется в вакууме над  $P_2O_5$  при комнатной температуре не более трех месяцев [678]. Во избежание детонации хранятся при охлаждении производные азидодитиокарбамовой кислоты [1512]. При хранении аммоний  $\alpha$ -фенилэтилдитиокарбамат превращается в 1,3-ди- $\alpha$ -фенилэтил-2-тиомочевину [404].

Получены в кристаллическом виде этилен-бис-дитиокарбамовая и дифенилдитиокарбазиновая кислоты, которые оказались сравнительно устойчивыми [571, 787]. В вакууме при  $-70^\circ C$  в кристаллической форме устойчива дитиокарбаминовая кислота [924].

Соли дитиокарбаматов щелочных металлов, не содержащие кристаллизационной воды, гигроскопичны. Они растворяются, главным образом, в инертных органических растворителях, образуя низкополимерные ассоциаты. В бензоле, хлороформе и петролейном эфире степень ассоциации с увеличением длины углеводородной цепи заместителей у атомов азота для натриевых солей диалкилдитиокарбаматов изменяется от 4 до 10, для рубидиевых — от 4 до 9. Соли цезия образуют в этих растворителях только тетрамеры. Соли, содержащие в своем составе кристаллизационную воду, хорошо растворяются, полностью диссоциируют в водных растворах и являются мономерами [585, 1584]. В инертных органических растворителях они мало растворимы (табл. 2).

Таблица 2

Растворимость некоторых солей дитиокарбаматов в воде и органических растворителях (в г на 100 мл растворителя при  $20^\circ C$ ) [1224]

Реагент	Растворители					
	вода	хлороформ	четырёххлористый углерод	толуол	этил-ацетат	пиридин
Натрий диэтилдитиокарбамат	35,06	0,03	0,006	0,095	1,08	7,08
Натрий пирролидиндитиокарбамат	27,49	—	0,003	0,09	0,04	7,56
Аммоний пирролидиндитиокарбамат	18,91	0,38	0,12	0,20	0,11	1,75

Хорошо растворяются в воде и хуже в этаноле бариевые соли дигнокарбамовых кислот. Растворимость их в воде повышается с увеличением температуры. Например, барий аланиндитиокарбамат при 50 °С имеет растворимость 15,22 г в 100 г раствора, в то время как при 20 °С растворимость составляет 9,33 г. Определены коэффициенты диффузии этих реагентов [1658].

Изучена зависимость растворимости пирролидиндитиокарбамата натрия в водных растворах различной кислотности при 25 °С (рис. 1). В области от рН 1,5 до  $H_0 = -1,5$  наблюдается постоянная растворимость ( $1,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л), соответствующая недиссоциированной форме

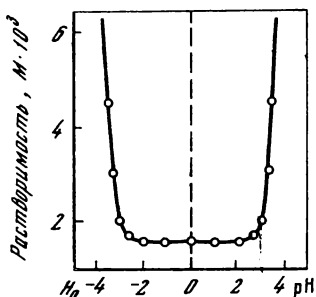


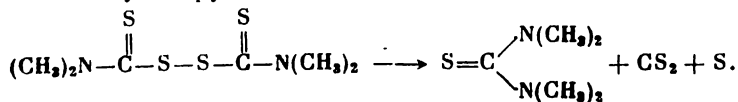
Рис. 1. Зависимость растворимости пирролидиндитиокарбамата натрия от кислотности водной фазы (рН или  $H_0$ )

(НПДТК). Образованием анионной ( $\text{ПДТК}^-$ ) и катионной ( $\text{H}_2\text{ПДТК}^+$ ) форм объясняется увеличение растворимости с изменением рН [1175].

Аммоний пирролидиндитиокарбамат не полностью растворяется в воде. Нерастворимая часть составляет 1,3% от общей массы реагента. В ее составе методом ИК-спектроскопии обнаружены радикалы иона аммония [606].

Дитиокарбамовые кислоты и их аминные соли мало растворимы в воде и часто применяются в виде растворов в органических растворителях. Количественные данные по растворимости дитиокарбаматов малочисленны. В табл. 3 приведена растворимость гексаметилендитиокарбамата гексаметиленаммония, полученная методом насыщения [12, 105].

Тиурамдисульфиды мало растворимы в воде и хорошо растворяются в хлороформе, ацетоне, хуже в бензоле, четыреххлористом углеороде, этаноле. Тиурамдисульфиды при температуре выше их температуры плавления разлагаются [1450]. Так, тетраметилтиурамдисульфид [654, 786, 788] разлагается на тетраметилтиомочевину, сероуглерод и элементарную серу:



Тиурамдисульфиды после перекристаллизации из растворов полярных растворителей получают достаточно чистыми и устойчивыми при хранении. Определена их растворимость в хлороформе

Таблица 3

**Растворимость гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата в различных растворителях**

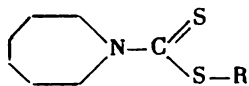
Растворитель	Растворимость, моль · 10 <sup>2</sup>	T, °C	Литература
Хлороформ	220 ± 2	25 ± 0,1	[105]
Бензол	62 ± 1	25 ± 0,1	[105]
Четыреххлористый углерод	61 ± 2	25 ± 0,1	[105]
Этанол	7,1 ± 0,3	25 ± 0,1	[105]
Вода	1,2 ± 0,3	25 ± 0,1	[105]
»	3,98 ± 0,07	20	[12]
Этилацетат	1,88 ± 0,03	20	[12]
Пропилацетат	2,24 ± 0,02	20	[12]
Бутилацетат	1,47 ± 0,02	20	[12]
Амилацетат	1,18 ± 0,02	20	[12]
Метилизобутилкетон	3,23 ± 0,08	20	[12]
Гексан	0,0259 ± 0,009	20	[12]

и коэффициенты распределения в системе хлороформ—буферный раствор с pH 8—8,6 [1193а].

При нагревании хлороформных растворов тетраметилтиурамдисульфида и других тиурамдисульфидов появляется желтое окрашивание растворов, исчезающее при охлаждении (так называемый терохромный эффект) [1133].

Эфиры дитиокарбамовых кислот в большинстве своем жидкости, не смешивающиеся с водой и имеющие высокую температуру кипения. Они не горючи и хорошо сохраняются. Однако эти вещества используются в аналитической химии еще мало.

Наиболее перспективными для аналитических целей реагентами являются сложные эфиры гексаметилендитиокарбамовой кислоты.



Характерные константы для этих эфиров приведены в табл. 4 [270].

Таблица 4

**Константы некоторых сложных эфиров гексаметилендитиокарбамовой кислоты**

R	Брутто-формула	Выход, %	T <sub>кип.</sub> , °C (p, мм рт. ст.)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NS <sub>2</sub>	76,10	142—144 (2)	1,5972	1,1188
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NS <sub>2</sub>	75,2	148—149 (2)	1,5840	1,0902
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NS <sub>2</sub>	75,0	156—157 (1)	1,5773	1,0745
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NS <sub>2</sub>	77,0	169—171 (4)	1,5760	1,0710
i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NS <sub>2</sub>	76,2	171—173 (2)	1,5687	0,9679

Водные и неводные растворы дитиокарбаматов со временем разлагаются под действием света, тепла и других причин, которые рас-

сматриваются ниже. Поэтому для их хранения создают специальные условия, которые обычно устанавливают опытным путем. Например, некоторые растворы хранят в склянках темного стекла. В таких условиях растворы реагентов бывают пригодны для работы длительное время. Так, при хранении раствора 5-фенил-1-пиразолиндитиокарбамовой кислоты в хлороформе в течение трех месяцев титр раствора изменяется всего на 1,2% [86].

Диэтаноламмоний диэтанолдितिокарбамат в изопропиловом спирте не изменяет свой титр в течение 1—2 месяцев [906]. В неводных растворителях устойчивы не только аминные соли [674, 1537, 1538], но и диалкилдितिокарбамовые кислоты [86, 105, 1523], дибензилдितिокарбамат цинка [1244] и другие соли тяжелых металлов [232, 1523].

При хранении нейтрального водного раствора пиперидиндितिокарбамата натрия, не защищенного от освещения, в течение 20 суток титр его изменяется на 5,5%, а титр диэтилдितिокарбамата натрия в тех же условиях — на 8,1% [516].

Водные 1—2%-ные растворы морфолиндитиокарбамата морфолина только при продолжительном хранении на воздухе окисляются до тиурамдисульфидов [1188]. Показано, что 1%-ный водный раствор диэтилдितिокарбамата натрия устойчив в течение нескольких недель при введении в раствор стабилизаторов, таких как  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , аммиак, пирофосфат и др. [414]. Раствор метилдितिокарбамата натрия при pH 9,5 при хранении на воздухе распадается на метилизоцианат и элементную серу [1583].

При нагревании водных растворов солей дитиокарбаматов последние распадаются с образованием производных тиомочевины и сероводорода (для дитиокарбаматов вторичных аминов) и производных изотиоциановой (родановой) кислоты, сероводорода и серы (для дитиокарбаматов первичных аминов) [1031].

Водные растворы солей гексаметилендितिокарбамовой кислоты устойчивы продолжительное время даже при повышенной температуре. В присутствии аммиака или NaOH не разрушаются даже при длительном кипячении и ряд других солей дитиокарбаматов, полученных из циклических аминов [935].

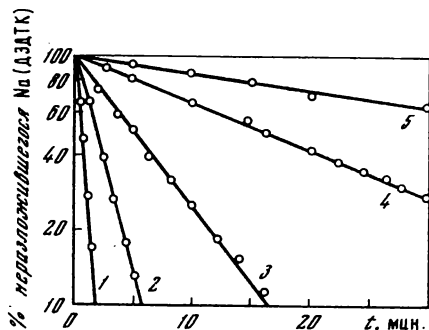
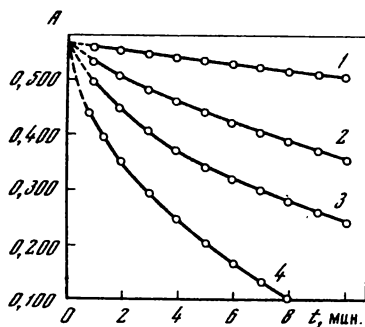
Наибольший интерес вызывает проблема устойчивости дитиокарбаматов в кислых средах. Известно, что при действии минеральных кислот на водные растворы щелочных солей дитиокарбаматов на холоду выделяются белые, в большинстве случаев быстро разлагающиеся во времени, малорастворимые в воде осадки соответствующих кислот (см. рис. 1). Дитиокарбамовые кислоты более устойчивы, чем карбоновые и тиокарбоновые кислоты, которые до сих пор не выделены в твердом виде [1432].

Неустойчивость солей дитиокарбаматов в кислой среде отмечалась уже в ранних работах [729], главным образом в связи с невозможностью получения результатов аналитических определений [1245]. В дальнейшем распад дитиокарбаматов в кислой среде изучался многими исследователями в поисках новых возможностей разделения и определения элементов, усовершенствования и уточнения уже су-

существующих методов, получения более точных и воспроизводимых результатов.

Так, Мартин [1246] изучал разложение дитиокарбамата натрия в цитратных буферных растворах при рН 0,5—6,02. Боде [667] исследовал разложение этого же реагента при рН 1—2,0 в ацетатных, цитратных и боратных буферных растворах.

Зуман и Заградник [1663, 1673] исследовали кинетику распада моно- и диалкилдитиокарбаматов в растворах, содержащих соляную кислоту (0,19—0,95 М), и в фосфатных и цитратных буферных растворах, содержащих NaCl, при рН 4,29—5,50. (В тех же условиях



**Рис. 2.** Зависимость оптической плотности раствора диэтилдитиокарбамата натрия ( $\lambda=350$  нм) от рН во времени

рН: 1 — 6,1; 2 — 5,4; 3 — 5,1; 4 — 4,5

**Рис. 3.** Влияние рН на скорость распада диэтилдитиокарбамата натрия

рН: 1 — 4; 2 — 4,5; 3 — 5,0; 4 — 5,5; 5 — 6,0

изучался распад солей дитиокарбаминокарбоновых кислот [1657].) Показано, что моноалкилдитиокарбаматы в отличие от диалкилдитиокарбаматов распадаются также и в щелочных растворах [1020, 1631].

Поскольку скорость реакции распада зависит от концентрации ионов водорода, то необходимо поддерживать постоянные значения рН растворов при помощи буферных растворов с достаточно большой емкостью. Таким способом бимолекулярная реакция распада приводится к подчинению закономерностям мономолекулярных реакций псевдо-первого порядка относительно концентраций анионов дитиокарбаматов. В этих случаях графические зависимости изменения концентрации реагента от времени при постоянных концентрациях ионов водорода представляют собой экспоненциальные кривые (рис. 2), а полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых — прямые линии (рис. 3). Графическим методом по наклону прямой определяют наблюдаемую константу скорости распада —  $k_{\text{н}}$ .

Боде [667] предложил характеризовать распад дитиокарбаматов (по аналогии с радиоактивными превращениями) периодом полу-распада. Его величину находят по отрезку, отсекаемому прямой линией на оси абсцисс графика (рис. 3) [667], или вычисляют, как

предложено в работе [1587]. Графический прием использовали многие исследователи для определения времени полураспада реагентов при известных рН [269, 465, 483, 516, 517, 678, 837, 1673] и значений рН, для которых период полураспада равен 10 часам [1038].

В большинстве случаев использовали одинаковую методику работы. В сосуд помещали раствор соли исследуемого реагента с известной концентрацией, устанавливали рН при помощи буферных растворов и перемешивали содержимое. Через определенные промежутки времени определяли концентрацию неразложившегося реагента или пропорциональную ей величину потенциометрическим [1042], амперометрическим [516], полярографическим [1657, 1663, 1673], волюмометрическим [1060] методами или методом ЯМР [799].

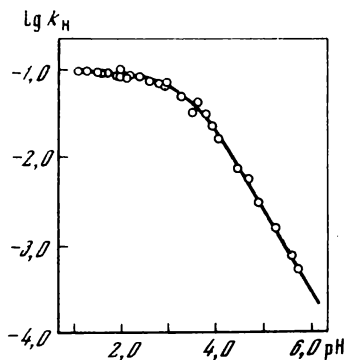


Рис. 4. Кривая скорости распада диэтилдитиокарбамовой кислоты

При использовании фотометрического метода измеряли оптическую плотность растворов реагентов [269, 667] или их комплексов с ионами меди [86, 1246] и другими элементами [678, 1038]. Было найдено, что скорость распада солей дитиокарбаматов зависит от природы металла и изменяется в следующей последовательности:  $\text{Na} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu}$ . При этом механизм распада дитиокарбаматов натрия, цинка и железа аналогичен, в то время как соли меди

очень устойчивы (сероуглерод не выделяют) [1201].

Отмечается зависимость скорости распада дитиокарбаматов от их строения. Например, повышенной устойчивостью в кислой среде обладают соли циклических дитиокарбаматов, такие как пирролидиндитиокарбамат аммония [837, 935, 1386, 1663, 1673], гексаметилендитиокарбамат натрия и др. [516, 517]. Недостатком описанного выше подхода является то, что изучение распада реагентов ограничивается узкой областью рН от 0,5 до 1,0. опыты в большинстве случаев проводились в присутствии кислорода воздуха без термостатирования.

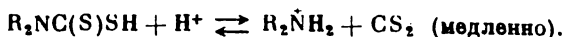
Нами предложен другой теоретический подход к реакции распада. Распад реагентов рассматривается с позиций последовательных (консекутивных) реакций. В этом случае в кислой среде скорость распада изменяется мало [111, 113].

Показано, что профиль скорости распада в координатах  $k_n$ —рН представляет собой кривую линию с прямолинейным участком параллельным оси абсцисс при рН ниже 2 (рис. 4). На этом участке скорость распада не зависит от рН, что соответствует предельной константе скорости  $k_{np}$  [612].

Для экспериментального исследования кинетики и механизма распада разработана специальная термостатированная установка для автоматического титрования [1288]. В этой установке растворы не соприкасаются с воздухом. Концентрации веществ и ионов водорода определяются быстро и с высокой точностью [1287].

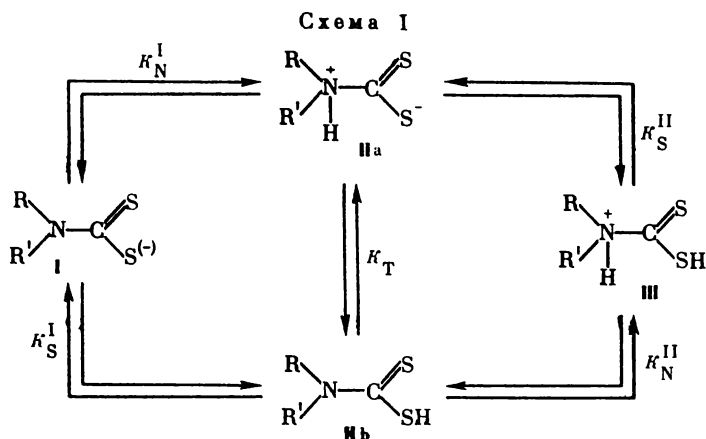


На основании многочисленных экспериментов установлено, что в наиболее распространенных случаях при взаимодействии дитиокарбаматов первичных и вторичных аминов с минеральными кислотами они распадаются с разрывом связи N—C на сероуглерод и амин [642, 1042, 1088, 1515]. Реакция распада протекает по меньшей мере в две стадии. Сначала имеет место быстрая реакция присоединения протона к аниону соли, приводящая к образованию малодиссоциированной одноосновной кислоты [837, 1088], а затем более медленная реакция распада:



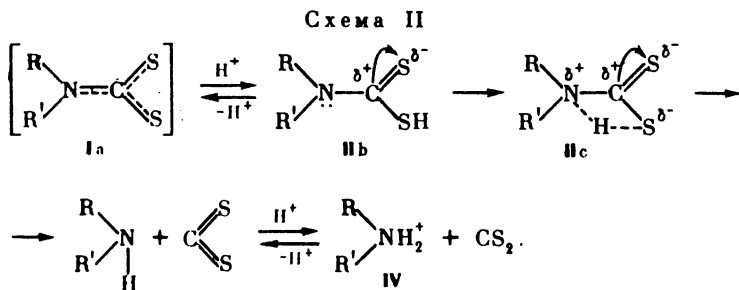
Таким образом, на весь процесс расходуется два эквивалента кислоты на один моль реагента [1288].

Дитиокарбаматы вторичных аминов могут находиться в следующих формах (схема I):



Форма I существует в щелочных растворах, а форма III только в сильноокислых растворах. Ответственным за распад в слабокислых растворах является биполярный ион IIa, находящийся в равновесии с недиссоциированной формой IIb [1663, 1673].

Распад дитиокарбаматов вторичных аминов происходит в соответствии со схемой II [1088—1090, 1587]:



В анионе I свободные электроны азота делокализованы (форма Ia). На первой стадии при добавлении первого эквивалента минеральной кислоты протонируются только атомы серы. Затем в молекуле дитиокарбамовой кислоты (форма IIb) между атомами азота и серы возникает внутримолекулярная водородная связь (форма IIc) [1090]. Предполагается, что биполярный ион IIa (см. схему I) является экстремальным вариантом формы IIc (см. схему II). Близость положительных зарядов, возникающих на атомах азота и углерода, приводит к их отталкиванию и, как следствие, к разрыву связи N—C; при этом образуются амин и сероуглерод. Второй

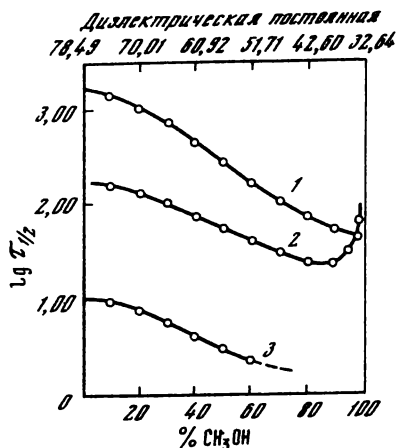


Рис. 5. Влияние диэлектрической постоянной на изменение наблюдаемых периодов полураспада натриевых солей циклических дитиокарбаматов в 0,05 М НСl при 25 °С  
1 — пирролидиндитиокарбамат; 2 — гексаметилендитиокарбамат; 3 — пиперидиндитиокарбамат

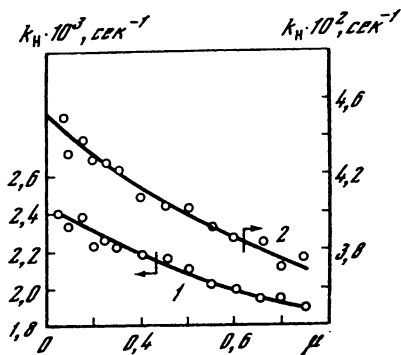


Рис. 6. Изменение наблюдаемых констант скорости распада ( $k_n$ ) дитиокарбамовых кислот в зависимости от ионной силы растворов ( $\mu$ ) при рН = 5,000 ± 0,005 и T = 25,0 ± 0,1 °С

Кислоты: 1 — диэтилдитиокарбамовая; 2 — изопропилдитиокарбамовая

эквивалент кислоты расходуется на протонизацию амина, т. е. образование иона аммония IV.

Такой подход позволил установить ряд закономерностей в скорости распада дитиокарбаматов и объяснить некоторые аномалии в их устойчивости. Методом ЯМР было показано, что на скорость распада большое влияние оказывает природа растворителя. Если в качестве растворителя вместо обычной воды использовать тяжелую воду  $\text{D}_2\text{O}$ , то скорость распада возрастает примерно вдвое [611, 612, 799]. Инверсия изотопного эффекта наблюдается только в случае изопропилдитиокарбамата натрия, для которого скорость разложения ниже в  $\text{D}_2\text{O}$ , чем в  $\text{H}_2\text{O}$  [611].

В то же время показано, что величина диэлектрической постоянной растворов оказывает значительное влияние на скорость распада моно-, ди- и циклических дитиокарбаматов (рис. 5). При ее умень-

шении в водно-метанольных растворах от 78 до 50 устойчивость кислотной формы молекул дитиокарбаматов, например циклических, уменьшается вследствие уменьшения способности растворителя влиять на отталкивающие силы между одинаковыми зарядами в молекуле реагента. В случае изопропилдитиокарбамовой кислоты наблюдается обратная картина [1090, 1587].

Отмечается влияние ионной силы раствора на предельную константу скорости  $k_{пр}$  [так называемый первичный солевой эффект при низких рН ( $\sim 1$ )] и наблюдаемую константу скорости  $k_n$  [вторичный солевой эффект при высоких рН ( $\sim 5$ )]. Причем вторичный солевой эффект оказывает большее влияние на изменение  $k_n$  (рис. 6), чем первичный на  $k_{пр}$  [608].

Скорость распада в большинстве случаев уменьшается с увеличением ионной силы раствора. Предполагается, что на скорость распада сильно влияет сольватация  $N^{6+} - C^{6+}$ -связи. Повышение ионной силы раствора приводит к понижению диэлектрической постоянной и значительной поляризации и сольватации молекул воды молекулами соли [610]. При этом на скорость распада оказывает влияние также поляризующая способность ионов солей, используемых в качестве инертных электролитов. Так, например, когда необходимая ионная сила раствора создается добавлением хлорида лития, то скорость распада дитиокарбаматов меньше, чем при использовании хлорида калия. Это связывают с большей поляризующей способностью ионов лития по сравнению с ионами калия [608].

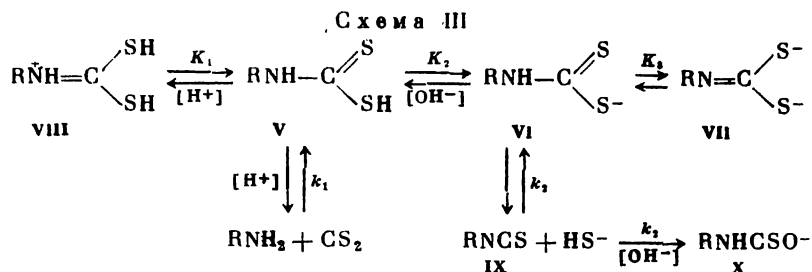
Способность к сольватации кислотной формы  $IIc$  и, следовательно, скорость распада изменяются также в зависимости от стерических свойств заместителей у атома азота, так как их размер и расположение в пространстве влияет на величину частичного положительного заряда молекулы, что отражается на скоростях распада моноалкил- и диалкилдитиокарбаматов. Эти реагенты можно расположить в следующий ряд в зависимости от устойчивости: монометил- > диметил- > ди-*n*-бутил- > ди-*n*-пропил- > диэтил- > диизопропилдитиокарбамат. Такая последовательность изменения устойчивости связана с дополнительными факторами, а именно со склонностью атома азота к достижению координационного числа четыре, которое обеспечивает минимальное напряжение в молекуле. Этот дополнительный фактор, по-видимому, сказывается также на последовательности устойчивости в ряду циклических дитиокарбаматов [1587]: пирролидин- > гексаметилен- > пиперидиндитиокарбамат.

В действительности положение еще более сложное и изменение скорости распада не ограничивается приведенными выше причинами. На примере производных морфолиндитиокарбамата показано, что индуктивный эффект заместителей в этих молекулах не оказывает значительного влияния на скорость распада [805].

Распад дитиокарбаматов первичных аминов и гидразинов протекает сложнее, чем распад дитиокарбаматов вторичных аминов. Так, моноалкилдитиокарбаматы [1020, 1556, 1583, 1631], гидразоний гидразиндитиокарбамат [127] и другие дитиокарбаматы первичных аминов распадаются также в щелочной среде [1552]. При этом в резуль-

gate распада за счет основного катализа [1089] могут образоваться сероводород, изотиоцианаты и элементарная сера [1020, 1060, 1583].

На основании систематических исследований предложен следующий механизм распада дитиокарбаматов первичных аминов (схема III) [1553—1555]:



Полный теоретический профиль скоростей распада моноалкилдитиокарбамидовой кислоты согласно схеме III приведен на рис. 7 [1554]. Реакция распада дитиокарбамидовой кислоты (форма V) на сероуглерод и амин во всей области кислотности идет одинаково и имеет псевдопервый порядок. Константы скорости  $k$  получены в зависимости от pH и функций кислотности Гаммета ( $H_0$ ). Их величины пропорциональны мольной доле формы V и уменьшаются с повышением кислотности растворов [1554, 1555]. В сильнокислых растворах недиссоциированная форма V находится в равновесии с протонированной формой VIII.

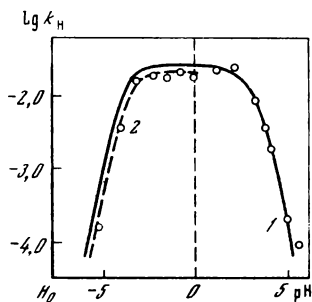
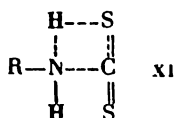


Рис. 7. Кривые скорости распада метилдитиокарбамидовой кислоты при 25 °С

1 — в слабокислой среде; 2 — в сильнокислой среде

На основании принципа микроскопической обратимости предполагается такой механизм распада, при котором перенос протона от атома серы молекулы IIb к атому азота молекулы IIa (см. схему I) происходит синхронно с разрывом связи N—C. В этом случае перенос протона облегчается при увеличении основности атома азота, т. е. по мере растяжения связи N—C на критическое расстояние в активированном комплексе. Перенос протона перед разрывом связи N—C очень затруднен, поскольку атом азота имеет полный положительный заряд ( $Q$ ), как было вычислено на основании резонанса [1069, 1356]. Поэтому разрыву связи N—C должно предшествовать

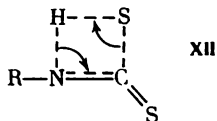
переходное состояние, при котором неспаренные электроны атома азота и л-электроны тиокарбонильной группы в активированном комплексе XI лежат в одной плоскости [1554].



Таким образом, распад формы I (но не VIII) осуществляется через активированный комплекс XI, а не через переходное состояние IIc (см. схему II) с внутримолекулярной водородной связью, как указывалось ранее [1090, 1587]. При этом стадией, определяющей скорость распада, является образование активированного комплекса XI.

В присутствии кислорода воздуха в 10%-ной серной кислоте конкурирующие реакции образования тиурамдисульфидов [983, 1089, 1288, 1631] и изотиоцианатов [1557, 1583] могут протекать лишь в незначительной степени [1554].

При распаде дитиокарбаматов первичных аминов в щелочной среде (см. схему III) предполагалось, что распадается сопряженное основание VII [1089]. Однако дальнейшие исследования кинетики процесса показали, что распаду подвергается анион VI, который находится в равновесии с сопряженным основанием VII. При распаде анионной формы VI образуется изотиоцианат IX и гидросульфид через переходное состояние



В дальнейшем изотиоцианат IX превращается в монотиокарбамат X.

Вычисленные из кинетических параметров величины энтропии активации  $\Delta S^*$  близки к нулю, что свидетельствует о мономолекулярном процессе распада. Одностадийный переход электронов в  $\sigma$ -связи C—S возможен только в случае циклической структуры активированного комплекса XII. Такая структура благоприятна для внутренних переходов, обеспечивающих ослабление связи и высокую скорость образования последующих форм по сравнению с предыдущими.

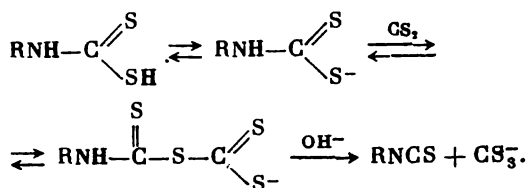
Ослаблению связей в молекуле VI способствуют в большей степени электроноакцепторные группы, чем электронодонорные. Расчеты показывают, что константы скорости распада  $k_1$  уменьшаются с возрастанием основности  $pK_N$  амина. Таким образом, дитиокарбаматы — производные первичных алифатических аминов — более устойчивы, чем ароматических [465, 1553, 1554].

Проведено исследование распада в щелочной среде метил-, этил-, пропил-, бензил- и фенилдитиокарбаматовых кислот при их концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}$  M и температуре 50—80 °C. При малых концентрациях реагентов  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  M константы скорости псевдопервого порядка не изменяются от pH 8 до  $H_- = 17$ . При значениях функции

щелочности Гаммета  $H > 17$  скорость распада уменьшается, что подтверждает принятый механизм распада. При начальных концентрациях реагентов выше  $10^6 M$  (в пределах  $10^4$

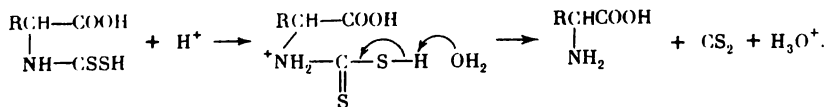
$10^3 M$ ) и низких концентрациях гидроксила наблюдаются отклонения от закономерностей реакций первого порядка и уменьшение скорости распада с увеличением концентрации. Влияние начальной концентрации реагентов на скорость распада объясняется и экспериментально подтверждается сдвигом равновесия реакции влево за счет ионов гидросульфида, образовавшихся в процессе реакции. При высоких концентрациях гидроксила и низких начальных концентрациях реагентов изотиоцианат IX легко гидролизуеться в монотиокарбамат X [1555].

В растворах с высокой концентрацией щелочи скорость распада возрастает при введении избытка сероуглерода. В этом случае образуются промежуточные аддукты, подобные тиурамдисульфидам, а затем уже изотиоцианат [1551]:



Еще более сложные продукты образуются при распаде в щелочной среде метил [(4-амино-2-метил-5-пиримидил)метил] дитиокарбамовой кислоты и ее аналогов [1552].

Дитиокарбаминокарбонные кислоты, как показали результаты полярографического и хроматографического анализа, уже при pH ниже 2,6 почти полностью распадаются, выделяя сероуглерод и соответствующую аминокислоту. Вероятно, в растворе быстро устанавливается подвижное равновесие между дитиокарбаминокарбонной и сопряженной ей кислотой, которая затем распадается. При этом одновременно с переходом протона от SH-группы к молекуле воды разрывается N—C-связь:



Определены константы скорости распада глицин-, аланин-, треонин-, глутамин- и триптофандитиокарбамовых кислот при  $20^\circ\text{C}$  и константы равновесия процесса распада [1657]. Чем больше значения констант равновесия, тем больше скорость разложения. Вследствие многочисленных особенностей распада дитиокарбаматов пролина и оксипролина сведения о механизме их распада не приводятся, а полученные данные, по-видимому, имеют предварительный характер [1659].

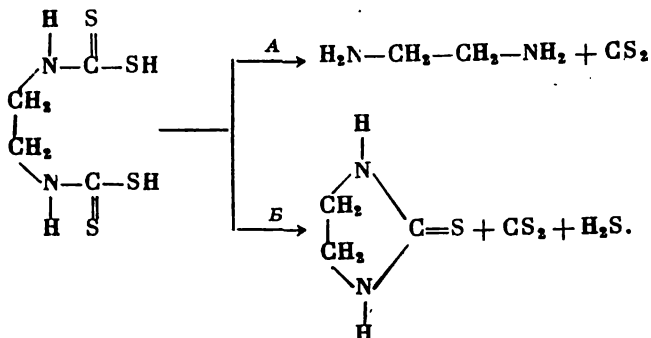
Отмечается, что дитиокарбамат иминодиуксусной кислоты менее устойчив, чем дитиокарбамат глицина [362, 471, 487, 1037]. Днам-

мониевая соль дитиокарбамата саркозина еще менее устойчива [89]. Дитиокарбаматы аминокспиртов распадаются, по-видимому, аналогично дитиокарбаминокарбонным кислотам [466].

Дитиокарбаматы диаминов содержат в молекулах по две дитиокарбонных группы и в растворах могут существовать анионная и две протонированные формы. Химизм распада этих реагентов имеет свои особенности и еще более сложен, чем в других случаях. Так, например, растворы динатрий этилен-бис-дитиокарбамата в дистиллированной воде со временем подвергаются основному гидролизу и окислению. При этом наблюдается изменение рН от начального значения 7,3 до 10,5 (концентрация реагента  $10^{-2}$  М, температура 28 °С). Газовый анализ, проведенный через несколько часов после приготовления растворов, показывает, что выделяется один объем сероуглерода и поглощается два объема кислорода. По-видимому, часть серы, которая выделяется в виде сероводорода в кислой среде, в щелочной среде окисляется атмосферным кислородом до сульфата [1201].

В кислой среде дитиокарбаматы диаминов могут распадаться двумя способами. Вероятные схемы распада этилен-бис-дитиокарбамовой кислоты следующие [761]:

Схема IV



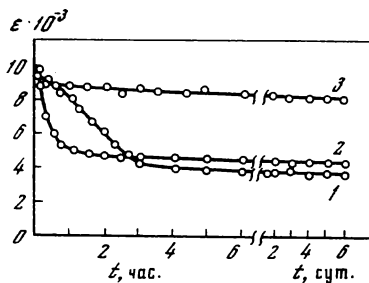
По схеме А распад протекает количественно в разбавленных растворах кислот при нагревании до  $\sim 100$  °С. Распад по схеме В происходит при низких температурах; объемы выделяющихся сероводорода и сероуглерода приблизительно равны, а в осадке обнаруживается этилентииомочевина. Механизм распада по схеме В изучен недостаточно [647, 1201].

Предполагается, что при распаде в слабокислой среде при температуре  $25 \pm 0,05$  °С и концентрации 0,5—1,0 ммоль динатрий этилен-бис-дитиокарбамат распадается через образование промежуточного продукта — монодитиокарбамата (производного β-аминоэтилдитиокарбамовой кислоты), который сам имеет две формы (М и НМ). На весь процесс распада расходуется четыре эквивалента кислоты [1288]. Скорости распада этилен- и гексаметилен-бис-дитиокарбаматов имеют одинаковый порядок [152].

Распад этилен-бис-дитиокарбаматов цинка, марганца, меди и их комплексов с полиэтилентииурамдисульфидом при рН 3,8—5,9 описывается также уравнением первого порядка. С увеличением рН ско-

рость распада уменьшается. В результате распада образуются этилентиаурраммоносульфид, этилентиаурмочевина и сера [257].

Как было уже отмечено выше, дитиокарбаматы в виде солей аминов и соответствующих кислот устойчивы в органических растворителях [86, 97, 105, 674, 906, 1188, 1537, 1538]. При взаимодействии этих веществ, растворенных в не смешивающихся с водой растворителях, с водными растворами минеральных кислот они также распадаются, но в тысячу раз медленнее, чем водные растворы щелочных солей дитиокарбаматов. Например, концентрация диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата в  $\text{CCl}_4$  практически не изменяется



**Рис. 8.** Разложение гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата и соответствующей кислоты в органических растворителях, насыщенных 2 M HCl

- 1 — раствор гексаметилендитиокарбамовой кислоты в  $\text{CCl}_4$ ;  
 2 — то же в  $\text{CHCl}_3$ ;  
 3 — гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат в  $\text{CHCl}_3$

после перемешивания в течение 10 мин. при  $20^\circ\text{C}$  с равными объемами водной фазы, подкисленной 0,1—4 M HCl, 10 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 1,5 N  $\text{HNO}_3$  [674]. Несколько более устойчив в аналогичных условиях гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат [97].

При перемешивании в течение 30 мин. хлороформного раствора 5-фенилпиразолин-1-дитиокарбамовой кислоты с равным объемом водной фазы, содержащей HCl или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ее концентрация изменяется незначительно. В присутствии  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  реагент распадается быстрее. При добавлении мочевины в водную фазу, содержащую  $\text{HNO}_3$ , 5-фенилпиразолин-1-дитиокарбамовая кислота в хлороформе устойчива до кислотности 3N  $\text{HNO}_3$ , а затем быстро распадается [86].

Изучение распада гексаметилендитиокарбамовой кислоты в растворах неполярных органических растворителей, таких как  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ , показало, что скорость распада увеличивается с увеличением полярности растворителя и уменьшением численного значения констант распределения, если водная фаза содержит 2M HCl (кривые 1 и 2, рис. 8). Первоначально распад идет быстро и по мере накопления в органической фазе амина замедляется, так как образуется соль амина, которая более устойчива, чем соответствующая кислота (кривая 3, рис. 8) [105]. Аналогичный процесс имеет место, по-видимому, и в других случаях [86].

В безводных органических растворителях, таких как хлороформ и ацетонитрил, при нагревании до кипения диэтилдитиокарбамат натрия частично переходит в диэтилдитиокарбамовую кислоту, которая, в свою очередь, превращается в диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат. В метиленхлориде диэтилдитиокарбамат натрия при кипяче-

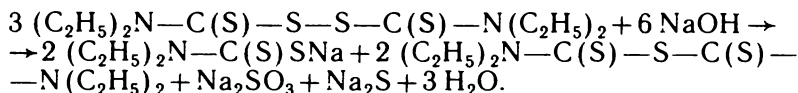


нии в течение 2,5 часа превращается в этиловый эфир диэтилдитиокарбамовой кислоты даже в присутствии ионов переходных металлов [1001].

Соли тяжелых металлов, например диэтил-, пиразолин-, дибензилдителиокарбаматы цинка, кадмия, свинца и других элементов в растворах  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$ , часто применяемые в качестве аналитических реагентов, устойчивы при хранении, а также в кислых и щелочных средах [70, 232, 274, 422, 575, 578, 677, 847, 859, 1484]. В этом случае в кислой среде при контакте с водной фазой, имеющей  $\text{pH} < 5$ , происходит вытеснение ионов металлов из их комплексов ионами водорода и образование соответствующих дителиокарбамовых кислот в органической фазе. Так, например, при встряхивании диэтилдитиокарбамата цинка в хлороформе с водными растворами при  $\text{pH} 1$  протонируется 50% реагента, а при  $\text{pH} 0$  — 95% [617, 1636—1638].

Тиурамдисульфиды в органических, не смешивающихся с водой, растворителях более устойчивы как в кислой, так и в щелочной средах. Тиурамдисульфиды, растворенные в органических растворителях, при действии минеральных кислот (кислотный гидролиз) разлагаются только при нагревании и то с малой скоростью [877, 1017, 1438, 1439]. При нагревании тиурамдисульфидов с водными растворами щелочей образуются дителиокарбамовые кислоты, сера и ряд других продуктов [907].

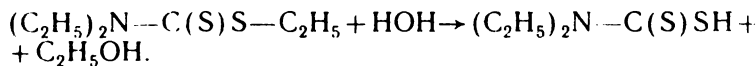
Тетраэтилтиурамдисульфид взаимодействует в бензольном растворе с гидроксидами щелочных металлов и аммония:



В присутствии элементарной серы тетраэтилтиурамдисульфид почти полностью переходит в диэтилдитиокарбамат, а тиураммоносульфид не образуется. При нагревании тетраэтилтиурамдисульфида в четыреххлористом углероде при температуре  $150^\circ\text{C}$  в запаянной ампуле в атмосфере азота он разлагается на сероуглерод и хлорпроизводные диэтилдитиокарбаматы [253].

Эфиры дителиокарбамовых кислот значительно более устойчивы к действию кислот и щелочей, чем карбоновые эфиры. Разрыв связей во фрагменте молекулы  $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}-\text{R}$  в  $\beta$ -цианэтиловом эфире не наблюдается даже при нагревании с концентрированным аммиаком или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [1571]. Показано, что у метилового эфира диэтилдитиокарбамовой кислоты, как и у других веществ этого класса, связь  $\text{S}-\text{CH}_3$  ковалентна [533]. Поскольку эта связь малополярна, заряд на атоме серы (связь  $\text{C}=\text{S}$ ) отсутствует [299]. Эфиры практически не протонируются. При этерификации электронная плотность на атоме азота не изменяется [1288].

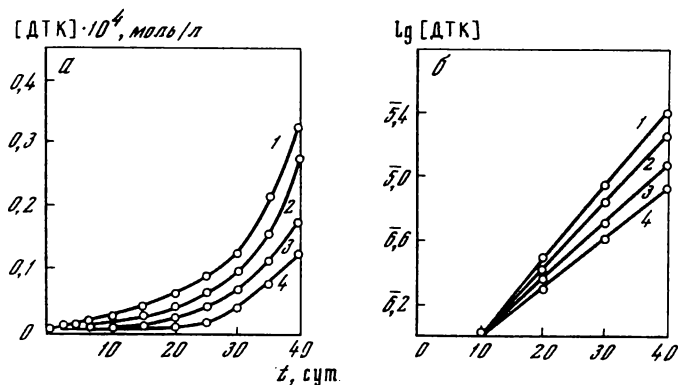
Реакция гидролиза этилового эфира диэтилдитиокарбамовой кислоты может быть представлена следующим образом:



Поскольку эфиры не смешиваются с водой, образующаяся дитиокарбамовая кислота в кислой среде будет находиться в фазе эфира, а в щелочной среде анионы этой кислоты будут переходить в водную фазу. Эти реакции рассматриваются, как односторонние реакции первого порядка.

Кинетические кривые образования дитиокарбамовых кислот или их анионов в кислых (11 М НСl) и щелочных (рН 11) водных растворах при температуре 20 °С из этиловых эфиров диэтил- и гексаметилендитиокарбамовых кислот приведены на рис. 9. С повышением температуры скорость образования кислот и их анионов в тех же условиях возрастает, однако их концентрации крайне низки (рис. 10). Эти сложные эфиры без доступа влаги сохраняются (без изменения) в течение трех месяцев, при более длительном хранении перед применением их следует перегнать [145].

Проведенные исследования кинетики распада дитиокарбаматов различного строения в водных и неводных растворах в присутствии кислот и щелочей свидетельствуют о сложных и многообразных механизмах протекающих процессов. Следует отметить некоторые закономерности общего характера, а именно, в неводных растворах все изученные реагенты более устойчивы, чем в водных. Это обстоятельство позволяет рекомендовать дитиокарбаматы для практического

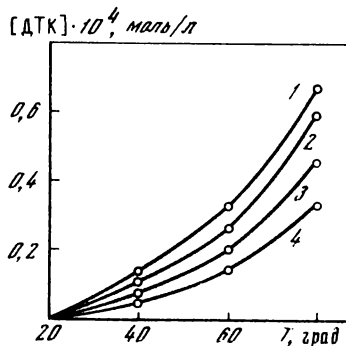


**Рис. 9.** Кинетические кривые образования дитиокарбаматов при гидролизе эфиров (а) и их полулогарифмические анаморфозы (б) при 20 °С

1 — рН=11 (ДЭДТК<sup>-</sup>); 2 — рН=11 (ГМДТК<sup>-</sup>);  
3 — 11 М НСl (ДЭДТКН); 4 — 11 М НСl (ГМДТКН)

**Рис. 10.** Кинетические кривые образования дитиокарбаматов при гидролизе эфиров в зависимости от температуры при постоянном времени контакта (30 мин.)

1 — рН=11 (ДЭДТК<sup>-</sup>); 2 — рН=11 (ГМДТК<sup>-</sup>);  
3 — 11 М НСl (ДЭДТКН); 4 — 11 М НСl (ГМДТКН)



использования в виде растворов в органических растворителях наряду с таким широко и давно известным реагентом, как дитиозон [86].

Следует отметить, что в водных растворах независимо от механизма распада его скорость наиболее высокая у дитиокарбаматов, полученных из азотсодержащих веществ с амфотерными свойствами — аминокислот, пептидов и др. Таким образом (по уменьшению скорости распада в зависимости от строения) реагенты можно расположить в следующей последовательности: дитиокарбаматы аминокислот > дитиокарбаматы диаминов > диалкил- > моноалкил- > > циклические дитиокарбаматы [113].

Теоретические расчеты показывают, что возможность использования для анализа реагентов в кислых водных растворах определяется склонностью данного металла образовывать прочное соединение с данным реагентом и скоростью его образования, а не скоростью распада реагента [111].

### КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИТИОКАРБАМАТОВ

Наиболее существенное влияние распад дитиокарбаматов оказывает на изучение равновесий в водных растворах и двухфазных экстракционных системах для установления количественных характеристик диссоциации реагентов, а также на изучение комплексообразования и химизма реакций. В связи с различной устойчивостью солей дитиокарбаматов в растворах определение равновесных концентраций лигандов при различных значениях рН затруднено.

Результаты определений констант диссоциации реагентов, полученных различными методами, значительно отличаются друг от друга даже для такого известного и широко используемого на практике реагента, как диэтилдитиокарбамат (табл. 5). Значительные расхождения в величинах констант диссоциации, полученных различными методами, наблюдаются и для других реагентов, например для морфолин-, пирролидин- и гексаметилендитиокарбаматов [608, 1175, 1587, 1663], поэтому необходимо остановиться на оценке применявшихся методов. В некоторых случаях предпринимались попытки исключить влияние распада охлаждением растворов до 0 °С [105, 674, 677, 989], однако эффективность этого приема не оценивалась.

Метод распределения реагента между водной и органической фазами при экстракции, во многих случаях успешно применявшийся для оценки констант кислотной диссоциации [232], для дитиокарбаматов оказался неэффективным. Например, распределительное отношение между органической и водной фазами определяют только при заданной концентрации ионов водорода, исключающей разложение реагентов. Для диэтил- и дибутилдитиокарбаматовых кислот в различных растворителях распределительное отношение отличается незначительно [318, 425, 482, 667, 670, 1523].

Наблюдается также несоответствие между константами кислотной диссоциации  $pK_a$  дитиокарбаматовых кислот, которые определены

Таблица 5

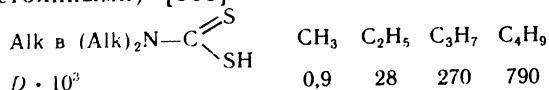
Значения  $pK_c$  диэтилдитиокарбамовой кислоты

Растворитель	$\mu$	$T, ^\circ C$	Метод	$pK_c$	Литература
60%-ный этанол	Не указана	$25 \pm 0,02$	Пл	5,54	[964]
Вода	То же	Не указана	Пл	7,0	[1457]
	То же	0	Не указан	3,35	[677]
	То же	Не указана	Не указан	4,04	[965]
	2,0	$19,0 \pm 0,02$	К, Пл, К,	3,95	[1663]
	Не указана	25	СФ и ПМ	3,36	[1288]
	0,010—0,015	20	СФ	6,0	[263]
Уксусная кислота, диоксан	Не указана	$21 \pm 0,1$	ПМ	5,4	[465]
	0,010—0,015	$25 \pm 0,1$	ПМ	3,37	[1064]
	—	30—35	ПМ и КМ	$pK_{SH} = 7,8$ $pK_{NH} = 8,0$	[1516] [1517]
Уксусный ангидрид	—	Не указана	ПМ	$pK_a^1 = 6,09$ $pK_a^2 = 12,02$	[279]

Примечание. Приняты следующие сокращения для методов измерения  $pK_c$ : Пл — полярографический, СФ — спектрофотометрический, ПМ — потенциометрический, КМ — кондуктометрический, К — кинетический.

другими независимыми методами, и экстракционными параметрами, такими как  $pH_{1/2}$  ( $pH$  50%-ной экстракции) [609].

Для диэтилдитиокарбамовой кислоты (в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в области  $pH$  от 5,9 до 8,0 коэффициент распределения между водой и четыреххлористым углеродом при  $20 \pm \pm 0,1$  °C сохраняет постоянное значение  $D = 1,0 \pm 0,1$ . Константа ионизации равна  $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$  с надежностью  $\alpha = 0,95$  [263]. Величины двухфазных констант ионизации в различных растворителях отличаются мало и равны  $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$  при 25 °C (в  $CHCl_3$ ) [1585] и  $1,6 \cdot 10^{-6}$  при 18—20 °C (в  $CCl_4$ ) [667]. Получены следующие коэффициенты распределения диалкилдитиокарбаматов в системе хлороформ—морская вода (при  $pH$  8,2—8,4 сохраняются постоянными) [585]:



Лучше коррелируют с величинами  $pK_c$  константы распределения, полученные методом насыщения (концентрация дитиокарбаматов близка к  $10^{-2}$  M) [86, 105]. Константы распределения дитиокарбамовых кислот между хлороформом и водой для реагентов, отличающихся заместителями при атоме азота в их молекулах, приведены в табл. 6.

Значительно отличаются между собой константы распределения гексаметилендитиокарбамовой кислоты. В системах  $CHCl_3 - H_2O$ ,  $C_6H_6 - H_2O$  и  $CCl_4 - H_2O$  их значения равны 1414, 317 и 51 соответственно [105]. Они изменяются примерно в той же последова-

Таблица 6

**Константы распределения дитиокарбамовых кислот в системе  
хлороформ—вода**

Дитиокарбамовая кислота	$K_D$	Литература
Диэтил-	2350	[1528]
	2360	[1636]
	240 (в $CCl_4$ )	[675, 1528]
Пирролидин-	1100	[1189]
5-Фенилпиразолин-	2818	[86]
3-Фенилпиразолин-	3715	[86]
3-Фенил-5-(фурил-2)-пиразолин-	4467	[86]
3,5-Дифенилпиразолин-	7413	[86]

тельности, что и растворимость реагента в тех же растворителях (см. табл. 3).

Ненадежность экстракционных характеристик и констант кислотной диссоциации дитиокарбамовых кислот объясняется аномалиями в их свойствах, связанных с распадом [609]. Для того чтобы избежать осложнений, связанных с разложением дитиокарбаматов, Хансен [1064] предложил использовать для определения  $pK_c$  метод потенциометрического титрования устойчивых карбоксиметильных производных дитиокарбаматов; при этом абсолютные значения констант кислотной диссоциации соответствующих дитиокарбамовых кислот остаются неизвестными, хотя предполагается, что полученные величины незначительно отличаются от них.

Для определения констант кислотной диссоциации часто используется потенциометрическое титрование водных растворов солей дитиокарбаматов разбавленными растворами сильных кислот [39, 465, 642, 965, 1088, 1515]. В этих случаях при добавлении первых порций титранта рН раствора изменяется во времени в сторону более высоких значений. Изменение рН со временем объясняют непрерывным потреблением протонов в процессе разложения дитиокарбамовой кислоты и в процессе ее последующей регенерации за счет кислотно-анионного равновесия. Так как равновесие в системе устанавливается медленно (иногда за 24 часа), экстраполировать измеренные величины к нулевому времени практически невозможно. Поэтому измерения рН проводят через каждые 30 сек., потому что даже в течение 3 мин. кривые титрования изменяют свой вид [465]. Полученные величины констант кислотной диссоциации носят, по-видимому, приближенный характер.

В некоторых случаях результаты потенциометрического титрования резко отличаются от результатов, полученных другими методами. Так, из анализа кривых титрования диэтилдитиокарбамата натрия хлорной кислотой авторы [1515 - 1517] предположили, что реагент представляет собой двухосновную кислоту с  $pK_1$  7,5 (SH-группа) и  $pK_2$  8,4 (NH-группа).

В дальнейшем было показано [79, 129а, 129б, 279], что в уксус-

ной кислоте и ее смесях с хлороформом наблюдается один скачок потенциала, отвечающий двум эквивалентам основания. Очевидно, что уксусная и дитиокарбамовая кислоты в этом случае нивелированы как основания и титруются хлорной кислотой совместно. Исключением является дибензилдитиокарбамат натрия, где наблюдается один скачок, отвечающий одному эквиваленту основания во всех случаях. По-видимому, ароматические заместители в молекуле реагента сильно уменьшают основность атома азота [279]. В подобных случаях величина скачка на кривых потенциометрического титрования практически не зависит от природы дитиокарбаматов и заместителей в их молекулах [79]. Для различных диалкил-, диарил- и циклических дитиокарбаматов величины констант кислотной диссоциации лежат в пределах  $pK = 6,4 \div 6,8$  [279].

Кондуктометрическим методом получены более достоверные величины констант кислотной диссоциации дитиокарбамидовой [926, 1510] и морфолиндитиокарбамовой кислот [807]. Измерения проводились при рН, при которых дитиокарбаматы еще не разлагаются. Установлено, что азидодитиокарбамовая кислота является кислотой средней силы и близкой по силе серной [989, 1510].

Измерения констант кислотной диссоциации дитиокарбамовых кислот были проведены также полярографическим методом с учетом кинетики распада в водных [1457, 1657, 1663] и водно-этанольных растворах [964, 1457].

Спектрофотометрический метод наиболее часто используют при определении констант диссоциации таких реагентов, как пирролидиндитиокарбамат натрия [837, 1175], когда удается результаты исследования спектров поглощения водных растворов экстраполировать к нулевому времени для исключения влияния разложения реагентов.

Изменение спектров поглощения при рН 1,55—11,0 показывает, что в этой области к аниону реагента присоединяется один протон:  $\text{ПДТК}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{НПДТК}$  ( $pK_2$ ). Константа диссоциации молекулярной формы определяется по уравнению:  $pK_2 = \text{pH} + \lg [(\epsilon_1 - \bar{\epsilon}) / (\bar{\epsilon} - \epsilon_2)]$ , где  $\bar{\epsilon}$ ,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — мольные коэффициенты погашения смеси, недиссоциированной и анионной форм соответственно при 250 нм.

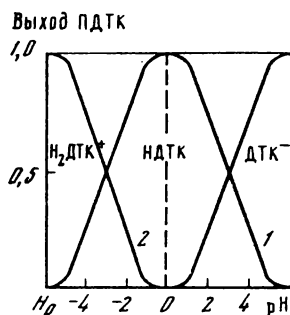
Изменение поглощения реагента в области кислотности функции Гаммета ( $H_0$ ) от  $-0,9$  до  $-6,2$  происходит за счет присоединения к молекулярной форме второго протона и образования протонированной формы:  $\text{НПДТК} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{ПДТК}^+$  ( $pK_1$ ). Значение константы диссоциации протонированной формы вычисляется согласно уравнению:  $pK_1 = H_0 + \lg [(\epsilon_3 - \bar{\epsilon}) / (\bar{\epsilon} - \epsilon_1)]$ , где  $\epsilon_3$  — мольный коэффициент погашения катионной (протонированной) формы реагента при 270 нм.

Для подтверждения правильности принятой схемы и уточнения характеристики спектров были проведены измерения поглощения анионной, катионной и нейтральной форм при 300—350 нм. Присоединение первого протона не приводит к существенному изменению спектров. Число полос остается таким же, но имеет место небольшой сдвиг максимумов светопоглощения. Присоединение следующего про-

тона приводит к исчезновению двух полос поглощения  $n \rightarrow \pi^*$  при 320  $\mu\text{м}$  ( $\text{C}=\text{S}$ -группа) и  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\text{S}-\text{C}=\text{S}$ -группа). Эти изменения в полосах поглощения объясняются на основании равновесий, имеющих место в кислых средах (см. схемы распада I и III).

Изучение распада пирролидиндитиокарбамата натрия в серной кислоте показывает, что катион  $\text{H}_2\text{ПДТК}^+$  более устойчив, чем анион  $\text{ПДТК}^-$ , и связь  $\text{C}-\text{N}$  слабее в  $\text{НПДТК}$ . Результаты, полученные при изучении растворимости, согласуются с принятой моделью диссоциации и константами, определенными спектрофотометрическим методом. Катионные и анионные формы реагента растворимы, а молекулярной форме соответствует минимальная растворимость в пределах

Рис. 11. Выход различных форм пирролидиндитиокарбамата в зависимости от кислотности



от pH 1,5 до  $H_0 = -1,5$  (см. рис. 1). Исходя из этого, можно записать:  $pK = p\text{H} \pm \lg(S/S_1 - 1)$ , где  $S_1$  — наименьшая растворимость молекулярной формы, а  $S$  — растворимость реагента при данной концентрации ионов водорода. Спектрофотометрическим методом для пирролидиндитиокарбамовой кислоты найдена величина  $pK_1 = -3,08 \pm \pm 0,10$ . Также несколько отличаются между собой и величины  $pK_2$  [1175].

Найденные величины констант диссоциации были использованы для расчета диаграммы существования различных форм пирролидиндитиокарбамата натрия в зависимости от кислотности (рис. 11). Это пока единственный случай определения константы диссоциации протонированной формы для дитиокарбаматов вторичных аминов. Такие методы пригодны и для других циклических дитиокарбаматов, устойчивость которых в кислой среде такая же, как и у пирролидиндитиокарбамата натрия.

В большинстве случаев экспериментально не удаётся установить образование протонированной формы, и ограничиваются определением только констант кислотной диссоциации  $K_2$ .

Приемлемые величины констант кислотной диссоциации получают кинетическим методом. Этот метод основан на измерении в зависимости от pH констант скорости распада, которые прямо связаны с отношением диссоциированных и недиссоциированных форм дитиокарбаматов в водных растворах, так как известно (см. схемы I и II), что фактически подвергаются распаду только недиссоциированные дитиокарбамовые кислоты [608, 610, 837, 1088, 1663, 1673].

Скорость распада дитиокарбамовых кислот имеет псевдопервый порядок:

$$v = \frac{k_{\text{пр}} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_c} [\text{ДТК}]_{\text{общ}} = k_n [\text{ДТК}]_{\text{общ}}, \quad (1)$$

здесь  $v$  — скорость распада;  $k_{\text{пр}}$  — предельная константа скорости;  $k_n$  — наблюдаемая константа скорости;  $[\text{H}^+]$  — концентрация ионов водорода;  $[\text{ДТК}]_{\text{общ}} = [\text{ДТК}^-] + [\text{ДТКН}]$  — общая концентрация дитиокарбамата;  $K_c$  — концентрационная константа кислотной диссоциации. Преобразуя уравнение (1), можно выразить константу кислотной диссоциации через константы скоростей распада и концентрации ионов водорода:

$$K_c = \frac{k_{\text{пр}} - k_n}{k_n} [\text{H}^+]. \quad (2)$$

Поскольку константы скорости адекватны периодам полураспада, уравнение (2) можно использовать в другом виде. Для этого заменяют  $k_n$  и  $k_{\text{пр}}$  на величины соответствующих периодов полураспада [1587].

Экспериментальная проверка показала, что величины констант кислотной диссоциации отличаются незначительно независимо от того, находились ли они графическим методом [612, 1088] или были вычислены по уравнению (2) с учетом и без учета коэффициентов активности (табл. 7). Вероятно, это связано с невозможностью точного определения значений рН [608].

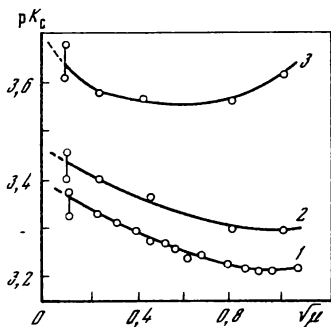


Рис. 12. Изменение  $pK_c$  в зависимости от ионной силы раствора ( $T = 25,0 \pm 0,1$  °C; необходимая ионная сила раствора создается KCl)

Кислоты:

- 1 — диэтилдитиокарбамовая;
- 2 — пропилдитиокарбамовая;
- 3 — бутилдитиокарбамовая

Хорошая сходимость констант, полученных тремя указанными выше методами, свидетельствует о возможности использования экстраполяции для их определения. Найдено, что на величину  $K_c$  влияют те же факторы, что и на скорость распада. Так, для всех изученных дитиокарбамовых кислот зависимость  $K_c$  от ионной силы раствора нелинейна (рис. 12).

Различия в величинах  $pK_c$  дитиокарбамовых кислот, содержащих различные заместители при атоме азота, объясняются также влиянием индуктивных эффектов на степень сольватации соответствующих кислот и анионов и факторами, влияющими на скорость распада, такими как расстояние между атомами серы и азота, величина



Таблица 7

Константы кислотной диссоциации ( $pK_2$ ) дитиокарбамовых кислот

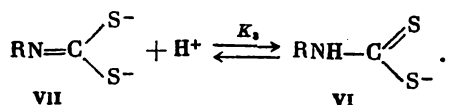
Дитиокарбамовая кислота	$\mu$	$T, ^\circ C$	Метод	$pK_2$	Литература
Диметил-	0,1	$25 \pm 0,02$	ПМ	3,32	[1064]
	0,010	$25 \pm 0,1$	СФ, К	3,21	[608]
	Не указана	Не указана	ПМ	3,66	[965]
	Не указана	25	ПМ	3,36	[1288]
Дипропил-	Не указана	25	ПМ	2,72	[1288]
	То же	Не указана	ПМ	4,79	[965]
	0,010	$25 \pm 0,1$	СФ, К	3,46	[608]
	0,1	$25 \pm 0,02$	ПМ	3,43	[1064]
Днизопропил-	Не указана	$21 \pm 0,1$	ПМ	$5,62 \pm 0,06$	[465]
	0,010	$25 \pm 0,1$	СФ, К	4,35	[608]
Дибутил-	0,010	$25 \pm 0,1$	СФ, К	3,69	[608]
	0,1	$25 \pm 0,02$	ПМ	3,43	[1064]
	Не указана	Не указана	ПМ	5,19	[965]
	Не указана	$21 \pm 0,1$	ПМ	$5,24 \pm 0,04$	[465]
Пирролидин-	0,010	$25 \pm 0,1$	СФ, К	3,30	[608]
	0,010	$25 \pm 0,1$	СФ, К	$3,27 \pm 0,05$	[1587]
	0,1	$25 \pm 0,1$	ПМ	3,29	[1064]
	0,1	$24 \pm 1$	ПМ	3,09	[1189]
	2	$19 \pm 0,02$	Пл, К	2,95	[1663]
	0,1	$25 \pm 1$	Пл	3,25	[1188]
	0,1	Не указана	СФ	2,99	[1175]
	0,1	»	СФ, Р	3,11	[1175]
Пиперидин-	0,010	$25 \pm 0,1$	СФ, К	$3,18 \pm 0,05$	[1587]
	0,010	$25 \pm 0,1$	СФ, К	3,21	[608]
	0,1	$25 \pm 0,02$	ПМ	3,39	[1054]
Гексаметилен-	0,010	$25 \pm 0,1$	СФ, К	$3,29 \pm 0,05$	[1587]
	0,010	$25 \pm 0,1$	СФ, К	3,27	[608]
	0,1	$20 \pm 1$	ПМ	4,30	[105]
Морфолин-	Не указано	25	КМ	5,19	[807]
	2	$19 \pm 0,02$	Пл, К	5,2	[1663]
5-Фенилпиразолин	1,0	20	МР	$5,81 \pm 0,07$	[86]
	1,0	20	ПМ	5,30	[112]
3-Фенилпиразолин	1,0	20	МР	$6,67 \pm 0,07$	[86]
	1,0	20	пм	5,53	[112]
3-Фенил-5-(фурил-2)-пиразолин-	1,0	20	МР	$7,62 \pm 0,06$	[86]
	1,0	20	ПМ	5,80	[112]
3,5-Дифенилпиразолин-	1,0	20	МР	$8,03 \pm 0,08$	[86]
	1,0	20	пм	5,90	[112]

Примечание. Приняты следующие сокращения для методов измерения  $pK_2$ : ПМ — потенциометрический, СФ — спектрофотометрический, К — кинетический, Пл — полярографический, КМ — кондуктометрический, Р — метод растворимости, МР — метод распределения.

молекулы реагента, различие в коэффициентах активности ДТК и НДТК.

В первом приближении кислотные свойства уменьшаются для диалкилдитиокарбамовых кислот в ряду диметил- > диэтил- > > дибутил- > динизопропилдитиокарбамовая кислота, а для дитиокарбамовых кислот циклических аминов в ряду пиперидин- > > гексаметилен- > пирролидиндитиокарбамовая кислота.

Дитиокарбаматы первичных аминов в кислых растворах образуют сравнительно устойчивые протонированные формы VIII, а в щелочных анионные формы сопряженных оснований VII; в водных растворах имеется равновесие четырех форм: V, VI, VII и VIII (см. схему III) [1553]. Для определения констант диссоциации применяют спектрофотометрический метод. Измеренные величины поглощения растворов экстраполируют к нулевому времени (время смешивания растворов), так как распад хотя и медленно, но все же имеет место. Исследование спектров поглощения показывает существование в щелочной среде равновесия:



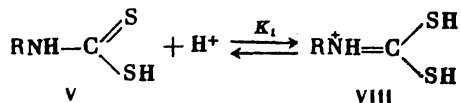
Существование формы VII подтверждается сопоставлением со спектрами поглощения дитиокарбаматов соответствующих вторичных аминов и выделением соединения синтетическим путем. Поэтому константу диссоциации  $K_3$  находили по формуле:

$$K_3 = (\epsilon_{\text{VI}} - \bar{\epsilon}) [\text{H}^+] / (\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{VII}}),$$

где  $\epsilon_{\text{VI}}$ ,  $\epsilon_{\text{VII}}$  — мольные коэффициенты погашения форм VI и VII, а  $\bar{\epsilon}$  — мольный коэффициент погашения их смеси при соответствующих длинах волн. Значения констант диссоциации  $K_3$  могут быть вычислены после замены концентрации ионов водорода  $[\text{H}^+]$  на кислотность Гаммета ( $H_-$ ) по наклону прямых графической зависимости между  $\bar{\epsilon}$  и  $(\epsilon_{\text{VI}} - \bar{\epsilon}) H_-$ . При этом значение величины  $\epsilon_{\text{VII}}$  не обязательно, так как она входит в уравнение графической зависимости

$$\bar{\epsilon} = (\epsilon_{\text{VI}} - \bar{\epsilon}) H_- / K_3 + \epsilon_{\text{VII}}. \quad (3)$$

В кислой среде при увеличении концентрации серной кислоты от 40 до 70% наблюдается уменьшение поглощения в длинноволновой области спектров и увеличение его в коротковолновой. Гипсохромный сдвиг к одному максимуму подтверждает образование сопряженной кислоты (форма VIII). Таким образом, в кислой среде имеет место равновесие:



После замены концентрации ионов водорода  $[\text{H}^+]$  на функцию кислотности Гаммета  $H_0$  константу диссоциации  $K_1$  находят по

наклону прямых графика, соответствующего уравнению:

$$\bar{\epsilon} = (\epsilon_V - \bar{\epsilon}) H_0 / K_1 + \epsilon_{VIII}, \quad (4)$$

где  $\epsilon_V$  и  $\epsilon_{VIII}$  — мольные коэффициенты погашения недиссоциированной и протонированной форм V и VIII, а  $\bar{\epsilon}$  — мольный коэффициент погашения их смеси.

Таким путем найдены константы  $K_1$  и  $K_3$  для метил-, этил-, бензил- и фенилдитиокарбамовых кислот (табл. 8). Величины констант

Таблица 8  
Константы диссоциации дитиокарбамидовых кислот

Дитиокарбамидовая кислота	$T^\circ, C (\mu)$	Метод	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	Литература
Метил-	25	ПМ	—	2,89	—	[1089]
	$25 \pm 0,1$	СФ, К	3,9	2,89	17,6	[1553]
	$25 \pm 0,1$	К	—3,75	2,89	—	[1554]
Этил-	25	ПМ	—	3,04	—	[1288]
	$25 \pm 0,1$	СФ, К	—4,1	3,05	17,6	[1553]
	$25 \pm 0,1$	К	—3,8	3,09	—	[1554]
	70	К	—	2,91	13,2	[1555, 1631]
Пропил-	25	ПМ	—	3,10	—	[1288]
	60	К	—	—	17,6	[1555, 1631]
Изопропил-	$19 \pm 0,02$ (2)	Пл, К	—	3,1	—	[1663]
	$21 \pm 0,1$	ПМ	—	2,79	—	[465]
Бутил-	$21 \pm 0,1$	ПМ	—	$2,75 \pm 0,05$	—	[465]
Гексил-	$21 \pm 0,1$	ПМ	—	$3,58 \pm 0,08$	—	[465]
Циклогексил-	$21 \pm 0,1$	ПМ	—	$2,54 \pm 0,02$	—	[465]
	$19 \pm 0,02$ (2)	Пл, К	—	2,95	—	[1663]
Фенил-	$25 \pm 0,1$	СФ, К	—	—	14,6	[1553]
	60	К	—	—	14,2	[1555, 1558]
Бензил-	$25 \pm 0,1$	СФ, К	—4,5	—	16,9; 17,1	[1553]
	$25 \pm 0,1$	К	—	2,26; 2,56	—	[1554]
	60	К	—	—	16,9	[1555]
	$21 \pm 0,1$	ПМ	—	$2,99 \pm 0,04$	—	[465]
Метил [(4-амино-2-метил-5-пиримидинил)-метил]-	$25 \pm 0,1$	СФ, К	—5,2	—	16,2; 16,4	[1553]
	$25 \pm 0,1$	К	—5,7	1,63; 1,73	—	[1554]

Примечание. Приняты следующие сокращения для методов измерения  $pK$ : ПМ — потенциометрический, СФ — спектрофотометрический, К — кинетический, Пл — полярографический.

уменьшаются с уменьшением электронодонорного характера заместителей у атома азота и коррелируются с  $\sigma$ -значениями Гаммета [1553].

Допускают, что влияние заместителей у атома азота одинаковым образом сказывается и на величинах  $pK_2$ . Предложено эмпирическое уравнение, связывающее эти величины с основностью аминов:  $pK_2 = 0,48 pK_N - 2,23$ . Величины  $pK_2$  растут с увеличением электронодонорного характера заместителей у атома азота. Константы диссоциации для этих производных были получены также кинетическим методом при изучении распада реагентов в кислой и щелочной средах [1554, 1555] (табл. 8). Эмпирическая зависимость между величинами констант диссоциации дитиокарбамовых кислот и основности соответствующих аминов  $pK_N$  представлена на рис. 13.

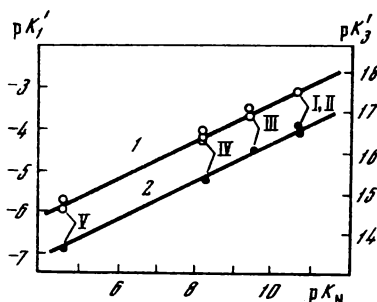


Рис. 13. Зависимость Бренстеда между  $pK'_1$  (1) и  $pK'_2$  (2) от основности аминов  $pK_N$

I — метиламин (10,67); II — этиламин (10,70); III — бензиламин (9,35); IV — пиримидинамин (8,24); V — фениламин (4,60)

Дитиокарбаматы аминокислот и родственных соединений чрезвычайно быстро распадаются в кислой среде. Поэтому не представляется возможным обнаружить протонированные формы в водных растворах при  $pH < 2$ . Эти реагенты используются, главным образом, в виде аммонийных солей, так как натриевые или калиевые соли выделить не удастся. Для определения констант кислотной диссоциации диаммониевые соли превращают в соли щелочных металлов, пропуская растворы через колонку, содержащую катионит в натриевой форме, а затем титруют потенциометрически (стеклянные электроды) растворами соляной кислоты [53, 133].

До сих пор не выяснено, присоединяется первый протон к карбоксильной или сульфгидрильной группе. Предполагается, что при титровании глициндитиокарбамата первый протон связывается с карбоксильной группой, а второй — с сульфгидрильной [53].

В других случаях спектрофотометрическим и потенциометрическим методами определяют только величины констант диссоциации, относящиеся к сульфгидрильной группе [471] (табл. 9).

Дитиокарбаматы аммиака и азиды в кислой среде достаточно устойчивы. Определение константы кислотной диссоциации  $pK_2$  дитиокарбамидовой и азидодитиокарбамидовой кислот проводили кондуктометрическим методом, измеряя электропроводность водных растворов натриевых или калиевых солей [926, 989, 1510] (табл. 10). Удовлетворительные результаты получены при потенциометрическом титровании свободной азидодитиокарбамидовой кислоты 0,1 M раствором гидроксида натрия. На кривой титрования имеется четкий

Таблица 9

## Константы диссоциации дитиокарбаминокарбоновых кислот

Дитиокарбаминокарбоновая кислота	$\mu$	$T, ^\circ\text{C}$	Метод	$pK_{SH}$	$pK_{COOH}$	Литература
Глицин-	0,1	30	ПМ	$3,12 \pm 0,23$	$3,84 \pm 0,19$	[53]
Саркозин-	0,1	20	СФ, ПМ	3,55	3,98	[133, 1687]
$\beta$ -Аланин-	1,1	$25 \pm 0,2$	ПМ	2,74	4,41	[1038]
	1,1	$25 \pm 10,2$	ПМ	2,69	4,42	[1447]
Иминоди-ацетат-	Не указана	Не указана	СФ	$4,38 \pm 0,04$	Не определяли	[471]
	То же	То же	ПМ	$4,51 \pm 0,07$	Не определяли	[471]

Примечание. Приняты следующие сокращения для методов измерения  $pK$ : ПМ — потенциометрический, СФ — спектрофотометрический.

скачок при рН 3,5—9,5 [1510]. Протонированные формы этих реагентов не обнаружены.

Гидразиндитиокарбамат гидразония быстро распадается в кислой среде. Спектрофотометрическим методом протонированные формы не обнаружены. При рН 6—9 имеются два максимума светопоглощения при 255—280 нм. Третий максимум появляется в щелочной среде при рН 10—12. При этом интенсивность максимумов в коротковолновой области уменьшается. Максимум светопоглощения в области 330 нм при рН > 12 уменьшается. При рН < 5 светопоглощение в коротковолновой области падает. Наблюдаются две изобестических точки при 305 и 420 нм. Эти изменения спектров в зависимости от рН соответствуют равновесиям между недиссоциированной формой, анионом и его сопряженным основанием в слабокислых и щелочных растворах подобно дитиокарбаматам первичных аминов (см. формы V—VII на схеме III) [127]. Полученные величины констант диссоциации  $pK_2$  и  $pK_3$  приведены в табл. 10.

Таблица 10

## Константы диссоциации дитиокарбамидовой, азидодитиокарбоновой и дитиокарбазиновой кислот

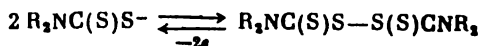
Кислоты	$T, ^\circ\text{C}$ ( $\mu$ )	Метод	$pK_2$ ( $pK_3$ )	Литература
Дитиокарбамидовая	0	КМ	2,87	[989]
	0—4	КМ	2,40	[926]
Азидодитиокарбоновая	25	КМ	1,62	[989]
	$25 \pm 0,01$	КМ, ПМ	1,67	[1510]
Дитиокарбазиновая	20 (0,5)	СФ, К	3,87 (8,9)	[127]

Примечание. Приняты следующие сокращения для методов измерения  $pK$ : КМ — кондуктометрический, ПМ — потенциометрический, СФ — спектрофотометрический, К — кинетический.

Кисотно-основные равновесия в водных растворах дитиокарбаматов диаминов исследовались потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. В кислой среде образуется ряд промежуточных форм (см. схему IV). Потенциометрическим методом получены достаточно надежные величины констант кислотной диссоциации первой ( $pK_1$ ) и второй ( $pK_2$ ) сульфгидрильных групп для этилен- ( $pK_1=2,30$ ,  $pK_2=3,60$  [1288]) и гексаметилен-бис-дитиокарбамовых кислот ( $pK_1=2,58$ ,  $pK_2=3,52$  [152]).

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИТИОКАРБАМАТОВ

Тиольная группа в молекулах дитиокарбаматов обуславливает их восстановительные свойства. При восстановлении реагенты окисляются, образуя нейтральные молекулы тиурамдисульфидов. Тиурамдисульфиды при восстановлении снова превращаются в дитиокарбаматы. Система



характеризуется определенной величиной нормального редокс-потенциала. Равновесие в этой обратимой системе, вероятно, сильно смещено вправо, так как восстановление, например, диморфолинтиурамдисульфида до соответствующего дитиокарбамата в растворах ацетона при помощи KJ и SnCl<sub>2</sub> протекает медленно [1310].

Азидотиурамдисульфид восстанавливается KJ в азидодитиокарбамат калия несколько быстрее [717].

Восстановление тетраэтилтиурамдисульфида в диэтилдитиокарбамат тиосульфатом практически не происходит, в то время как обратная реакция окисления диэтилдитиокарбамата натрия или аммония тетратрионатом идет быстро и количественно [1460]. Соли дитиокарбаматов, легко окисляются при взаимодействии даже со слабыми окислителями или при наложении внешнего электрического поля.

Окисление тиольной группы в дитиокарбаматах может происходить в результате взаимодействия реагентов с различными окислителями: иодом [710, 781, 804, 876, 908, 968, 1436, 1631, 1666], бромом [900], хлором [1571, 1656], феррицианидом калия [1440], перекисью водорода [700, 701], нитритом [77], тетратрионатом [346], персульфатом [1129], солями церия(IV) [129a], галогенцианидами [700, 701], кислородом воздуха [1188], озоном [1704] и свободными радикалами [266]. Диалкилдитиокарбаматы окисляются в ацетонитриле иодом, выделившимся при разложении JBr или JCl<sub>3</sub> [1598]. В нейтральных водных растворах диэтилдитиокарбамат натрия окисляется генерированным иодом [360].

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование иода с тиурамдисульфидами R<sub>2</sub>NC(S)SS(S)CNR<sub>2</sub> (R — этил, метил) в растворах CCl<sub>4</sub> при 20 °C. Установлено, что образуются комплексы состава 1 : 1 [959] с переносом заряда [960].

При окислении дитиокарбаматов газообразным хлором в смеси с воздухом в присутствии цианида калия образуются тиураммоносульфиды [1147].

Водные растворы диэтилдитиокарбамата натрия окисляются на вращающемся платиновом микроаноде [502, 505, 509, 1679]. На вольтамперной кривой имеются две горизонтальные площадки: первая площадка появляется при наложении внешней э. д. с., равной  $+0,4 В$ , а вторая — при э. д. с.  $= +0,8 В$  (н. к. э.). Между концентрацией диэтилдитиокарбамата и величиной диффузного тока сохраняется пропорциональность. (Диметилдитиокарбамат натрия обладает аналогичными электрохимическими свойствами [515].) Микрокулонометрическое определение числа электронов, участвующих в электродной реакции, показывает [508], что на первой стадии окисления диэтилдитиокарбамата натрия участвует один электрон, т. е. происходит образование соответствующего дисульфида. Так как высота волны для первой и второй стадии окисления одинаковы, предполагается, что окисление реагента и на второй стадии идет также с участием одного электрона.

Диэтилдитиокарбамат натрия окисляется также на ртутном каплящем электроде, причем анодный ток на фоне  $0,1 М$  раствора нитрата калия появляется при  $-0,6 В$  (н. к. э.). При нулевом значении потенциала на вольтамперной кривой наблюдается максимум, не подавляемый желатином. При напряжении  $+0,1 В$  происходит резкое снижение тока, которое можно объяснить образованием на поверхности ртути малорастворимой в воде пленки дитиокарбамата ртути [508, 1109].

Сартори и Колцолари [1457], изучая полярографическое поведение диэтилдитиокарбамата натрия при рН 7—12, обратили внимание на наличие аномально малой анодной волны; при концентрации реагента  $2 \cdot 10^{-3} М$  соблюдается пропорциональность между высотой анодной волны и концентрацией реагента [803].

Анодные волны наблюдались также при полярографическом исследовании многочисленных дитиокарбаматов аминокислот моно- и диаминов [803, 964, 984—987, 1109, 1363, 1365, 1540, 1660, 1663, 1674]. Относительно механизма их возникновения нет единого мнения [413]. В одних случаях их появление связывается с окислением дитиокарбаматов до тиурамдисульфидов и с последующим взаимодействием тиурамдисульфидов со ртутью [55]; в других — с образованием соединений анионов реагентов с ионами ртути [1540].

Диалкилдитиокарбаматы обычно дают одну контролируемую диффузией анодную волну и адсорбционную предволну [986, 1540, 1674]. При концентрациях реагентов  $\sim 2 \cdot 10^{-4} М$  предельный ток имеет нелинейную зависимость от концентрации. Наблюдается осциляция тока в области от  $-0,4$  до  $+0,2 В$  (н. к. э.). Эти отклонения иногда связывают с неустойчивостью адсорбционного слоя на поверхности ртути. Поскольку при рН  $> 6$   $pK_c < 4$  [1663, 1673] (см. табл. 7), равновесие сдвинуто вправо, и потенциалы полуволн не зависят от рН.

Непропорциональное возрастание предельного тока с увеличением

концентрации реагентов и его нерегулярное изменение (нестабильность тока) устраняются добавлением поверхностно-активных веществ (желатин) или использованием этанольных и других неводных растворов [733].

Моноалкилдитиокарбаматы в водных растворах дают две анодные полярографические волны. Анодная волна  $i_1$  появляется при более положительных потенциалах. Волна  $i_2$  при возрастании pH сдвигается в область более отрицательных потенциалов. При  $pH > 8$  обе волны сливаются в одну [985]. Сдвиг потенциалов полуволн указывает на низкие величины  $pK_2$  [1552—1556, 1631, 1663]. Потенциалы полуволн  $i_1$  не зависят от кислотности при  $pH > 4$ . Сдвиг потенциалов  $i_2$  указывает, что величины  $pK_3$  больше 12. Подобным образом ведут себя в водных растворах и соли дитиокарбаматов аминокислот [1659, 1660].

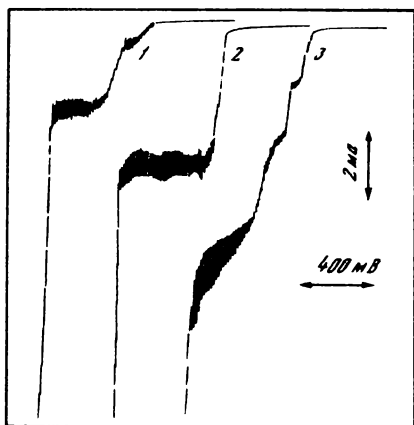


Рис. 14. Сравнение высоты анодных волн на полярограммах моно- и диалкилдитиокарбаматов натрия и динатрий этилен-бис-дитиокарбамата (60%-ный этанол, 0,1 M NaOH, концентрация реагентов  $8 \cdot 10^{-4}$  M)

- 1 — натрий диэтилдитиокарбамат.
- 2 — натрий *n*-бутилдитиокарбамат.
- 3 — динатрий этилен-бис-дитиокарбамат

Полярографическое поведение дитиокарбаматов диаминов, содержащих две одинаковые электроактивные группы  $—C(S)S$ , более сложно, так как эти группы ведут себя, как отдельные независимые реакционные центры, и реагируют практически одновременно с поверхностью электродов.

На характере классических полярограмм этилен-бис-дитиокарбамата в большей степени сказываются адсорбционные процессы на поверхности ртути, чем в случае моноалкил- и диалкилдитиокарбаматов [987].

Сравнение высот волн при концентрациях реагентов  $7,4 \cdot 10^{-4}$  M показывает, что в ряду диэтил-, *n*-бутил-, этилен-бис-дитиокарбамат отношение общих высот волн равно 1,0 : 1,84 : 3,55. Таким образом, высота волны у этилен-бис-дитиокарбамата больше, чем у моно- и диалкилдитиокарбаматов (рис. 14). На полярограммах динатрий этилен-бис-дитиокарбамата наблюдается адсорбционная предволна при концентрациях реагента  $< 5 \cdot 10^{-5}$  M, которая при больших концентрациях реагента сопровождается сложной (составной) катодно-анодной волной, достигающей предельной высоты при концентрации  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M, и двумя анодными волнами при концентрации



реагента  $> 3 \cdot 10^{-4} M$ . В щелочных растворах первая и третья волны перекрываются, образуя одну волну, ограниченную концентрацией  $8 \cdot 10^{-4} M$  [699]. При концентрации  $5 \cdot 10^{-4} M$  первая и вторая волны определяются адсорбцией, в то время как общий предельный ток при  $+0,2 V$  (рН 6,8) определяется диффузией. Добавление этанола и диметилформамида улучшает форму волны, понижая адсорбционные явления. Диметилсульфоксид и ацетонитрил, так же как и поверхностно-активные вещества, такие как желатин и декстрин, не оказывают заметного влияния на форму волны [697, 699, 987].

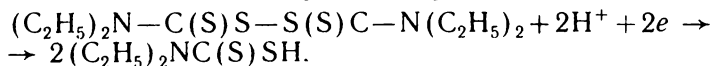
Окислительно-восстановительные реакции диэтилдитиокарбамата и этилендиаминадитиокарбамата детально изучались методами осциллополярграфии, циклической вольтамперометрии на стационарном ртутном электроде и др. Эти исследования в значительной мере подтверждают обратимый характер электродных процессов, осложненных адсорбцией [698, 699, 984].

Полярграфическое поведение диалкилдитиокарбаматов в неводных средах (ацетон) качественно схоже с их поведением в водных растворах. Классические полярограммы имеют одну волну при  $-1,7 V$ , соответствующую восстановлению ионов натрия, и три волны, соответствующие анодным волнам дитиокарбаматов. При этом вторая и третья волны налагаются друг на друга и имеют близкие анодные потенциалы. Волны в области  $-0,5 V$  пригодны для аналитического использования.

Исследование электрокапиллярных кривых показало наличие адсорбционных явлений, однако предельный ток всего электродного процесса контролируется диффузией. Логарифмический анализ кривых постоянного тока и данные переменного-токовой полярграфии показывают, что в электродной реакции участвует один электрон.

Обращает на себя внимание тот факт, что значения потенциалов полуволн в ацетоне практически не зависят от природы алкильных заместителей в молекулах реагентов. Подобное явление наблюдалось и в случае арилзамещенных пирозолиндитиокарбаматов [79, 132].

Изучено полярграфическое поведение тетраэтилтиурамдисульфида в водно-этанольных растворах. При рН 11,0 на ртутном каплющем электроде в интервале  $0,2-0,7 V$  относительно насыщенного каломельного электрода тетраэтилтиурамдисульфид восстанавливается до диэтилдитиокарбамата [60, 964, 1320]:



На полярограммах наблюдается две волны восстановления. Вторая волна не изменяется по высоте с изменением концентрации тиурамдисульфида. Ее появление объясняется адсорбцией тиурамдисульфида и продуктов восстановления на поверхности ртути. Предполагается образование соединения, в котором атом ртути связан с двумя атомами серы [1217].

Сложный характер обратимых редокс-процессов в водных и неводных средах затрудняет определение нормальных потенциалов.

Для определения нормальных окислительно-восстановительных потенциалов дитиокарбаматов применяли следующие методы: полярографический [964], потенциометрический (основанный на измерении окислительно-восстановительных потенциалов системы, образующейся при смешении восстановленной и окисленной форм реагента) и метод потенциометрического титрования дитиокарбаматов иодом [112]. Поскольку величины нормальных окислительно-восстановительных потенциалов дитиокарбаматов зависят от многих факторов [964], то обычно ограничиваются определением формальных потенциалов при выбранных экспериментальных условиях.

Таблица 11  
**Формальные окислительно-восстановительные потенциалы  
 в системе дитиокарбамат—тиурамдисульфид**

Дитиокарбамат	Условия	$E'_0, В$	Литература
Гидразин-	0,001 <i>M</i> раствор реагента, титруют 0,01 <i>N</i> раствором $J_2$	—0,113	[127]
Гексаметилен-	pH 7,2; боратный буферный раствор	0,06	[112]
5-Фенилпиразолин-	То же	0,14	[112]
3-Фенилпиразолин-	>	0,12	[112]
3,5-Дифенилпиразолин-	>	0,27	[112]
Диэтил-	0,1 <i>M</i> LiCl; pH 7; 60%-ный этанол	—0,33*	[964]
	Вода—ацетон (для водных растворов экстраполяция)	0,175	[306]
	Не указаны	0,08	[462]
Диметил-	>	0,07	[462]
Дипропил-	>	0,14	[462]
Дизопропил-	>	0,15	[462]
Бутил-	>	0,14	[462]
Пиперидин-	>	0,12	[462]
Дициклогексил-	>	0,30	[462]
Дибензил-	>	0,24	[462]

Примечание. Измерения  $E'_0$  проведены потенциометрическим методом. \* Значение  $E'_0$  получено полярографическим методом.

При титровании иодом опыты проводят в присутствии буферных растворов при постоянных значениях pH для предотвращения гидролиза солей дитиокарбаматов. В качестве стандартного вещества принимают малорастворимый в воде дисульфид. Активности заменяют концентрациями, поскольку титруются сравнительно разбавленные  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  *M* растворы реагентов. Искомые потенциалы находят по формуле:

$$E'_0 = E + E_k + 0,05914 \lg c_{\text{ДТК}^-},$$

где  $E$  — потенциал инертного электрода относительно каломельного электрода сравнения,  $E_k$  — потенциал насыщенного каломельного полуэлемента по водородному электроду,  $E'_0$  — формальный окислительно-восстановительный потенциал процесса окисления реагента в тиурамдисульфид по водородному электроду,  $c$  — концентрация неокисленного дитиокарбамата, определяемая как разность между его первоначальной концентрацией и молярностью прибавленного раствора вода с учетом разбавления исходного раствора титрующим [112, 127].

При потенциометрическом титровании (с индикаторным гладким платиновым электродом) дитиокарбаматов окислителями на начальных участках кривых титрования зачастую наблюдается обратный ход изменения потенциала за счет протекания побочных процессов, искажающих значение потенциалов, но не сказывающихся на положении точки эквивалентности. Поэтому для расчетов используются неискаженные участки кривых титрования. Величины формальных окислительно-восстановительных потенциалов некоторых дитиокарбаматов приведены в табл. 11. Следует отметить, что величины потенциалов в сильной степени зависят от природы заместителей у атома азота.

Для моноалкилдитиокарбаматов при удлинении радикала на одну  $\text{CH}_2$ -группу положительное значение потенциала возрастает на 0,043 В, а в диалкилдитиокарбаматах — на 0,031 В [462]. В дитиокарбаматах циклических аминов такая зависимость отсутствует. В общем случае накопление заместителей приводит к уменьшению восстановительной способности дитиокарбаматов. Например, 3-фенилпиразолиндитиокарбамат имеет потенциал +0,125 В, а 3,5-дифенилпиразолиндитиокарбамат +0,27 В [112].

Величины формальных редокс-потенциалов ( $E'_0$ ) изменяются в зависимости от pH и состава среды [112]. Так, в системе гексаметилаурамдисульфид—гексаметилендитиокарбамат при pH 3 на фоне 0,1 N  $\text{KNO}_3$   $E'_0 = -0,07$  В, а в ацетатном буферном растворе при pH 5 и в присутствии 0,1 M HCl или  $\text{HNO}_3$  он соответственно равен  $-0,02$  и 0,06 В [501]. Накопление результатов в этой области безусловно необходимо и желательно, так как тогда откроется возможность предсказывать направление редокс-процессов в реакциях с ионами металлов.

## СТРОЕНИЕ РЕАГЕНТОВ

Электронные спектры дитиокарбаматов в сопоставимых условиях имеют одинаковое число полос поглощения, отличающихся интенсивностью [404, 441, 481, 687, 863, 1064, 1067—1069, 1133, 1493, 1658], поскольку все они содержат карбодитиовую группу, связанную с атомом азота.

Полоса низкой интенсивности ( $\lg \epsilon \approx 2,0$ ) наблюдается в длинноволновой области спектра при 330—360 нм. Ее появление обусловлено переходом одного из двух неподеленных электронов, локализованных на атоме серы тиокарбонильной группы, в возбужденное

состояние на антисвязывающую (незаполненную)  $\pi$ -орбиталь. Такой переход в соответствии с теорией определяется, как  $n \rightarrow \pi^*$ -переход [1067, 1068, 1133, 1493].

При увеличении полярности растворителя происходит гипсохромный сдвиг на 4—10 нм. В концентрированной серной кислоте полоса исчезает [1064]. Смещение полосы и изменение энергии перехода, вероятно, обусловлено сольватацией и образованием водородной связи между молекулами реагента и растворителя за счет несвязанных электронов тиокарбонильной группы реагента [1493]. Полоса низкой интенсивности в растворах дитиокарбамовых кислот и их щелочных солей с течением времени исчезает, а в аминных солях дитиокарбаматов сохраняется. Например, интенсивность поглощения гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата в хлороформе при 350 нм не изменяется и через 40 час. [105]. Полоса поглощения при 325—335 нм в водных растворах дитиокарбаматов аминокислот [1658] и гидразин гидразиндитиокарбамата появляется при рН 10—12. Ее интенсивность изменяется с ростом рН [127]. Появление этой полосы для фенилгидразиндитиокарбамовой кислоты связывают с образованием устойчивой таутомерной формы  $C_6H_5-NH-N=C < \begin{matrix} SH \\ \text{---} \\ SH \end{matrix}$  [1306]. Для дитиокарбамидовой кислоты существование устойчивой таутомерной формы экспериментально не доказано [925].

Длинноволновая полоса низкой интенсивности у эфиров дитиокарбаматов по сравнению со щелочными и аминными солями сдвинута в коротковолновую область на 20—30 нм [123, 262, 404, 441, 1064]. В тиурамдисульфидах эта полоса не проявляется, по-видимому, вследствие перекрытия ее соседней коротковолновой полосой высокой интенсивности [1493]. Она практически не наблюдается у арилзамещенных пиразолиндитиокарбаматов. Тетраалкилтиурамдисульфиды в  $CCl_4$  с иодом при комнатной температуре образуют сравнительно устойчивые комплексы состава 1 : 1 с переносом заряда, которые поглощают при 354—356 нм [959].

Полоса высокой интенсивности ( $lg \epsilon \gg 4$ ) в коротковолновой области при 260—300 нм в меньшей степени зависит от полярности растворителя, и наблюдаемое смещение ее в коротковолновую область с увеличением полярности растворителя незначительно. Эту полосу обычно относят к  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходам в группе  $N=C=S$ , характерным только для дитиокарбаматов [404, 481, 805, 1064, 1493, 1658]. С увеличением кислотности раствора гипсохромный сдвиг возрастает, и в концентрированных кислотах полоса исчезает [1064, 1175]. В арилзамещенных пиразолиндитиокарбаматах рассматриваемая полоса находится в длинноволновой области при 340—350 нм и перекрывает полосу, обусловленную  $n \rightarrow \pi^*$ -переходами [269]. В 1—3-сопряженных системах эту полосу относят к полосам «внутримолекулярного переноса заряда» [129].

Вторая полоса высокой интенсивности ( $lg \epsilon \gg 4$ ) в коротковолновой области при 240—260 нм почти не зависит от полярности растворителя. Незначительное смещение в длинноволновую область (красное смещение) этой полосы с увеличением полярности раство-

Таблица 12

Электронные спектры дитиолдитиокарбаматов  $(C_2H_5)_2N-C(S)S-X$ 

X	Растворитель	$\lambda_{max}$ , нм	$lg \epsilon$	Литература
Na	Вода	257	4,17	[1064, 1332, 1333, 1658]
		282	4,17	
		349,6	1,74	
	Этанол	258	4,14	[1064, 1133, 1332]
		290	4,19	
		359	1,79	
	Ацетонитрил	260	4,16	[687, 1332]
		287	4,10	
		355	1,78	
H	Гексан	232,5	4,10	[1332]
		283	—	
		349,6	1,70	
	Вода	257	4,10	[263, 1333]
		288	4,11	
		350	1,75	
$[(C_2H_5)_2NH_2]^+$	Вода	257	4,02	[1493]
		281	4,01	
		348	1,84	
	Этанол	255	4,10	[1493]
		288	4,00	
		357	1,81	
Дихлорэтан	259,3	3,25	[695]	
	289,5	3,18		
$(C_2H_5)_2NC(S)S$	Этанол	220	4,10	[1493]
		252	3,91	
		276	3,87	
	Гексан	225	4,20	[1332, 1493]
		250	4,16	
		278	4,03	
CH <sub>3</sub>	Этанол	248	3,95	[687, 1133]
		275	4,06	
		330	1,08	

рителя наблюдается у эфиров дитиокарбаматов. Она сохраняется и в кислой среде [1175]. Эту полосу относят к  $n \rightarrow \pi^*$ -переходам электронов со связывающей орбитали основного состояния на орбиталь с более высокой энергией в группе  $S-C=S$  [481, 1064, 1175].

Еще одна полоса высокой интенсивности ( $lg \epsilon \gg 4$ ) наблюдается в коротковолновой области при 220—230 нм. Ее относят к  $n \rightarrow p$ -переходам и связывают со свойствами исходного азотсодержащего соединения [1492]. Она вырождена в спектрах натриевых солей и четко проявляется в спектрах эфиров и тиурамдисульфидов. В случае тиурамдисульфидов эту полосу можно отнести также к  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходам в  $S-S$ -группе [404, 1492, 1493]. Такие полосы поглощения наблюдаются и у реагентов, содержащих в молекуле две дитиокарбонные группы [1041].

Положение коротковолновых полос поглощения при переходе

от ионизированной к молекулярной и другим формам одного и того же реагента (например диэтилдитиокарбамата) изменяется незначительно (табл. 12).

Малое изменение положения полос поглощения анионных форм реагентов по сравнению с молекулярными формами отмечается для замещенных морфолиндитиокарбаматов [805], диалкилдитиокарбаматов [1064], пирролидин-, пиперидин- и гексаметилендитиокарбаматов [105, 270, 1587].

Предполагается, что наблюдаемое сходство между электронными спектрами дитиокарбазиновых кислот и их анионов связано с тем, что дитиокарбазиновые кислоты существуют преимущественно в виде цвиттер-ионов  $R_2N^+H-NHC(S)S^-$  [603, 620]. Дитиокарбамидовая кислота [924] и дитиокарбаматы первичных аминов, по-видимому, в меньшей степени склонны к образованию биполярных структур [620].

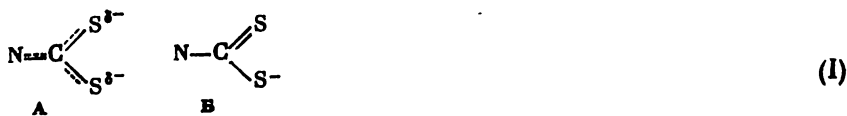
Интенсивность поглощения моноалкилдитиокарбаматов по сравнению с диалкилдитиокарбаматами несколько меньше, а сдвиги коротковолновых полос поглощения при переходах от молекулярных форм к ионизированным формам больше (см. схему III) [1553—1557].

Электронодонорные заместители у атома азота в молекулах диалкилдитиокарбаматов вызывают незначительный батохромный сдвиг всех полос в следующем ряду алкильных заместителей: метил > этил > *n*-бутил > изобутил [1064].

Значительный батохромный сдвиг всех полос наблюдается при замене в молекулах пиразолинов алкилов на арил или  $\alpha$ -фурил в положении 3 [112]. В циклических дитиокарбаматах, не содержащих сопряженных связей в цикле, батохромные сдвиги того же порядка, что и у диалкилдитиокарбаматов [130].

Энергии электронных переходов, вычисленные с учетом измеряемых частот поглощения с использованием полуколичественного метода ЛКАО МО, в большинстве своем удовлетворительно согласуются с наблюдаемыми полосами поглощения [628, 863, 1064, 1067—1069].

В случае  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов отмечается различие между экспериментальными и расчетными данными [1069]. Так как группа  $S-C=S$  участвует в комплексеобразовании с ионами металлов,  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы важны при исследовании электронных спектров, отражающих строение образующихся координационных соединений. Расчеты  $\pi$ -электронных структур и электронных спектров дитиокарбаматных лигандов проведены по методу МО—ЛКАО—ССП—КВ при использовании только простейших возбужденных конфигураций [1333]. В расчетах применялись межатомные расстояния, найденные рентгеноструктурным методом. Предполагается существование двух взаимосвязанных структур дитиокарбаматов А и Б [1009].



Данные, полученные для симметричной структуры А, соответствуют величинам, найденным экспериментально для дитиокарбаматов, являющихся бидентатными лигандами, или их анионов (симметрия  $C_{2v}$ ) [574, 1009]. Асимметричная структура Б реализуется в том случае, когда дитиокарбаматы являются монодентатными лигандами или бидентатными, но с неэквивалентными С—S-связями (симметрия  $C_s$ ) [631, 716, 769, 1329, 1497].

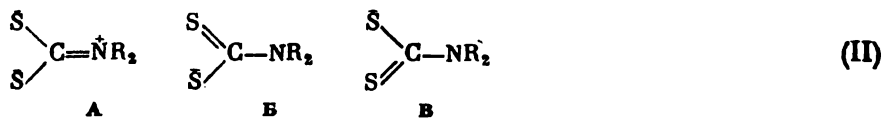
Чистый заряд  $\Phi$  на атомах серы всегда отрицательный и меньше 0,5 [1356]. В диметилдитиокарбамате он равен  $-0,43$  [1690].

Заряд  $q$  на атоме азота мал, а это указывает, что оба электронных перехода осуществляются в  $CS_2$ -группе [1333].

Квантовомеханические расчеты, проведенные в последнее время, позволили выделить орбитали, ответственные за связь лиганда с металлами. Эта связь осуществляется за счет двух  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -валентных молекулярных орбиталей (ВМО). Обе  $\sigma$ -ВМО локализованы на донорных атомах серы, а ВМО  $\pi$ -типа делокализованы. Небольшой вклад вносят атомные орбитали углерода и азота. При образовании комплексов с переходными металлами заселенность каждой из МО лиганда уменьшается. Дитиокарбаматовые кислоты выступают в роли  $\sigma, \pi$ -донора [1697]. Сопоставление расчетов с данными рентгеноэлектронной спектроскопии [1685, 1690] показывает, что изменения энергий связи  $2p$ -электронов серы ( $s2p$ ) хорошо коррелируют с вычисленными значениями ковалентной составляющей энергий связей металл—серы. Изменение ковалентной составляющей не симбатно изменению общей энергии. Это может привести к обращению ряда констант устойчивости при переходе от полярных растворителей к неполярным [1698].

ИК-спектры молекул дитиокарбаматов ввиду их сложности расшифрованы неполностью. Наиболее характерное, сильное поглощение наблюдается в области  $1542—1480\text{ см}^{-1}$ . Его появление связано с колебаниями тиоуреидной группы [222, 378, 404, 1569].

Теоретически строение тиоуреидной группы представляют в виде трех канонических структур, отличающихся протяженностью и кратностью связи N—C:



Все три формы равновероятны [748, 1492, 1495]. Симметричная форма А предпочтительна для анионов дитиокарбаматов, бидентатных дитиокарбаматных лигандов и в ряде других случаев [1318]. Эта форма преобладает в соединениях, где  $R$  = метил, но ее доля быстро уменьшается при переходе к более высоким гомологам [1115]. Асимметричные формы Б и В реализуются в тех случаях, когда дитиокарбаматы являются монодентатными лигандами [1569].

Тиоуреидная группа поглощает в области частот, близких к валентным колебаниям двойной связи С=N. В одних случаях поглощение в области  $1500\text{ см}^{-1}$  относят к полудвойной, т. е. частично двойной

связи  $C \equiv N$  [710, 777], в других — к полярной двойной связи  $N = C$ , укороченной, так как форма А предполагает наличие отрицательного заряда на атомах серы [748, 1115]. Эта форма хорошо объясняет способность атомов серы принимать электроны на свои *d*-орбитали, обеспечивая возможность образования дативных *л*-связей в комплексах с тяжелыми металлами.

В арилпиразолиндитиокарбаматах содержится полярная группировка  $>C=N-N<$ , и для них характерно наличие двух полос поглощения, положение которых мало меняется при изменении природы заместителей в положениях 3 и 5. Полосу  $1600 \pm 2 \text{ см}^{-1}$  относят к колебаниям двойной связи  $C=N$  в цикле. Свободная пара электронов азота в положении 1 частично выходит из сопряжения за счет акцепторных свойств пиразолинового кольца. Кратность полуторной связи  $C \equiv N$  в этом случае уменьшается, и в результате понижается частота валентных колебаний, например, в 5-фенилпиразолиндитиокарбамате до  $1370 \text{ см}^{-1}$ . При введении донорных заместителей к двойной связи пиразолинового кольца его акцепторные свойства уменьшаются, и частота колебаний связи  $C \equiv N$  в 3,5-дифенил- и 3-фенилпиразолиндитиокарбаматах повышается до  $1400\text{—}1410 \text{ см}^{-1}$ .

Поглощение, наблюдаемое в области  $1290\text{—}1274 \text{ см}^{-1}$ , в молекулах производных диэтилдитиокарбамовой кислоты относят к валентным колебаниям группы  $N-C$ , а поглощение в области  $1150\text{—}1130 \text{ см}^{-1}$  — к характеристическим колебаниям дитиокарбаматной

группы  $N-C-S$  [1495]. Валентным колебаниям  $C=S$ -связи отвечает поглощение в области  $1030\text{—}950 \text{ см}^{-1}$  [687, 709, 777, 970, 1077, 1269, 1495]. Чем меньше порядок этой связи, тем более низкие частоты соответствуют ее поглощению. В ионных соединениях, таких как диметилдитиокарбамат натрия, поглощение связи  $C=S$  проявляется около  $960 \text{ см}^{-1}$ , а в ковалентных — тетраметил- или тетраэтилтиурамдисульфидах — около  $980 \text{ см}^{-1}$  [687, 1495].

Поглощение при  $860 \text{ см}^{-1}$  относят к колебаниям  $C-S$ -связи в производных дитиокарбамидовой кислоты [783]. Отнесение других полос в дитиокарбамидовой кислоте не проводили [925]. В производных диалкилдитиокарбаматах колебаниям  $C-S$ -связи отвечает поглощение в области  $841\text{—}830 \text{ см}^{-1}$  [777] и выше [687, 1495]. В гидразиндитиокарбаматах поглощение в области  $1010\text{—}1060 \text{ см}^{-1}$  относят к асимметричным колебаниям  $CSS^-$ -группы, а в области  $685\text{—}695 \text{ см}^{-1}$  — к симметричным колебаниям в этой группе.

Полосы валентных колебаний двух типов, наблюдаемые в области  $2000\text{—}3900 \text{ см}^{-1}$ , относят к колебаниям  $N-H$ - и  $NH_2$ -групп. Дублет в области  $1160\text{—}1120 \text{ см}^{-1}$  относят к скелетным колебаниям фрагмента  $C-N-C$  [603—605].

В динариевых солях этилен- и гексаметилен-*бис*-дитиокарбаматов поглощение в области  $3000\text{—}2850 \text{ см}^{-1}$  относят к колебаниям  $C-N$  в метиленовой группе  $-CH_2-$ ; в области  $3350\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$  — к колебаниям  $N-H$ -группы, а в области  $1499\text{—}1504 \text{ см}^{-1}$  — к тиоурейной группе [1569].

Диэтилдитиокарбамат натрия в области, где используются



призмы KBr, имеет поглощение тиоурейдной группы при частоте  $1418 \text{ см}^{-1}$ . В спектре наблюдают еще четыре полосы, одну из которых в области  $603\text{--}612 \text{ см}^{-1}$  относят к связи металл—сера [222]. Поглощение в области частот  $540\text{--}565 \text{ см}^{-1}$  в дипиразолин- и других тиурамдисульфидах относят к колебаниям дисульфидной группы S—S. Полоса при  $2590 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям S—N-группы, присутствует в хлороформных растворах гексаметилендитиокарбамовой кислоты [105], а в пиперидиний пиперидиндитиокарбамате в кристаллическом состоянии эта полоса наблюдается при  $2536 \text{ см}^{-1}$  [211].

Спектрополяриметрическим методом показано, что в оптически активных дитиокарбаматах кривые дисперсии вращения отражают различия в радикалах при атоме азота, связанном с асимметрическим центром. Молекулярное вращение в дитиокарбаматах вторичных N-замещенных (—) - или (+) - $\alpha$ -фениламинов увеличивается в следующей последовательности заместителей:  $\text{C}_2\text{H}_5 > n\text{-C}_3\text{H}_7 > \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

Кривые дисперсии вращения однозамещенных солей N-алкил- $\alpha$ -фенилэтилдитиокарбаматов щелочных и щелочноземельных элементов плавно изменяются и имеют знак, обратный знаку исходного амина; двухзамещенные соли имеют аномальные кривые с отрицательным эффектом Коттона, в которых первый максимум находится при  $400 \text{ нм}$ . Кривые дисперсии вращения тиурамдисульфидов повторяют форму дитиокарбаматов соответствующих первичных и вторичных аминов. На спектрополяриметрическое поведение солей этих дитиокарбаматов влияет природа металла. Величина молекулярного вращения в точке первого положительного экстремума увеличивается параллельно увеличению ионного радиуса металла в ряду:  $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+$  [404]. Природа растворителя не оказывает влияния на кривые дисперсии вращения калиевых и аммонийных солей N-алкил- $\alpha$ -фенилэтилдитиокарбаматов, в то время как для эфиров дитиокарбамовых кислот наблюдается аномальный эффект растворителя [1059].

Масс-спектры тиурамдисульфидов [1213] и эфиров дитиокарбамовых кислот [1183, 1350] имеют характерные пики, соответствующие молекулярным ионам  $[\text{CH}_3\text{—S}]^+$  ( $m/e$  47),  $[\text{CS}_2]^+$  ( $m/e$  76),  $[\text{R}_2\text{NC(S)S}]^+$  ( $m/e$  176) и другим серосодержащим ионам, подтверждающим строение реагентов.

Спектроскопия ПМР дает дополнительную информацию для расшифровки структуры реагентов. Спектр ПМР высокого разрешения диэтилдитиокарбамовой кислоты в дейтерированных буферных растворах состоит из двух квартетов линий, аналогичных по форме. В первом случае химический сдвиг  $\delta = 0,95 \text{ м. д.}$  относят к резонансу метиленовой группы амина. Во втором случае химический сдвиг  $\delta = 2 \text{ м. д.}$  связывают с сигналом протона дитиокарбамовой группы, так как интенсивность последнего уменьшается с уменьшением кислотности (pD) и увеличением времени продольной и поперечной релаксации [799].

Насыщенный раствор диметилгидразиндитиокарбамовой кислоты имеет химические сдвиги  $\delta = 7,26; 7,02 \text{ и } 6,28 \text{ м. д.}$  Отношение интен-

сивностей линий, отвечающих этим химическим сдвигам, равно 3 : 3 : 2, что указывает на биполярную структуру с сигналами протонов двух метильных групп и протонов  $\text{NH}_2$ -группы [605].

Тетраалкилтиурамдисульфиды в дейтерированном хлороформе имеют резонансные сигналы в спектрах ПМР, различающиеся по форме и интенсивности в зависимости от температуры. При  $-7^\circ\text{C}$  в спектре тетраэтилтиурамдисульфида наблюдается квартет и триплет пиков с отношением интенсивностей 1 : 1. Квартет ( $\delta = 5,62$ ) характерен для  $\text{N}-\text{CH}_2$ -групп и триплет ( $\delta = 8,15$  и  $8,34$ ) — для  $\text{CH}_3$ -групп. Повышение температуры до  $30^\circ\text{C}$  вызывает химический сдвиг метильного протона, и расчлененный сигнал сливается в один. Наличие магнитно неэквивалентных алкильных групп вызывает торможение вращения вокруг частично двойной связи  $\text{C}=\text{N}$  при малой длине этой связи и планарной конфигурации молекул тиурамдисульфидов [710, 1625]. В спектрах ПМР алкильных эфиров дитиокарбамовых кислот наблюдаются резонансные сигналы  $\alpha$ -протонов  $\text{N}$ -алкильных групп. С повышением температуры  $\alpha$ -протонные пики  $\text{N}$ -алкильных групп сужаются, а с понижением температуры они расширяются и разделяются на два одинаково заселенных уровня. При низких температурах порядка  $-40^\circ\text{C}$  сигналы  $\beta$ -протонов  $\text{N}$ -этилпроизводных также разделяются на два одинаково заселенных уровня, каждый из которых имеет значительно меньшее расщепление, чем в случае  $\alpha$ -протонов. Протоны  $\text{S}$ -алкильной группы не проявляют температурной зависимости [1026]. Такой характер спектров объясняется торможением вращения вокруг полуторной связи  $\text{C}=\text{N}$  [1428]. Аналогичный эффект наблюдается в спектрах ПМР алкилпроизводных тиол-, тион- и дитиокарбаматов и объясняется внутримолекулярным экранированием протонов алкильных групп эфиров [1609].

Заторможенное вращение вокруг связи  $\text{C}=\text{N}$  характерно для несимметричных структур эфиров дитиокарбаматов [708, 709], тиурамдисульфидов [710, 1102], металлоорганических соединений [687], комплексов металлов [588а, 695, 970, 1081, 1329, 1331]. Вращение вокруг этой связи у симметричных дитиокарбаматов методом ПМР не наблюдается [709].

Исследование спектров ПМР подтверждает правильность отнесения полос поглощения в колебательных ИК-спектрах дитиокарбаматов, доказывает полярный характер связи  $\text{C}=\text{N}$  и существование двух равноценных структур А и Б (см. уравнение 1), участвующих в комплексообразовании [1329]. Электрические дипольные моменты дитиокарбаматов имеют сравнительно высокие значения, что подтверждает наличие в их молекулах ряда полярных групп  $\text{R}-\text{N}-\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}-\text{S}$  и других [687]. Дипольный момент ди-*n*-бутилдитиокарбамата натрия равен  $3,8 \text{ Д}$ ; дипольный момент связи  $\text{S}-\text{Na}$  оценивается в  $0,7-1 \text{ Д}$  [211].

Дипольный момент этилового эфира диэтилдитиокарбамовой кислоты  $3,18 \text{ Д}$  [1219, 1220]. Замена одних алкильных радикалов в эфирах другими, в том числе и ароматическими, практически не влияет на дипольные моменты, так как их величины сохраняются в пределах

3,12—3,25 Д. Сопоставление экспериментально найденных величин дипольных моментов с вычисленными по векторной сумме для молекул эфиров различной конфигурации показывает, что наиболее вероятной структурой для эфиров дизамещенных дитиокарбаматов является структура  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{S}-\text{R} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$ , а для монозамещенных — линейная.

Наиболее высокий дипольный момент 5,89 Д найден для тетраметилтиурамдисульфида. Это указывает на то, что полярные С = S-группы в молекуле расположены так, что их моменты взаимно не компенсируются [210]. Поэтому наиболее вероятна такая конфигурация молекул тетраалкилтиурамдисульфидов, в которой группа

$\begin{array}{c} \text{S}- \\ \diagup \\ \text{R}_2\text{N}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$  развернута на некоторый угол относительно S—S-

связи. Низкая величина дипольного момента 2,42 Д обнаружена у пиперидиний пиперидиндитиокарбамата в бензоле [211].

Парахор диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата в этанольных растворах также ниже рассчитанного из предположения образования аминной соли [679]. Это связано с тем, что строение молекул устойчивых соединений дитиокарбамовых кислот с аминами коренным образом изменяется в зависимости от условий их существования [680, 1450].

В кристаллическом состоянии ИК-спектр пиперидиний пиперидиндитиокарбамата имеет максимумы поглощения при  $2536 \text{ см}^{-1}$  (характерный для колебаний S—H-связи) и при  $3205 \text{ см}^{-1}$  (характерный для N—H-связи). При растворении в четыреххлористом углероде или бензоле частоты колебаний этих связей уменьшаются, а в воде или спиртах полоса колебаний S—H-связи исчезает совсем. Вероятно, что в кристаллическом состоянии и неполярных растворителях образуются молекулярные соединения дитиокарбаматов с аминами за счет образования внутримолекулярных водородных

связей  $\begin{array}{c} \text{S} \cdots \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2\text{N}-\text{C} \quad \text{NR}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S}-\text{H} \cdots \end{array}$  [679, 680, 1506]. В них сохраняются

связи S—H и N—H. При растворении в воде и других полярных растворителях происходит перегруппировка связей и образуется

соль амина  $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{R}_2\text{N}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{NR}_2^+ \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$  [211]. Рассчитана энтальпия обра-

зования гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата  $\Delta H^0 = -198,3 \pm 6,6 \text{ ккал/моль}$  [9].

Дополнительные сведения о природе связей и строении дитиокарбаматов, эфиров дитиокарбамовых кислот, тиурамдисульфидов получены при изучении обмена атомами или атомными группировками в их молекулах. В органических растворителях обмен атомными группировками  $\text{R}_2\text{N}$  протекает быстро при комнатной температуре. Обмен атомными группами между тетраметилтиурамдисульфидом

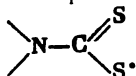
и диизобутилдитиокарбаматом натрия использовали при синтезе тетраизобутилтиурамдисульфида [211].

Атомы тиольной и тионной серы в диэтил- и диизобутилдитиокарбаматах натрия обмениваются также с элементарной серой ( $S_8$ ); обмен происходит достаточно быстро уже при 50—60 °C [209, 212]. Подобным образом ведут себя и аминные соли дитиокарбаматов.

Скорость обмена между серой в диэтилдитиокарбамате натрия и элементарной серой в растворе этанол—толуол или в других растворителях при различных температурах зависит от их диссоциирующей способности [298—300]. Обмен ускоряется с возрастанием полярности растворителей и в зависимости от способности соединения диссоциировать на ионы по связи металл—сера [211, 212].

В тетраалкилтиурамдисульфидах на основании математического анализа кинетических уравнений предполагали обмен лишь двух атомов серы [50]. Однако изучение кинетики обмена между серой в тетраметилтиурамдисульфиде и элементарной серой в растворах углеводородов (бензол, толуол и др.) с использованием радиоактивного изотопа  $^{35}S$  показывает, что обмену подвергаются все четыре атома серы (обмен осуществляется при 110—150 °C) [786, 1459], так же как в щелочных и аминных солях дитиокарбаматов. Обмен четырех атомов серы наблюдается и у тетрабутилтиурамдисульфида. Следовательно, замена в тетраалкилтиурамдисульфидах одного алифатического радикала (например метила) другим (например бутилом) не оказывает заметного влияния на характер связей серы в них. В то же время замена алифатических радикалов ароматическими, в частности фенильными, затрудняет обмен [285].

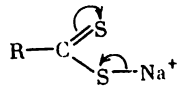
Одинаковая обменная способность объясняется возможностью радикального механизма реакции, т. е. неразличимостью двух атомов серы в радикалах



[210]. В метиловом эфире диэтил-

дитиокарбамовой кислоты скорость обмена с элементарной серой значительно меньше, чем в случае натриевых солей различных дитиокарбаматов; обменивается с элементарной серой только один атом серы, вероятнее всего, в группе  $C=S$  [299].

Различия в подвижности атомов серы, входящих в состав щелочных или аминных солей дитиокарбаматов с одной стороны, и эфиров или солей тяжелых металлов с другой, объясняют резким снижением отрицательного заряда на атомах серы  $C=S$ -связей в последних. В щелочных солях сопряжение типа



создает на атомах серы значительный отрицательный заряд, в то время как в эфире, содержащем ковалентную связь  $S-CH_3$ , подобное сопряжение менее эффективно, так же как и во внутрикомплексных соединениях, содержащих ковалентные связи металл—сера, или в тиурамдисульфидах с прочной связью  $S-S$  [533].

Методом рентгеноструктурного анализа определены межатомные расстояния и кристаллическое строение диметил- [1606] и ди-*n*-

бутилдитиокарбаматов цезия [574]. Моноклинные кристаллы ди-*n*-бутилдитиокарбамата цезия представляют собой димеры  $[(C_4H_9)_2NCS_2Cs]_2$ . Каждый атом цезия координирует шесть атомов серы, которые расположены в углах слабо искаженной тригональной призмы. При этом четыре атома серы расположены в одной плоскости с атомами цезия, а два других в плоскости, перпендикулярной к первой. Расстояние Cs—S для четырех атомов серы, лежащих в одной плоскости с атомом цезия, равны 3,53; 3,56; 3,62 и 3,62 Å. Расстояния Cs—Cs в димере — 4,29 Å; межатомные расстояния S—C равны 1,736 и 1,743 Å. При растворении в хлороформе или бензоле ди-*n*-бутилдитиокарбамат цезия образует тетрамеры [585].

Тиурамдисульфиды в растворах углеводородов являются мономерами [574]. Рентгеноструктурный анализ кристаллов тетраэтилтиурамдисульфида показал, что его молекула содержит две планарные  $S_2C—NC_2$ -группы, которые почти перпендикулярны друг другу ( $96,4^\circ$ ). Длины обеих связей  $C=S$  одинаковы и равны 1,65 Å.

Такие же межатомные расстояния  $C=S$  найдены в метиловом эфире диметилдитиокарбамовой кислоты. Длина связи S—S в тетраметил- и тетраэтилтиурамдисульфидах — 2,00 Å [803a]. Межатомные расстояния  $C=N$  в ряду производных чрезвычайно короткие — 1,31—1,36 Å [1102, 1251]. Близкие значения межатомных расстояний получены при исследовании кристаллических структур дитиокарбаматов тяжелых металлов [682—684, 1009, 1130, 1378].

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИТИОКАРБАМАТОВ

Разнообразные методы определения дитиокарбаматов разрабатываются применительно их целевому назначению: для определения чистоты реагентов, используемых в лабораторной практике и исследовательских работах различного профиля (медицине, биологии, химии и т. д.) [267, 399, 1571]; для определения содержания дитиокарбаматов и их соединений с ионами металлов в технических продуктах (антиокислителях, присадках, вулканизаторах, инсектоfungицидах и других биологически активных веществах) [47, 411, 412, 1656]; для определения дитиокарбаматов в пищевых и сельскохозяйственных продуктах, природной воде и других объектах окружающей среды; для определения сероуглерода в нефтях, природном газе [375] и другом сырье [294, 806, 1602]; для функционального органического анализа аминов [1602]. Охватить все аспекты этой проблемы не представляется возможным. Поэтому в этом разделе излагаются наиболее важные и часто применяемые на практике методы.

Во многих используемых методах определения дитиокарбаматов в технических продуктах и биологически активных веществах анализируемые образцы предварительно разлагают минеральными кислотами. Азотной кислотой дитиокарбаматы и тиурамдисульфиды окисляются до сульфатов [294]. В других кислотах разложение протекает количественно по уравнению:



Выделяющийся при кислотном гидролизе сероуглерод поглощают спиртовыми растворами щелочей или аминов [689, 761, 815, 1112, 1205, 1481].

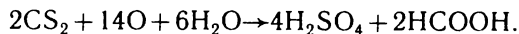
Диалкилдитиокарбаматы разлагаются при непродолжительном нагревании в 7,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [729]. Удовлетворительные результаты получают при кипячении образцов щелочных солей дитиокарбаматов в 1,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 15 мин. Для разложения дитиокарбаматов тяжелых металлов и тиурамдисульфидов необходимо более длительное нагревание или применение других кислот [761]. Так, например, в присутствии солей меди(II) предлагается проводить гидролиз в среде H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [839].

Для растворения диметилдитиокарбамата железа(III) рекомендуют лимонную кислоту [819], а для растворения этилен-бис-дитиокарбамата цинка ортофосфорную кислоту [1017, 1437].

При анализе солей тяжелых металлов, применяющихся в качестве вулканизаторов и инсектофунгицидов, иногда получают колеблющиеся результаты, что объясняют трудностью диспергирования образцов в кислой среде. Добавление к анализируемым смесям этанола и ЭДТА улучшает результаты [1206, 1371].

Тиурамдисульфиды растворяют в диметилформамиде или пиридине и гидролиз проводят ортофосфорной кислотой при нагревании [1438, 1439]. Вместо нагревания с ортофосфорной кислотой тиурамдисульфиды можно восстанавливать бисульфитом натрия [1017]. Ввиду затруднений, возникающих при кислотном гидролизе тиурамдисульфидов, предлагается проводить разложение нагреванием их с цинковой пылью при 180—190 °С, или нагреванием в этанольном растворе КОН при 50—60 °С в течение 20 мин., или превращением их в роданиды действием KCN и сульфатом железа в кислой среде [877].

При использовании хлорамина Б или Т [1098, 1315, 1414] выделяющийся в результате кислотного гидролиза сероуглерод окисляется до H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по уравнению



В некоторых случаях дитиокарбаматы или тиурамдисульфиды сначала гидролизуют кислотой, а затем проводят щелочную дистилляцию амина, который поглощается аммиачным раствором сульфата меди с сероуглеродом [981, 1011], или выделяющийся при кислотном гидролизе сероуглерод поглощается диэтиламином [1481].

Аппаратура для поглощения продуктов и составы смесей для их поглощения описаны в работах [736, 761, 815, 1131, 1205, 1258, 1368, 1438, 1439]. После растворения анализируемых образцов определения проводят гравиметрическими, титриметрическими или физико-химическими методами.

Гравиметрические методы определения дитиокарбаматов неселективны и применяются к объектам, содержащим один индивидуальный дитиокарбамат или смесь его растворимых и малорастворимых в воде соединений. При этом дитиокарбамат окисляют HNO<sub>3</sub> [294], H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в щелочной среде [1124], J<sub>2</sub> или Br<sub>2</sub> [1630] до сульфата с после-

дующим осаждением и взвешиванием его в виде сульфата бария. Разработан также титриметрический вариант этого метода [1125].

Для солей дитиокарбаматов, растворимых в воде, рекомендуется проводить окисление раствором иода до тиурамдисульфидов. Мало-растворимые в воде тиурамдисульфиды фильтруют через тигель Гуча, промывают водой, высушивают при 80 °С и взвешивают [1193].

Содержание воды в дитиокарбаматах определяют при помощи реактива Фишера [1193].

Методы кислотно-основного титрования отличаются высокой точностью и воспроизводимостью. Так как амминные соли дитиокарбаматов устойчивы при хранении, имеют постоянный стехиометрический состав и легко очищаются возгонкой, их рекомендуют для определения титров минеральных кислот. Для установки титра соляной кислоты используют морфолиний морфолиндитиокарбамат, эквивалентный вес которого 125,18 [971].

Реакцию взаимодействия минеральных кислот с растворимыми в воде щелочными солями дитиокарбаматов применяют также для определения последних. Как и в описанном выше случае, дитиокарбаматы с избытком минеральной кислоты известной концентрации сначала дают дитиокарбамовые кислоты, которые затем распадаются с выделением  $CS_2$ , и при этом образуется соответствующая соль амина. Избыток минеральной кислоты титруют  $NaOH$ . На 1 моль дитиокарбамата расходуется 2 моля  $HCl$  или 1 моль  $H_2SO_4$ .

Такой метод кислотно-основного титрования используют также для определения растворимых в воде дитиокарбаматов в присутствии тиурамдисульфидов, поскольку последние не разлагаются разбавленными минеральными кислотами [1494].

Обратное титрование стандартным раствором  $NaOH$  избытка минеральной кислоты и солей аминов, образующихся при кислотном гидролизе, применяют для определения солей дитиокарбаминокарбонных кислот. Количество дитиокарбаматов находят по кривым потенциометрического титрования со стеклянным электродом [1042, 1421].

Потенциометрическое титрование в неводных средах со стеклянным и хлорсеребряным электродами применяют для определения дизамещенных дитиокарбаматов в смесях, используемых для флотации, и в присутствии ксантогенатов. Титрование проводят хлорной кислотой в среде безводной уксусной кислоты и уксусного ангидрида [279, 356]. Аналогичным способом определяют содержание пиридилий пиридиндитиокарбаматов в смесях с пиридилзамещенными тиомочевинами и тиокарбаматами [356].

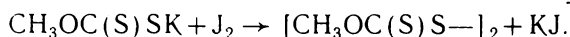
Кондуктометрический метод был применен при титровании диэтилдитиокарбамата натрия раствором  $HCl$ , а тетраметилтиурамдисульфид стандартным раствором сульфата меди в присутствии гидрохинона [1468, 1469].

Косвенный метод комплексонометрического титрования может быть использован для определения диэтилдитиокарбамата натрия.

К аликвотной части раствора (20 мл), содержащей 2–9 мг диэтилдитиокарбамата натрия, добавляют избыток (0,005 моля) хлорида меди и 10 мл хлороформа. После

встряхивания в течение 3 мин. смесь разбавляют 100 мл деминерализованной воды, добавляют 2-3 капли 0,1%-ного пирокатехина фиолетового как индикатора и 0,5 мл пиридина (рН 7). Избыток хлорида меди титруют 0,005 *M* раствором ЭДТА до резкого перехода окраски водного слоя от зелено-голубого к желтому. Вблизи конечной точки титрование проводят медленно. Для нахождения количества диэтилдитиокарбамата натрия из объема ЭДТА, пошедшего на титрование, вычитают объем, пошедший на титрование одного хлорида меди. Ошибка определения — 0,75% [1413].

Методы окисления—восстановления основаны на ксантогеновой реакции Гофмана [1022]. Дитиокарбаматы гидролизуют кислотой, выделяющийся сероуглерод поглощают метанольным раствором КОН, затем титруют образовавшийся ксантогенат иодом [689, 761, 815, 1112, 1205, 1532]:



Широко применяются на практике прямые титриметрические методы определения, основанные на окислении солей дитиокарбаматов до тиурамдисульфидов.

Используется также иодометрическое титрование растворимых в воде солей дитиокарбаматов.

**Определение диэтилдитиокарбамата натрия [1496].** Навеску препарата 0,5 г помещают в колбу емкостью 250 мл, растворяют в 20 мл дистиллированной воды, добавляют 1—2 капли фенолфталеина и титруют 0,1 *N* раствором НСl до исчезновения розового окрашивания. К нейтральному по фенолфталеину раствору добавляют 2 мл раствора крахмала и тотчас же титруют раствором иода до синего окрашивания. По объему раствора НСl, пошедшего на титрование испытуемого препарата, рассчитывают содержание свободной щелочи, часто присутствующей в реагенте, а по объему иода — количество диэтилдитиокарбамата натрия (1 мл 0,1 *N* раствора иода соответствует 0,02253 г соли).

Для определения малорастворимых в воде дитиокарбаматов металлов, не имеющих окраски, их экстрагируют хлороформом, а затем титруют органическую фазу иодом. Конечная точка титрования наблюдается визуально по появлению желтой окраски органической фазы. Методом фотометрического титрования конечную точку определяют, измеряя поглощение иода в хлороформе при 510 нм [959].

Разработаны методы потенциметрического титрования пиразолиндитиокарбаматов с использованием иодной кислоты и солей церия [79, 129а].

Для определения дитиокарбаматов предложен метод иодометрического титрования 0,05 *N* растворами JCl, JBr или JCl<sub>3</sub> в ацетонитриле. Наиболее стабилен раствор JBr. Его титр не изменяется в течение 10 дней. Дитиокарбаматы окисляются иодом, который образуется, как промежуточный продукт, в процессе титрования.

При потенциметрическом определении конечной точки титрования используют платиновый и каломельный электроды; в последнем водный раствор КСl заменен насыщенным раствором КСl в метаноле [1597, 1598].

Кулонометрическое определение диэтилдитиокарбамата натрия проводят генерированным иодом. Индикацию точки эквивалентности осуществляют потенциметрическим и биамперометрическим мето-



дами. Удовлетворительные результаты получены в нейтральных водных растворах при биамперометрической индикации точки эквивалентности. Один моль диэтилдитиокарбамата реагирует с одним молекул йода. Чувствительность определения  $1,5 \text{ мкг/моль}$  [360].

Хлорамин Т является одним из органических титрантов, пригодных для прямого титрования солей дитиокарбаматов [1315] и тиурамдисульфидов [1098]. Для определения дипиразолинтиурамдисульфидов применяют хлорамин Б. По количеству израсходованного хлорамина Б находят содержание тиурамдисульфидов (1 г-моль тиурамдисульфида эквивалентен 14 г-молям хлорамина Б [1414]).

Каталитический эффект малых количеств дитиокарбаматов на реакцию окисления азидов натрия йодом в водных средах был использован для разработки титриметрического метода определения их микрограммовых количеств [31, 33]. Йод-азидная реакция индуцируется дитиокарбаматами, количество которых пропорционально количеству израсходованного йода, часть которого не вступает в реакцию и определяется титрованием арсенитом натрия [1171].

Чувствительность реакции определяется индуктивным коэффициентом ( $J/S$ ), т. е. отношением количеств *г-атомов* йода, израсходованного на 1 *г-атом* серы. Для диэтилдитиокарбамата натрия он равен 216 (в случае 2%-ного раствора  $\text{NaN}_3$ ) и 390 (в случае 20%-ного раствора  $\text{NaN}_3$ ) [153, 1169].

Для определения фенилгидразиндитиокарбамата аммония водный кислый раствор его окисляют перманганатом до тиурамдисульфида. На 1 мг реагента требуется 1,46 мл 0,1 N перманганата калия. Избыток перманганата определяют иодометрически [1306].

Описан титриметрический метод определения тетраалкилтиурамдисульфидов, основанный на взаимодействии тиурамдисульфидов с цианидами в водно-метанольной среде, приводящем к тетраалкилтиураммоносульфидам и роданидам. Моносульфиды отделяют экстракцией бензолом, а роданиды после превращения в бромцианиды обрабатывают йодидом калия, и выделившийся йод титруют тиосульфатом [1099]. В другом варианте метода тетраметилтиурамдисульфид реагирует с цианидом в ацетоне (при нагревании в течение 20—30 мин.), и образовавшийся роданид титруют нитратом серебра кондуктометрическим методом [561, 1469].

Предложен метод определения содержания дитиокарбаматов, основанный на взаимодействии сероуглерода, выделяющегося при гидролизе в кислой среде, с диэтиламином, при котором образующийся дитиокарбамат титруется в пиридине 0,01 N раствором хлорида ртути. В качестве индикатора используют комплексонат меди. Конечная точка титрования определяется визуально по обесцвечиванию коричневого раствора [1481].

Ацетат ртути(II) в ледяной уксусной кислоте применяется для титриметрического определения тетраэтилтиурамдисульфида [621].

Для стандартизации растворов диэтилдитиокарбамата натрия и других производных дитиокарбаматовых кислот их титруют неводными растворами этилртутихлорида или *n*-диэтиламинофенилртутиацетата [106, 1539, 1540, 1599].

При определении дитиокарбаматов в лекарственных препаратах и технических продуктах конечную точку титрования определяют визуальным [1596], амперометрическим [1540, 1768, 1769] или потенциометрическим методами [312, 1369, 1736].

Амперометрическим титрованием (вибрирующий платиновый электрод, постоянный потенциал  $+0,75 \text{ В}$ )  $10^{-4} \text{ М}$  раствором  $\text{HgCl}_2$  при рН 7—8, в смеси винной кислоты и  $\text{NaOH}$  (1 : 1) проводится микроопределение  $1 \cdot 10^{-7} \text{ М}$  аминных солей диалкил-, пиперидин-, пирролидин- и морфолиндитиокарбаматов. Относительная ошибка определения  $\pm 2\%$ . Стандартное отклонение  $\pm 1\%$  [1028].

Полярографические методы малоселективны, но обладают высокой чувствительностью [803, 964, 984, 1443, 1457, 1540, 1660, 1662, 1665, 1674]. Методы классической полярографии широко применяются для анализа различных дитиокарбаматов, используемых в качестве пестицидов и фунгицидов [850, 885, 1659].

Разработан метод определения диметилдитиокарбамата натрия, основанный на измерении суммы высот анодных волн на фоне аммонийного буферного раствора при рН 4,6—9,9. При концентрации реагента  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  ошибка определения  $\pm 3\%$  [1363].

Моноалкилдитиокарбаматы при определении методом классической полярографии растворяют в 0,1 *N*  $\text{NaOH}$  и после снятия полярограммы измеряют общую высоту анодной волны. Количество вещества определяют по градуировочному графику для концентраций  $5 \cdot 10^{-5}$ — $10^{-3} \text{ М}$  [985].

Диалкилдитиокарбаматы растворяют в 0,1 *N*  $\text{NaOH}$ , а затем перед снятием полярограммы добавляют 60%-ный этанол или 0,2%-ный раствор желатина. Определяемые концентрации  $5 \cdot 10^{-8}$ — $8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ .

Моноалкилдитиокарбаматы в присутствии диалкилдитиокарбаматов определяют после растворения образцов в буферном растворе с рН 3,5—5. Запись полярограмм проводят через 20—30 мин., полагая, что диалкилдитиокарбаматы за это время распадаются полностью. Для удаления газообразных продуктов распада через раствор пропускают азот, не содержащий кислорода [986].

Диалкилдитиокарбаматы в присутствии моноалкилдитиокарбаматов определяют после растворения образцов в 2 *N*  $\text{NaOH}$  при нагревании раствора до 70 °С для разложения моноалкилдитиокарбаматов. При разложении образуются изоцианаты, которые должны быть удалены, так как образуют анодные волны, такие же как у моноалкилдитиокарбаматов [984].

Этилен-бис-дитиокарбамат натрия растворяют в 90%-ном этаноле, добавляя 0,1 *N*  $\text{NaOH}$ . Определение проводят по градуировочному графику для концентраций  $10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$  [984, 987]. Для повышения чувствительности определения этилен-бис-дитиокарбамата и его соединений с ионами металлов рекомендуют использовать пульсополярографический метод [316] или метод предварительного электролиза с последующей катодной разверткой [699, 1320].

Для определения диэтилдитиокарбамата натрия применяют ме-

тоды постоянно- и переменноточковой полярнографии, осциллографической полярнографии с линейной разверткой на капаящем ртутном электроде, циклической вольтамперометрии. При определении  $10^{-6} M$  реагента для повышения точности и воспроизводимости результатов вместо ртутного капаящего электрода рекомендуется использовать вращающийся платиновый электрод, покрытый ртутью [698].

Тетраэтилдиурамдисульфид определяют полярнографически по волне восстановления в количествах вплоть до  $5 \cdot 10^{-7} M$  в 40%-ных водно-этанольных растворах [1217]. Разработан метод определения тетраметилдиурамдисульфида в присутствии кобальта [60].

Каталитические волны водорода, возникающие в присутствии солей кобальта в аммонийном буферном растворе диметилдитиокарбамата натрия, использовали для определения последнего в латексе [1365]. При наличии заранее подготовленного калибровочного графика продолжительность определения составляет 5 мин. Относительная ошибка определения равна  $\pm 0,5\%$  при концентрации диметилдитиокарбамата натрия в растворе не ниже, чем  $2 \cdot 10^{-4}\%$  [1364].

Полярнографическим методом с ртутным капаящим электродом в водно-этанольных растворах на фоне  $0,2 M$  нитрата лития определяли содержание  $CS_2$  и  $COS$  при их совместном присутствии в природном газе.  $CS_2$  и  $COS$  поглощали этанольным раствором диэтиламина, и концентрацию образовавшихся диэтилдитиокарбамата и дитиокарбамина определяли по величине анодного тока [375].

Фотометрические методы в большинстве случаев применяются для определения малых количеств реагентов [1374]. В ряде фотометрических методов выделяющийся при разложении дитиокарбаматов кислотами сероуглерод поглощается этанольным раствором гидроксида калия [190] или ацетата меди [793, 885]. Измеряют оптическую плотность образовавшегося ксантогената калия при  $304 \text{ нм}$  [1259], а ксантогената меди при  $430$  [761, 793], или при  $380$  [1193], или при  $440 \text{ нм}$  [1402].

Разработаны методы, в которых выделяющийся при кислотном гидролизе сероуглерод поглощается этанольным раствором диметиламина или диэтиламина [237, 1481]. Оптическую плотность диметилдитиокарбамата измеряют при  $287 \text{ нм}$  [1017], а диэтилдитиокарбамат в эфирном растворе определяют в виде соединения с цинком при  $262 \text{ нм}$  [1157].

В других методах после разложения дитиокарбаматов кислотой выделяющийся амин поглощают щелочными растворами, содержащими сероуглерод и сульфат меди. Оптическую плотность дитиокарбаматов меди измеряют при  $435 \text{ нм}$  [981, 1011].

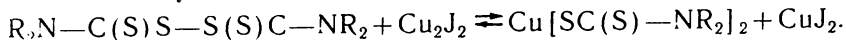
Определение диэтилдитиокарбамата цинка в латексной смеси проводят фотометрически после обмена с  $CuCl_2$ .

Тиурамдисульфиды взаимодействуют в полярных и неполярных растворителях с солями тяжелых металлов, образуя окрашенные соединения соответствующих дитиокарбаматов. Интенсивность окраски соединений возрастает во времени. Например, продолжительность

реакции с ионами меди(II) в циклогексаноне 25 час., в ацетоне 7 и в этаноле 5 час. Реакции не мешает присутствие моносульфидов и ксантогенатов. Окраска стабильна в течение часа [1454].

Для определения тиурамдисульфидов фотометрическим методом использовали его соединения с сульфатом меди [901, 1466], олеатом меди [1302], роданидом в пиридине [691] или роданидом железа [877], имеющие окраску.

Предложен оригинальный метод определения тиурамдисульфидов и дитиокарбаматов щелочных металлов при совместном присутствии. При этом тиурамдисульфид отделяют экстракцией четыреххлористым углеродом или хлороформом, затем органическую фазу обрабатывают суспензией галогенида одновалентной меди:



Измеряют оптическую плотность образовавшегося в результате реакции дитиокарбамата меди(II) [832, 1111, 1112]. Дитиокарбамат-анион в водной фазе, содержащей цитраты, определяют фотометрически в виде соединения с сульфатом меди(II) после экстракции комплекса четыреххлористым углеродом [1195].

Тетраметилтиурамдисульфид и -моносульфид определяют при совместном присутствии, используя различие в коэффициентах совместного погашения их хлороформных растворов в УФ-области спектра [1157].

Методы ИК-спектроскопии отличаются от других чувствительностью и избирательностью [879, 1548, 1549]. Адсорбционные ИК-спектры тетраметилтиурамдисульфида применяются для определения последнего в фармацевтических препаратах [873, 1454]. Поглощение в области  $1600-600\text{ см}^{-1}$  используют для идентификации и количественного определения смесей тетраалкилтиурамдисульфидов [1548].

Тетраметилтиурамдисульфид и -моносульфид (при совместном присутствии) определяют по поглощению в ИК-области спектра при  $990, 962$  и  $862\text{ см}^{-1}$  (моносульфид) и  $962, 875\text{ см}^{-1}$  (дисульфид) [1166].

Количественное определение этилен-бис-дитиокарбамата проведено по поглощению его соединений с марганцем в ИК-области при использовании прессованных таблеток КВг [1546].

Для определения дитиокарбаматов, тиурамдисульфидов и их комплексов с металлами разработана специальная диаграмма, позволяющая анализировать трехкомпонентные системы методом ИК-спектроскопии [879].

Получили широкое распространение гибридные методы, в которых различные виды хроматографии сочетаются с последующими определениями методами УФ- или ИК-спектроскопии.

Хроматографию применяют для анализа сложных по составу технических материалов, смесей дитиокарбаматов и продуктов их распада [257, 647]. Так, при определении тетраметилтиурамдисульфида в присутствии пептидов органическая фаза после экстракции пропускается для поглощения последних через колонку с целлюлозой.

или окисью магния, после чего проводят фотометрическое определение по окраске соединения, образовавшегося после взаимодействия тетраметилтиурамдисульфида с солями  $\text{Cu}(I)$  [1111].

Дитиокарбаматы меди, нанесенные на силикон, применяют для разделения 22 аминокислот методом жидкостной хроматографии [1735]. Метод жидкостной хроматографии с обратимыми фазами используют для определения тиурамдисульфидов и дитиокарбаматов в крови человека [1808, 1850].

Адсорбционная хроматография на окиси алюминия используется для отделения тетраметилтиурамдисульфида и диметилдитиокарбамата цинка от других веществ, содержащихся в резине [625]. Разделение диалкилдитиокарбаматов цинка и тетраалкилтиурамдисульфидов проводят на силикагеле [1361].

Осадочная хроматография с успехом применяется для разделения и определения дитиокарбаматов и тиурамдисульфидов [386, 388]. В качестве осадителя используют соли меди или кобальта, нанесенные на окись алюминия. Окрашенная зона, образующаяся в колонке при взаимодействии между неподвижным осадителем и раствором дитиокарбамата, проходящим через нее, элюируется бензолом или смесью бензола и этанола. При использовании в качестве осадителя  $\text{CuCl}_2$  определяют 0,1—2,0 мг дитиокарбаматов и тиурамдисульфидов, а в случае  $\text{CoCl}_2$  — от 2 до 40 мг дитиокарбаматов или тиурамдисульфидов в 5 мл элюата. Относительная ошибка определения — 3—4%. Этот способ особенно эффективен при анализе окрашенных растворов. Примеси и загрязнения адсорбируются на колонке, и элюат содержит только комплексные соединения дитиокарбаматов или тиурамдисульфидов с медью или кобальтом [385, 387, 1849].

Для идентификации тиурамдисульфидов используется также метод бумажной хроматографии с обращенными фазами. В качестве неподвижной фазы (для пропитки бумаги) используется декалин, насыщенный 30%-ной уксусной кислотой или 80%-ным ацетоном. Подвижная фаза состоит из 30%-ной уксусной кислоты (для тиурамдисульфидов) или 80%-ного ацетона (для дитиокарбаматов), насыщенных декалином. Для обнаружения зон высушенную хроматограмму опрыскивают 0,5%-ным раствором N-бромсукцинимидом в ледяной уксусной кислоте и затем 0,01%-ным раствором флюоресцеина в этаноле. Идентификация проявленных светло-зеленых пятен на розовом фоне проводится с помощью соединений-свидетелей [389].

Метод восходящей хроматографии на бумаге, импрегнированной 2%-ной смесью акрилонитрила и бутадиена в растворе бензол—ацетон 2 : 1, (неподвижная фаза), применяется для разделения дитиокарбаматов и тиурамдисульфидов. В качестве подвижной фазы используют смеси растворителей бензол—этанол (3 : 7), метанол—бензол—вода (7 : 3 : 1), метанол— $\text{CCl}_4$ —вода (5 : 5 : 1) и др. В качестве цветного реагента используют 2%-ный раствор  $\text{CuSO}_4$  в 1%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в смеси метанол—вода (1 : 1). При проявлении хроматограмм парами иода образуются бурые пятна [1207].

Метод тонкослойной хроматографии позволяет разделять и количественно определять дитиокарбаматы [1046, 1682]. Разработан метод спектрофотометрического определения микроколичеств диметил-, этилен-*бис*-дитиокарбаматов и продуктов их превращений в воде и в воздухе после разделения на хроматографической пластинке с слоем окиси алюминия. В качестве подвижной фазы применяют смесь *n*-гексан—бензол—ацетон (10 : 1 : 25) для диметилдитиокарбамата и бензол—диметилформамид (9 : 1) для этилен-*бис*-дитиокарбамата. Измерение оптической плотности элюатов проводят на спектрофотометре СФ-4 при 250 и 255 *нм*. Метод позволяет определить от 2 до 30 *мкг* веществ с точностью 0,89—2,9% [256].

Бумажная хроматография применяется для разделения смеси *бис*-дитиокарбаматов металлов [1271], производных дитиокарбаминокарбоновых кислот [1078, 1661], диатриэтилен-*бис*-дитиокарбамата и продуктов их окисления воздухом [1573] перед их определением методом ИК-спектроскопии.

Методы газовой и газожидкостной хроматографии дитиокарбаматов отличаются высокой чувствительностью и избирательностью. Для газохроматографического определения дитиокарбаматы разлагают кислотами и выделившийся сероуглерод собирают в ловушку с жидким воздухом. Пробу впрыскивают с помощью микрошприца в хроматографическую колонку, содержащую 25% силиконового масла и целит (20—60 меш.) при  $85 \pm 0,2$  °С. Газ-носитель гелий пропускают со скоростью 1,5—3,6 *л/час*. Искомое количество сероуглерода определяют по калибровочному графику для чистого сероуглерода. Минимально определяемое количество сероуглерода — 1 *мкг* [646]. Этот метод использован для анализа алкилдитиокарбаматов [1034]. Были найдены условия для разделения дитиокарбаматов с различными заместителями у азота методом газовой хроматографии с использованием колонок, заполненных последовательно 5%-ным апизоном L, силиконовой смазкой Е-30, хромосорбом W и полиэтиленгликолем при 140—160 °С [1033, 1350, 1807]. Проведено газохроматографическое определение этилен-*бис*-дитиокарбаматов металлов [1670] и остаточных количеств диметил- и диэтилдитиокарбаматов, применяемых в качестве гербицидов, в речных водах с применением пламенно-ионизационного детектора [373]. Методом газожидкостной хроматографии проведено определение сложных эфиров дитиокарбаматов [1350, 1351].

Масс-спектрометрический метод применяется для определения тиурамдисульфидов [1213] и сложных эфиров дитиокарбаматов [1183, 1351].

Для определения микропримесей металлов в дитиокарбаматах разработан химико-спектральный метод, основанный на предварительном концентрировании примесей на смешанном коллере (графитовый порошок + диэтилдитиокарбамат Cd + CdS) и последующем спектральном анализе концентрата примесей [320, 321].

Атомно-абсорбционный метод применяют для определения сероуглерода в индустриальной атмосфере [1132].

РЕАКЦИИ ДИТИОКАРБАМАТОВ  
С ЭЛЕМЕНТАМИ.  
СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Комплексообразующие свойства дитиокарбаматов связаны с наличием в их молекулах функциональной группы атомов тионной и тиольной серы, обладающих донорными свойствами. Это обуславливает возможность образования за счет вакантных *d*-орбиталей серы достаточно прочных  $\pi$ -связей, в том числе и дативных с ионами элементов.

Дитиокарбаматы образуют комплексы с элементами, ионы которых имеют частично незаполненные *d*-орбитали или заполненные *d*-орбитали и низкий положительный заряд, или  $(18+2)$ -электронную конфигурацию [1038]. Это, главным образом, ионы элементов, образующие малорастворимые сульфиды (группа сероводорода и сульфида аммония), начиная от титана (порядковый номер  $Z=22$ ) до селена ( $Z=34$ ), от ниобия ( $Z=41$ ) до теллура ( $Z=52$ ) и от вольфрама ( $Z=74$ ) до полония ( $Z=84$ ).

До последнего времени возможность образования дитиокарбаматов титана и германия подвергалась сомнению. Лишь недавно препаративным путем получены дитиокарбаматы титана [594, 641, 695, 770, 771, 783—785] и германия [1579] и разработаны методы синтеза дитиокарбаматов элементов, не обладающих средством к сере, таких как цирконий [695], лантан [1502], тантал [999, 1186, 1509], торий, нептуний [716].

Свойства образующихся дитиокарбаматов металлов и возможности их применения в анализе в значительной степени определяются строением реагентов (см. таблицу во Введении).

I. Дитиокарбаматы вторичных аминов содержат в молекулах гидрофобные заместители. Их соединения с ионами элементов можно рассматривать как аналоги средних сульфидов. Они мало растворимы в воде и хорошо экстрагируются. Применяются чаще всего в экстракционных методах разделения и определения.

II. Дитиокарбаматы первичных аминов содержат подвижный атом водорода у азота и могут изменять денатность в соединениях с элементами при увеличении pH растворов. Их соединения с ионами элементов можно рассматривать как аналоги кислых сульфидов. Они мало растворимы в воде и органических растворителях. Рекомендуются для качественного обнаружения элементов и в методах определения, основанных на осаждении.

III. Дитиокарбаматы гидразинов полиденатные лиганды, так как содержат четыре донорных атома. Они образуют с ионами

элементов два ряда соединений; растворимые и малорастворимые в воде. В неполярных органических растворителях комплексы практически не растворяются. В комплексах осуществляется координация с N,S- и S,S-атомами. Применяются для фотометрических определений в водных и водно-органических (полярных) средах. Перспективны как восстановители.

IV. Дитиокарбаматы аминокислот и родственных соединений содержат в молекулах гидрофильные заместители OH, COOH и др. С ионами элементов они образуют анионные комплексы, растворимые в воде и малорастворимые в органических растворителях. Экстракция возможна только в присутствии органических катионов. Наиболее перспективны для маскировки как аналоги комплексонов.

V. Дитиокарбаматы диаминов имеют две донорные функциональные группы C(S)S. С ионами элементов образуют хелатные полимеры, малорастворимые в воде и органических растворителях. Используются для фотометрических определений. Целесообразно их применять для концентрирования следов элементов осаждением.

VI. Сложные эфиры дитиокарбамовых кислот содержат в молекулах ковалентную связь между атомом тиольной серы и углеродом алкильных групп. В этих соединениях тионная сера протонируется слабо. С ионами элементов они образуют преимущественно координационно-сольватированные соединения. Рекомендуются как новые нейтральные реагенты-экстрагенты для концентрирования и разделения элементов.

VII. Тиурамдисульфиды содержат ковалентную связь S—S, которая лабильна в органических растворителях. Для них характерны редокс-реакции с ионами переменной валентности. Образуют также продукты присоединения. Рекомендуются для повышения селективности дитиокарбаматов.

VIII. Полидитиокарбаматные хелатные смолы имеют многократно повторяющиеся карбодитиовые группы. С ионами элементов дают комплексы, по-видимому, нестехиометрического состава из-за стерических ограничений, вызываемых полимерной структурой матрицы. Применяются, главным образом, для концентрирования микроэлементов.

Скорость реакций взаимодействия дитиокарбаматов с ионами элементов, существующих в водной фазе в форме лабильных комплексов, при введении реагентов в водную фазу чрезвычайно высокая. Так, величина наблюдаемой константы скорости реакции взаимодействия в водных растворах перхлората никеля с дипропилдитиокарбаматом равна  $10^8 \text{ мин}^{-1}$  [630]. Следует отметить, что распад реагентов за счет разрыва связи N—C в водных растворах протекает гораздо медленнее. Например, наблюдаемая константа скорости распада дипропилдитиокарбамата натрия при его концентрации  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  и pH 2,8—3,9 равна  $1,14 \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$  [1663].

Теоретические расчеты, проведенные нами с учетом констант распада и ионизации дитиокарбаматов, показывают, что область pH или кислотности водных растворов, в которой возможны реакции образования комплексов дитиокарбаматов, определяется, в пер-



вую очередь, склонностью элементов образовывать прочные соединения с данным реагентом и скоростью их образования, а не скоростью распада реагентов в кислой среде [111].

При применении дитиокарбаматов — производных циклических аминов (пирролидин, пиразолин, пиперидин, гексаметилен), реагентов в виде аминных солей (диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат, гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат и др.), дитиокарбаматовых кислот и их комплексов с тяжелыми металлами ( $PbДТК_2$ ,  $CdДТК_2$  и др.) — в органических, не смешивающихся с водой, растворителях влияние распада реагентов на процесс образования комплексов практически устраняется. Поэтому установившееся мнение о невозможности применения дитиокарбаматов в кислой среде несостоятельно.

Для большинства многовалентных ионов элементов взаимодействие с реагентами протекает ступенчато, аналогично диметилдитиокарбамату с ионами  $Zn(II)$  [937]. Методом амперометрического титрования показано, что вначале образуются растворимые в воде ионы  $МДТК^+$  [1423], а затем малорастворимые в воде соединения стехиометрического состава  $М(ДТК)_n$  [505]. Определены константы диспропорционирования катионов диэтилдитиокарбаматов  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Hg(II)$  [503, 504] и потенциалы полуволн восстановления катионов никеля [455].

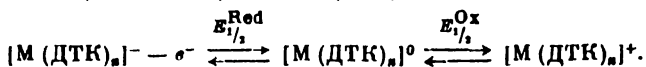
Такие ионы элементов, как  $Se(IV)$ , могут в определенных условиях восстанавливаться дитиокарбаматами до  $Se(0)$  [1411]. Дитиокарбаматы  $Se(II)$  и  $Te(II)$  диспропорционируют в водных растворах, при этом выделяются  $Se(0)$  и  $Te(0)$  [989]. Обнаружено взаимное редокс-влияние дитиокарбаматов  $Te(IV)$  и  $Tl(I)$  в органических растворителях. В результате редокс-реакции образуются дитиокарбаматы  $Te(II)$  и  $Tl(III)$  [665].

Для дитиокарбаматов  $Cu$  [161],  $Co$  [454, 1364, 1365] и  $Fe$  [459] отмечается образование на полярограммах каталитических волн водорода, а для дитиокарбаматов  $Mn(II)$ ,  $Fe(II)$  и  $Co(II)$  характерно автоокисление, приводящее к соединениям трехвалентных элементов, которое протекает быстро (практически мгновенно) [519, 935, 936].

Дитиокарбаматы металлов окисляются галогенами и другими окислителями. Эти реакции могут быть трех типов [938]: а) реакции, в которых формальная степень окисления элементов возрастает; б) реакции, в которых лиганды окисляются до тиурамдисульфидов; в) реакции, в которых происходит окисление лигандов до положительных двухзарядных ионов тритиолатов. Тиурамдисульфиды, в свою очередь, выступают в некоторых случаях, как окислители, а тритиолаты — как комплексообразователи [1347]. В этих реакциях дитиокарбаматные лиганды эффективно стабилизируют ионы металлов в аномально высоких степенях окисления, таких как  $Ag(II)$  [1375],  $Cu(III)$  [635, 706],  $Mn(IV)$  [1002],  $Fe(IV)$  [938],  $Ni(IV)$  [1655] и др.

Восстановление и окисление комплексных дитиокарбаматов при

наложении внешней э. д. с. можно представить схемой быстрых одноэлектронных переходов [744]:



Обратимость этих процессов была установлена экспериментально многими методами (классическая полярография, переменноточковая полярография, циклическая вольтамперометрия) в водных и неводных средах [56, 61, 63].

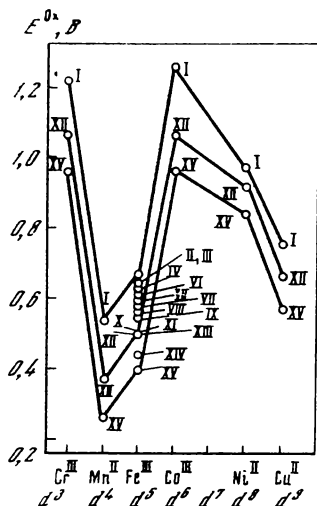


Рис. 15. Зависимость окислительных потенциалов ( $E^{Ox}$ , Ag/AgCl) дитиокарбаматных комплексов от электронной конфигурации ( $d$ ) ионов металлов и заместителей у атома азота реагентов

Соединение	Заместители при атоме N	Соединение	Заместители при атоме N
I	Дибензил	IX	Диэтил
II	Дифенил	X	Ди- <i>n</i> -бутил
III	Морфолинил	XI	Пиперидил
IV	Пирролидил	XII	Дизобутил
V	Метилфенил	XIII	2-Метилпиперидил
VII	Диметил	XIV	Динизопропил
VIII	Метил- <i>n</i> -бутил	XV	Дициклогексил

Комплексные дитиокарбаматы по их электрохимическому поведению делятся условно на две группы. Первая группа включает в себя комплексы элементов с заполненными, а вторая с незаполненными  $3d$ - и  $4d$ -орбиталями. Следует выделить еще группу разнолигандных комплексов. Каждая из групп имеет свои особенности механизма электродных реакций [456, 458, 460].

Исследования большого числа ( $\sim 80$ ) соединений дитиокарбаматов с переходными элементами позволили установить взаимосвязь между величинами их окислительных потенциалов, электронной конфигурацией элементов и природой заместителей у атома азота реагентов (рис. 15). В ряду трехвалентных элементов (Mn, Fe, Co) окислительные потенциалы комплексов возрастают с повышением  $3d^n$ -уровня центрального атома. Простой зависимости, доказывающей влияние на потенциалы стерических эффектов заместителей, не найдено. Показано лишь, что у дибензилдитиокарбаматов металлов высокие значения окислительных потенциалов (легко восстанавливаются), а у комплексов с дициклогексилдитиокарбаматом низкие (восстанавливаются с трудом). Комплексы диэтилдитиокарбаматов занимают промежуточное положение [744].

Для дитиокарбаматов характерны реакции обмена. Обмен протекает в гетерогенных [70, 102, 232, 275, 421—423, 664, 677, 845—847,

1483, 1523, 1613] и гомогенных [86, 1522, 1528] системах. При этом могут обмениваться в комплексах не только центральные атомы металлов комплексообразователей, но и лиганды.

Изучен также изотопный обмен в диалкилдитиокарбаматах металлов. Скорость изотопного обмена в органических растворителях является более высокой, чем в двухфазных системах [1032, 1525]. В гетерогенных системах изотопный обмен, например,  $^{63}\text{Ni}$  с центральным атомом никеля идет очень медленно [1082]. Предложен диссоциативный механизм обмена [1867].

Строение дитиокарбаматов металлов изучалось многими физическими методами. Первыми применялись методы магнетохимии при исследовании строения дитиокарбаматов Ni и Cu [1222], Cr [1220], Zn, Ni, Pb и Bi [226], U и As [1219], Fe [731, 732].

Комплексы  $\text{Fe}(\text{ДТК})_3$  по величинам магнитных моментов ( $\mu_{\text{эф}}$ ) делятся на четыре группы [862]. Величины  $\mu_{\text{эф}}$  возрастают с возрастанием основности  $pK_a$  [849] вторичных аминов, из которых получены дитиокарбаматы, и с понижением температуры [872, 1242].

Отмечается изменение магнитной восприимчивости в зависимости от температуры и строения разнолигандных комплексов V(IV) [593, 738] и Fe(III) [1316].

Исследования Мёссбауэровских спектров дитиокарбаматов Fe(II) и Fe(III) показали, что термическое равновесие между низко- и высокоспиновыми атомами Fe(III) неустойчиво, и магнитные моменты повышаются при охлаждении растворов дитиокарбаматов [880]. Форма спектров Мёссбауэра также изменяется в зависимости от природы лигандов [156, 853, 854, 1600, 1617].

Значительный вклад в установление строения дитиокарбаматов Cu(II) [22, 23, 355, 562, 563], Ag(II) [227, 1375], V(IV) [150, 242, 1268, 1535] и Mo(V) [148, 150, 324, 325] вносит исследование спектров ЭПР.

Рентгеноструктурные исследования позволили установить кристаллическое строение и определить межатомные расстояния в мономерных и полимерных комплексах дитиокарбаматов Cs(I) [574], Cu(I) [1010], Cu(II) [683, 1248], Ag(I) [1009], Au(I) [870], Zn(II) [684, 1139], Cd(II) [835], In(III) [995], Tl(I) [596, 1334], Pb(II) [226, 229], As(III) [769], Se(II) [1044a], Te(II) [864, 1044], Fe(III) [1182], Co(III) [704a], Ni(II) [682, 1024], 1248, 1323, 1324, 1378, 1417].

Все известные структуры дитиокарбаматов обычно делятся на несколько типов [252, 378]: centrosимметричные островные структуры с прочными связями M—S (M = Ni, Cu) [682, 1010, 1378], димерные структуры (типа диэтилдитиокарбамата Pb [226, 229]), мономерные структуры (типа дитиокарбаматов Zn и Cd [684, 835, 1139]) и структуры с неравноценными связями в хелатном цикле (такие как, например, дитиокарбаматы Mo [1092, 1300], Re [881, 882], Te и As [378, 864]).

Электронные спектры внутримолекулярных дитиокарбаматов металлов в растворах более сложны, чем спектры самих реагентов, так как при координации изменяются орбитали лигандов и появля-

ются новые полосы поглощения, связанные с природой центрального атома металла [441].

В спектрах поглощения найдено несколько типов электронных переходов. Полосы высокой интенсивности ( $\lg \epsilon \sim 4$ ) при 245–320 нм связаны с  $n \rightarrow \pi^*$ -,  $n \rightarrow \sigma$ - и  $d \rightarrow \pi^*$ -переходами между основным и возбужденным состояниями электронной системы дитиокарбаматной группы [1702].

Детальное исследование  $\pi$ -электронной структуры лигандов и электронных спектров комплексов позволяет использовать изменения в поглощении при 255 и 287 нм, связанные с внутрилигандными переходами в диэтилдитиокарбаматах, для установления дентатности лиганда [1332, 1333] и строения комплексов [1330, 1331]. Полосу в области 280—320 нм ( $\lg \epsilon \sim 3,5$ ) связывают с внутриконфигурационными переходами центрального атома. Полосы, отвечающие переносу зарядов между центральным атомом металла и атомами лигандов ( $d \rightarrow \pi$ -переходы), наблюдаются при 326—427 нм ( $\lg \epsilon = 3,5 \div 4,5$ ).

Полосы низкой интенсивности ( $\lg \epsilon > 2$ ) в видимой и длинноволновой области спектра при 480—630 нм связывают с  $d \rightarrow d$ -электронными переходами между расщепленными уровнями основного состояния металла. Они наблюдаются для комплексов с переходными элементами, такими как Cu(II), Fe(III), Ni(II) и др. [735, 823, 1024, 1095, 1117, 1242].

Дополнительные сведения при определении строения дитиокарбаматов дают исследования ИК-спектров комплексов в кристаллическом состоянии и растворах. Каждый комплекс дитиокарбаматов металлов имеет полосу сильной абсорбции в области 1542—1480  $\text{см}^{-1}$ , которую относят к валентным колебаниям полярной (полуторной) частично двойной связи  $\text{C}=\text{N}$  [407, 748, 829, 837, 970, 1115]. Частоты поглощения в этой области ИК-спектра мало изменяются в ряду комплексов металлов с производными дитиокарбаматов аммония и первичных моноалкиламинов [1318], диалкиламинов [222, 268, 378, 1115, 1331, 1347, 1495], циклических аминов [605а, 1242], гидразина [603, 620], аминспиртов [602], диаминов [1569], тиурамдисульфидов [777], эфиров [687] и разнолигандных дитиокарбаматов [938].

Частоты валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{N}$  внутрикомплексных дитиокарбаматов металлов несколько выше по сравнению с натриевыми солями, тиурамдисульфидами и эфирами [1378]. В комплексах металлов с циклическими дитиокарбаматами частота колебаний этой связи ниже, чем у комплексов с диэтилдитиокарбаматом [1242]. В ИК-спектрах кристаллических препаратов частота валентных колебаний в ряду комплексов Cu(II) с реагентами, содержащими различные заместители у атома азота, незначительно уменьшается в следующем ряду заместителей: метил > этил > бутил > > дибензил. В растворах хлороформа изменение частот колебаний в гомологическом ряду мало заметно. Частоты колебаний связи  $\text{C}=\text{N}$  диалкилдитиокарбаматных комплексов металлов возрастают в следующем порядке: Co < Zn < Cu < Ni [748, 1115] и не корр-

лируются с рядами устойчивости дитиокарбаматов. Хотя частоты связи  $C \equiv N$  в комплексах мало зависят от природы металла или органического радикала, их сопоставление указывает на то, что в соединениях с металлами осуществляется донорно-акцепторная связь с серой [378]. Однако в соединениях железа и ванадия с гидразоний гидразиндитиокарбаматом возможна координация и с атомами азота [127].

Частоты валентных колебаний связи  $M-S$  в ИК-спектрах дитиокарбаматов металлов лежат в области  $400 \text{ см}^{-1}$  и ниже [545, 695, 715, 738, 870, 1509]. Для комплексов никеля и кобальта с рядом галогенсодержащих дитиокарбаматов заметного влияния органических радикалов на положение  $\nu_{M-S}$  не наблюдалось [268]. Замечено, что более высокой частоте колебаний связи  $C \equiv N$  соответствуют более высокие частоты колебаний  $M-S$ , что связывают с упрочением связи  $C \equiv N$  по мере возрастания прочности связи  $M-S$  [1242, 1695, 1774, 1783, 1784, 1829, 1845]. Колебания связи  $C=S$ , присоединенной к атому азота, накладываются на колебания других групп в молекулах дитиокарбаматов. Колебания связи  $C=S$  зависят от ее окружения в молекуле [378, 1495].

Для несимметричных дитиокарбаматов в растворах хлороформа характерны две полосы поглощения в области  $1000$  и  $950 \text{ см}^{-1}$  [687], а для симметрично связанных — одна полоса в области  $990 \text{ см}^{-1}$  [709], что вызвано различной степенью вырождения колебательных состояний. Полосу поглощения в области  $920 \text{ см}^{-1}$  относят к валентным колебаниям группы  $C(S)S$ .

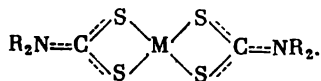
Различия между симметрично и несимметрично координированными металлами в дитиокарбаматах хорошо заметны при сопоставлении спектров ПМР и частоты валентных колебаний связи  $CN$ . Установлена корреляция между величинами химических сдвигов  $\tau_{ppm}$  метиленовых протонов  $^1HCH_2$  и  $\nu_{CN}$  для ряда симметричных дитиокарбаматных комплексов. Колебания связи  $CN$  зависят от порядка этой связи. С возрастанием порядка связи  $CN$  возрастают химические сдвиги  $\tau$  (в результате уменьшения экранирования  $CH_2$ -протонов). Высокий порядок  $CN$ -связи, вероятно, соответствует значительным сдвигам электронной пары от азота к орбиталю атома серы. Наличие электронного заряда малой плотности на атоме азота — результат уменьшения экранирования связанных с азотом метиленовых протонов. Для ассиметричных комплексов корреляция между величинами  $\tau$  и  $\nu_{CN}$  отсутствует [1329].

Большие возможности для изучения строения дитиокарбаматов металлов открываются с развитием методов фотоэлектронной [1730, 1746] и рентгеноэлектронной спектроскопии [1685, 1690]. Полученные экспериментальные данные используются для квантово-механических расчетов электронного строения дитиокарбаматов. Эти расчеты указывают, что основную роль в образовании связи металл-лиганд играют  $4s$ - и  $4p$ -орбитали металлов. Значительные величины заселенностей  $p_\pi$ -орбиталей указывают на их участие в образовании связей металл-лиганд (в отличие от  $d_\pi$ -орбиталей). (Ди-

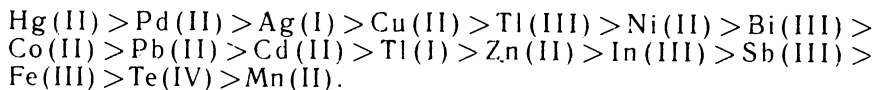
дитиокарбамовая кислота не является акцептором д-электронов, а выступает в роли од-донора). Учет только ближайшего окружения металла, т. е. донорных атомов и атомов хелатного цикла, не может объяснить всех свойств комплекса (следует учитывать всю структуру комплекса, а не только хелатного узла).

В дитиокарбаматах энергия связи металл—углерод составляет 20—25% от энергии связи металл—серы для ковалентной и 50—55% для ионной составляющих; *транс*-аннулярное взаимодействие является существенным. Ковалентная составляющая связи металл—лиганд почти полностью определяется взаимодействием металла с атомами хелатного цикла (~90%). Удаленные от металла атомы лиганда не вносят вклада в ковалентную составляющую, но зато существенно влияют на величину ионной составляющей энергии металл—лиганд (~65% от энергии взаимодействия металл—лиганд). Таким образом, ответственным за стабилизацию четырехчленного цикла в дитиокарбаматах является *транс*-кольцевое взаимодействие металл—углерод [1697]. Проведенные расчеты указывают на большую роль взаимодействия атомов металла с периферийными атомами лигандов. Вклад различных атомов лигандов в полную энергию связи металл—лиганд может служить количественным критерием понятия «функциональная группа» [1696, 1698].

Состав и строение образующихся соединений во многом зависят от ионного состояния и окислительно-восстановительных свойств элементов в растворах. В большинстве случаев образуются комплексы стехиометрического состава  $M(DTK)_n^m$ , где  $n$  — заряд иона элемента,  $m$  — заряд гидрофильного заместителя в аналитико-активной группе молекулы реагента [38, 840, 1828, 1829]. В целом образуется нейтральная молекула при  $m=0$ . Дитиокарбаматы выступают, главным образом, как бидентатные лиганды, и образуют внутри-комплексные соединения с четырехзвенными хелатными циклами:



Устойчивость такого рода комплексов изменяется в следующем ряду ионов элементов [677, 845, 847, 1612]:



Отклонения от этого ряда наблюдаются крайне редко.

Более сложным является взаимодействие с элементами, существующими в растворах в виде прочных оксо-, хлоридных, оксохлоридных комплексов, и с элементами, для которых характерны окислительно-восстановительные реакции (Ti, V, Nb, Cr, Mo, U, Re, Sb, Sn, платиновые металлы, Se, Te). В этих случаях образуются разнолигандные анионные ( $UO_2[DTK]_4^{2-}$  [1672]), катионные ( $Au[DTK]^{2+}$  [655]) комплексы или смеси комплексов элементов в различных валентных состояниях [140—150, 324].

Наиболее часто образуются разнолигандные комплексы  $M(DTK)_2Cl$  при экстракции As(III), Sb(III), Bi(III) [1636] и в других случаях [91, 712, 782, 1164, 1638]. При этом дитиокарбаматы могут изменять свою дентатность и взаимодействовать, как моно- и бидентатные лиганды. Разнолигандные комплексы образуются также в органических растворителях при взаимодействии дитиокарбаматов металлов с дитизином, ацетилацетоном, оксихинолином и купференом [86, 141, 530, 1522].

Аддукты образуются при взаимодействии дитиокарбаматов металлов в органических растворителях с основаниями (пиридин, пиколин и др.) [227, 768, 869, 897, 1013, 1456, 1732, 1805].

Внутрикомплексные дитиокарбаматы в кристаллическом состоянии и растворах чаще всего мономерны. В ряде случаев образуются низкополимерные соединения, например димеры дитиокарбаматов Cu(II) [683, 1248, 1323], Au(I) [582, 829], Tl(I) [581, 584, 596], Zn(II) [4, 684, 896, 1130], Cd(II), [5, 835], Fe(II) [867, 880]; три-, тетра- и гексамерные диалкилдитиокарбаматы одновалентных Cu, Ag, Au [580].

Дитиокарбаматы диаминов образуют с ионами элементов полимерные хелаты другого типа (с большим числом циклов) [152, 444, 445, 449, 1041].

Дитиокарбаматы не являются избирательными реагентами, так как взаимодействуют с большим числом ионов, главным образом *p*- и *d*-элементов. В зависимости от кислотности растворов и присутствия маскирующих веществ одни металлы вступают в реакции с дитиокарбаматами, в то время как другие в этих условиях не взаимодействуют (табл. 13). Это позволяет применять дитиокарбаматы для группового разделения и концентрирования элементов. Избирательность в некоторых случаях можно повысить варьированием кислотности или pH. Например, в смеси 10—12 M HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> количественно взаимодействует с дитиокарбаматами практически только рений [91, 1192], а в 5*N* NaOH — кадмий [617].

Для предотвращения гидролиза ионов элементов при pH > 4 в растворы вводят тартраты или другие комплексообразующие вещества [668, 935, 1038]. В таких условиях при pH > 10 Cd(II) можно определять в присутствии Zn(II) [68, 69, 507, 681, 722], при pH > 9 Te(IV) — в присутствии Se(IV) [112, 669], при pH 5 In(III) — в присутствии Ga(III) [103], Nb(V) — в присутствии Ta(V) [185, 496], Mo(VI) — в присутствии W(VI) [76].

Маскировка широко используется для повышения избирательности дитиокарбаматов. Для маскировки мешающих элементов применяют также ЭДТА и цианиды. В 5 M NaOH в этом случае избирательно реагирует только Tl(III). При pH ~ 9 в присутствии цианидов или тиомочевины избирательно экстрагируется этиловым эфиром гексаметилендитиокарбаматомой кислоты только золото [123]. Кроме указанных в табл. 13 маскирующих веществ, применяются и другие. Так, для маскировки Fe(II) применяется пирофосфат [1317], а для маскировки Fe(III) — цитрат аммония [92, 1317], сульфосалицилат натрия [1036, 1530] и плавиковая кислота [1203]. При pH 5—6 фто-

Таблица 13

## Влияние кислотности среды и маскирующих веществ на реакции ионов элементов с дитиокарбаматами

Условия проведения реакции	Взаимодействующие ионы
$\sim 9 \text{ M HCl}$	Au(I, III), Hg(II), Sb(III), As(III), Mo(V), Se(II, IV), Te(II, IV), Nb(V), Pd(II), Re(IV, V, VII), Tc(IV, VII)
$\text{pH} \sim 4, 5$ ; тартраты	Cu(II), Ag(I), Au(I, III), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ga(III), In(III), Tl(I, III), Sn(II), Pb(II), As(III), Sb(III), Bi(III), V(IV, V), Nb(V), Cr(III), Mo(V, VI), W(VI), Se(II, IV), Te(II, IV), Mn(II, III), Fe(II, III), Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II, IV), Ru(III), Rh(III), Os(VI, VII), Ir(III), U(VI)
$\text{pH} \geq 9$ ; тартраты	Cu(II), Ag(I), Au(I, III), Cd(II), Hg(II), In(III), Tl(I, III), Pb(II), Sb(III), Bi(III), Te(II, IV), Mn(II, III), Fe(II, III), Cu(II), Ni(II), Pd(II)
$\text{pH} 7$ ; ЭДТА (насыщ. р-р)	Cu(II), Ag(I), Hg(II), Tl(I, III), As(III), Se(IV), Te(IV), Pd(II)
$\text{pH} 9$ ; KCN	Bi(III), Cd(II), Fe(III), In(III), Mn(II, III), Pb(II), Sb(III), Te(IV), Tl(III)
$\text{pH} > 13$ ; тартраты	Cu(II), Ag(I), Cd(II), Hg(II), Tl(I, III), Pb(II), Bi(III), Pd(II)
$\text{pH} > 13$ ; ЭДТА, KCN	Pb(II), Bi(III), Tl(III)
$5 \text{ M NaOH}$ ; ЭДТА, KCN	Tl(III)

риды маскируют реакции дитиокарбаматов с Nb(V) [183, 184, 359, 492, 496]. Оксалаты в слабокислой среде маскируют реакции с Ga(III) [103] и Ti(IV) [1435]. Пирокатехол 3,5-дисульфат натрия маскирует реакции дитиокарбаматов с Fe [1398] и Mn [1061]. При определении свинца ионы Fe, Mn, Ni и Zn маскируют 1,10-фенантролином [1035]. При определении меди ионы Co и Ni маскируют диметилглиоксимом [1317].

Реэкстракция из органической фазы, основанная на использовании различной устойчивости комплексов дитиокарбаматов к кислотам, для повышения избирательности применяется еще недостаточно [347, 507, 887, 1061—1063, 1764, 1773, 1779]. Несовпадение интервалов экстракции и реэкстракции дитиокарбаматов объясняется образованием в органическом растворителе «мезо-ионных ассоциатов» [38].

Для повышения избирательности маскировку мешающих элементов при комплексонометрических, фотометрических и других определениях можно проводить, используя серосодержащие аналоги комплексонов, а именно, дитиокарбаматы аминокислот и родственных соединений [51; 75, 82, 83, 471, 719]. При этом открываются



новые возможности: например, определение галлия с 4-(2-пиридил-азо)резорцином в присутствии индия, вольфрама с родамином В в присутствии молибдена [89, 90], определение цинка с дитизоном в присутствии многих мешающих элементов [134, 721].

Избирательность можно повысить, применяя для экстракции тиурамдисульфиды в органических растворителях. Они реагируют с водными растворами солей металлов переменной валентности, такими как Cu, Ag, Se, Te, Fe, Re. При этом в 8—10 М HCl экстрагируются Se, Te, Re, а при pH 1—7 остальные элементы [77].

Использование реакций обмена совместно с маскирующими веществами и варьированием pH приводит также к повышению избирательности [423]. Для примера можно указать широко распространенный на практике экстракционно-фотометрический метод определения Cu(II) с дибензилдитиокарбаматом Zn в хлороформе [244, 883, 978], радиометрический метод определения Tl(III) с пиразолиндитиокарбаматами  $^{114}\text{In(III)}$  [70].

Существенное влияние на избирательность реакций оказывают кинетические факторы. Так, скорость образования дитиокарбаматов Pd(II) и Pt(II, IV) очень высокая [87], в то время как остальные платиновые элементы реагируют очень медленно и при нагревании [88, 115, 398]. Нагревание требуется также и при экстракции дитиокарбаматов Cr(III) [546].

Строение реагентов (за исключением эфиров дитиокарбаматов и тиурамдисульфидов) влияет незначительно на интервалы кислотности, при которых дитиокарбаматы взаимодействуют с ионами элементов. Для выяснения влияния строения реагентов на чувствительность фотометрических определений элементов сопоставляют величины молярных коэффициентов погашения соединений при тех длинах волн, которые в зависимости от условий опыта и возможностей имеющихся приборов удобно использовать на практике. Исследования показали, что при  $\lambda_{\text{max}} = 431 \div 439 \text{ нм}$  соединения Cu(II) с метил-, диметил-, [583], диэтил-, [668, 670], дипропил-, [1423], динзопропил-, [583], дикарбоксиметил-, [1008], саркозин-, [133], пирролидин-, [1359, 1360], пиперидин-, [1317], морфолин-, [635] и гексаметилендитиокарбаматами [86] поглощают свет примерно одинаково, независимо от природы растворителей [ $\epsilon \approx (1,2 \div 1,4) \cdot 10^4$ ].

Нами показано, что строение молекул реагентов существенно влияет на интенсивность и положение максимумов светопоглощения комплексов меди и других элементов лишь в случае дитиокарбаматов пиразолинового ряда [111, 269]. Причем, увеличение чувствительности (возрастание величин  $\epsilon$ ) и bathochromный сдвиг максимумов поглощения происходит лишь в случае сопряжения двойной связи C=N пиразолинового кольца с  $\pi$ -электронами арильных заместителей в положении 3 [111]. Например, значительное поглощение в длинноволновой области спектра отмечается для соединений элементов с 3-фенил-, 3-фенил-5-(фурил-2)- и 3,5-дифенилпиразолиндитиокарбаматами, в то время как соединения с 5-фенилпиразолиндитиокарбаматом, в котором отсутствует сопряжение, поглощают свет

Таблица 14

Мольные коэффициенты погашения пиразолин- и диэтилдитиокарбаматов металлов в хлороформе [87, 112]

Элемент	Пиразолиндитиокарбамат								Диэтилдитиокарбамат	
	5-фенил-		3-фенил-		3-фенил-5-(фурил-2)-		3,5-дифенил-			
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
Cu(II)	438	17,50	441	26,00	444	23,00	448	22,5	434	12,5
Tl(III)	310	5,80	—	—	343	48,57	—	—	323	51,29
Sb(III)	—	—	348	59,20	346	79,00	345	78,61	311	2,4
									363	1,7
Bi(III)	311	50,00	349	86,00	350	90,50	350	89,89	323	3,4
Te(IV)	—	—	—	—	344	49,00	—	—	364	5,0
									308	1,0
Te(II)	—	—	410	22,0	410	16,00	415	18,00	308	1,0
									337	6,76
Co(III)	—	—	346	44,60	345	31,34	342	30,80	323	23,3
			407	22,00	405	20,14	408	20,00	367	16,7
			530	2,43	600	0,71	602	0,70	650	0,548
Ni(II)	—	—	342	42,64	347	35,3	345	34,90	326	36,0
			450	8,82	459	13,53	458	12,60	387	5,5
Pd(II)	315	40,10	320	36,50	325	50,50	320	59,00	305	54,8
	380	6,90	381	54,32	380	83,10	380	76,90	—	—
Re(IV)	—	—	344	47,15	341	96,64	343	75,00	—	—
Pt(II)	—	—	340	11,0	350	7,0	350	8,0	—	—
	415	2,00	420	6,0	410	4,0	420	4,0	—	—
Pt(IV)	335	6,8	—	—	379	15,0	—	—	—	—

примерно так же, как соединения элементов с диэтилдитиокарбаматом (табл. 14). Таким образом, 3-арилзамещенные пиразолиндитиокарбаматы являются более чувствительными реагентами, чем диэтилдитиокарбамат натрия и другие дитиокарбаматы, широко используемые на практике. Они рекомендованы для экстракционно-фотометрического определения Cu [86, 128], Te [8, 95, 96], Bi [81], Pd [87], Re [91]. По чувствительности определения Cu пиразолиндитиокарбаматы сопоставимы с дитизоном [130], а в случае Pd и Re превосходят оксиды [87, 91].

Увеличение чувствительности и контрастности цветных реакций дитиокарбаматов с ионами элементов достигается также изменением условий реакций (состава образующихся соединений) и приемов работы. Отметим ряд наиболее характерных примеров. Образование ниобием разнолигандных комплексов в сильноокислых средах с пиразолиндитиокарбаматом и пирокатехином ( $CNS$  или  $ClO_4^-$ ) [184, 187, 497] приводит к увеличению чувствительности и контрастности определения ниобия [188, 497].

Для разнолигандных и разновалентных комплексов Mo(V) и Mo(VI) с 5-фенилпиразолиндитиокарбаматом натрия получена луч-

шая контрастность при его определении в присутствии вольфрама [76, 85].

Взаимодействие ряда металлов с тиурамдисульфидами, приводящее к дитиокарбаматам металлов с аномальными степенями окисления, такими как  $\text{Ag(II)}$ ,  $\text{Au(II)}$ , [583],  $\text{Te(II)}$  [117], повышает чувствительность экстракционно-фотометрических определений и позволяет применить в анализе метод ЭПР [418].

Образование аддуктов и окрашенных соединений в смесях растворителей открывает возможность экстракционно-фотометрических определений элементов, соединения которых с дитиокарбаматами обычно поглощают свет в УФ-области [84, 127].

Изменение приемов работы, например, использование пиковой осадочной хроматографии на бумаге, импрегнированной малорастворимыми диэтилдитиокарбаматами, приводит к увеличению чувствительности определения  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$  [10, 39]. Для увеличения чувствительности фотометрических, атомно-абсорбционных, спектральных и других методов широко применяется концентрирование экстракцией, осаждением и соосаждением [235]. Эти приемы подробно рассматриваются в главе 3.

Чувствительность методов, в которых используются реакции осаждения, в первую очередь определяется растворимостью образующихся соединений. В этом плане наиболее перспективными реагентами, вероятно, будут дитиокарбаматы диаминов, образующие с ионами элементов полимерные хелаты [152, 153].

Чувствительность полярографических и других методов, использующих электрохимические свойства реагентов и элементов, во многом будет определяться подбором потенциалов используемых систем [744]. Рекомендуется выбирать реагенты с высоким положительным потенциалом системы реагент—тиурамдисульфид. Более подробно возможности применения дитиокарбаматов и строение их соединений рассматриваются ниже по группам реагентов.

### **ДИТИОКАРБАМАТЫ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ**

Дитиокарбаматы, производные вторичных аминов, чаще других дитиокарбаматов применяются в анализе и наиболее изучены. Их соединения с ионами элементов посвящено большинство опубликованных по применению дитиокарбаматов работ. Комплексы дитиокарбаматов вторичных аминов используются, главным образом, в экстракционных методах. В гравиметрических методах они применяются реже.

В последнее время вызывают интерес термогравиметрические свойства этих комплексов в связи с разработкой методов масс-спектрометрии, газовой хроматографии и изучением процессов атомизации в графитовой кювете [952, 1595, 1688, 1725, 1774].

Дитиокарбаматы вторичных аминов с ионами элементов образуют малорастворимые в воде соединения. В растворе над осадком могут находиться как ионы элементов, так и недиссоциированные молекулы комплексов.

Недиссоциированные молекулы в растворе над осадком наблюдаются в случае дитиокарбаматов  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  и  $\text{Au(I)}$ . В других

Таблица 15

## Произведения растворимости (ПР) дитиокарбаматов некоторых элементов

Элемент	ПР	Метод	Литература	Элемент	ПР	Метод	Литература
Ag(I)	19,79 *	ПМ	[474]	Cd(II)	22,0	ПМ, КР	[1035]
	19,6	ПМ	[1035]		19,7	ПМ, КР	[1534]
	19,8 *	ПМ	[474, 489]		19,2	ПМ	[369]
	20,66		[695]	Hg(II)	43,5	ПМ	[1109]
Au(I)	29,80 *	ПМ	[485, 511]		(38,1; 39,1)	Пл	[1109]
Tl(I)	10,1	ПМ	[1038]		40,8 *	ПМ	[476, 489]
Cu(II)	29,6	ПМ, КР	[1035]	Pb(II)	21,72	ПМ, КР	[1107]
	28,0	ПМ, КР	[1534]		21,9	ПМ, КР	[1035]
	30,21	ПМ, КР	[1107]		21,8	ПМ	[1534]
	32,43 *	ПМ	[517]		Co(II)	20,6	ПМ
Zn(II)	16,8	ПМ	[369]	Ni(II)	19,26	ПМ	[369]
	16,6	ПМ	[1534]		23,1	ПМ, КР	[1035]
	16,9	ПМ, КР	[1035]	Pd(II)	38,4 *	ПМ	[489]
	17,28	ПМ, КР	[1107]	Ga(III)	24,5	ПМ	[369]
	16,51 *	ПМ	[427]	In(III)	27,06	ПМ	[369]
					25,0	ПМ	[1521]

Пр и м е ч а н и е. В таблице приняты следующие сокращения названий методов: КР — метод конкурирующих реакций; ПМ — потенциометрический; Пл — полярографический методы.  
\* Приведены величины ИП.

случаях, по-видимому, дитиокарбаматы переходят в раствор в виде ионов [500]. Растворимость определяют в присутствии конкурирующих лигандов [1534], или потенциометрическим методом с серебряным индикаторным [1035, 1107] или ртутным [1109] электродом. По этим данным вычисляют произведение растворимости (ПР) (табл. 15). Величины ПР, полученные различными методами, отличаются примерно на два порядка. Следует отметить, что ПР дитиокарбаматов элементов, обладающих большим сродством к сере [Hg(II), Pd(II), Au(I), Cu(II) и др.], очень малы. В целом величины ПР изменяются согласно эмпирическому ряду растворимости, предложенному ранее в работе [1221], и в последовательности рядов устойчивости и обмена [232]. В некоторых работах рассчитывали ионные произведения (ИП). Экспериментальные данные показали, что величины ПР дитиокарбаматов Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), рассчитанные по растворимости в воде, найденные при помощи метода радиоактивных изотопов [112] и спектрофотометрическим методом в присутствии конкурирующих лигандов, мало отличаются от величин ИП, найденных потенциометрическими измерениями равновесных концентраций металлов и лигандов.

Определение ИП соединений элементов с диалкил- [476, 511] и циклическими дитиокарбаматами [474, 480, 517] позволили установить существование прямолинейной зависимости между их величинами

нами и молекулярным весом реагентов [489]. В ряду замещенных пиразолиндитиокарбаматов металлов закономерностей, связанных с молекулярным весом, не найдено [112]. Во всех приведенных выше работах состав и состояние донной фазы не исследовались.

Более корректным, вероятно, является нахождение условных констант. При этом концентрации ионов определяют амперометрическим или полярографическими методами, а общую концентрацию металлов в водной фазе — методом атомной абсорбции [606].

Комплексы элементов с дитиокарбаматами вторичных аминов растворяются в органических растворителях. При исследовании растворимости обращали внимание на растворители, которые чаще других используются при экстракции внутрикомплексных соединений, с целью предсказать пути выбора лучшего из них и объяснить закономерности и аномалии, возникающие при экстракции. Растворимость определяли в одних случаях после растворения обезвоженных дитиокарбаматов металлов до насыщения органического растворителя [98, 281, 1224, 1480], в других — после насыщения органического растворителя комплексом металла из водной фазы [39а, 483, 500]. Полученные результаты значительно различаются между собой, вероятно, из-за осложнений, связанных с возможностью фиксации момента насыщения органической фазы комплексами металлов, и других, пока не выясненных, причин. Поэтому величины растворимостей оцениваются, как приближенные. Исследование растворимости диэтилдитиокарбаматов некоторых металлов показало, что наиболее высока их растворимость в хлороформе [231, 233, 1480] (табл. 16).

Таблица 16

Растворимость диэтилдитиокарбаматов металлов в органических растворителях  
(в г/100 мл,  $T = 20^\circ\text{C}$ ) [233, 1224, 1480]

Элемент	Растворитель			Элемент	Растворитель		
	этил-ацетат	хлороформ	четырёххлористый углерод		этил-ацетат	хлороформ	четырёххлористый углерод
Cu(II)	0,1	3,3	0,2	Ni(II)	0,1	2,8	0,1
Zn(II)	0,6	11,8	0,6	Sb(III)	1,2	56,9	4,4
Cd(II)	Следы	2,0	Следы	Bi(III)	0,1	14,4	0,2
Sn(II)	Следы	17,0	0,1	Fe(III)	0,4	5,8	1,0
Pb(II)	0,1	6,6	0,2	Co(III)	0,3	7,5	0,4

Пирролидиндитиокарбаматы металлов (табл. 17) менее растворимы в органических растворителях, чем диэтилдитиокарбаматы [1224]. Гексаметилендитиокарбаматы металлов частично растворимы также в этаноле [98, 281] (табл. 18). Высокую по сравнению с другими элементами растворимость имеют дибутилдитиокарбаматы Co(III), Bi(III) и Cu(II) в  $\text{CCl}_4$  и бензоле, а также дибутилдитиокарбаматы Fe(III) в бутилацетате [39а, 493, 500].

В целом дитиокарбаматы металлов более растворимы в органических несмешивающихся с водой растворителях, чем дитизонаты,

Таблица 17

Растворимость (в г на 100 мл) пирролидиндитиокарбаматов металлов  
в органических растворителях ( $T = 20^\circ \text{C}$ ) [1224]

Элемент	Растворитель				
	этилацетат	хлороформ	четырёххлористый углерод	толуол	пиридин
Cu(II)	0,04	0,32	0,01	0,11	—
Zn(II)	0,04	0,70	0,04	0,28	—
Cd(II)	0,31	0,02	Следы	0,05	—
Sn(II)	0,04	1,77	0,19	0,15	—
Pb(II)	0,04	0,03	0,02	0,09	—
Ni(II)	0,14	0,09	0,02	0,07	0,17
Sb(III)	0,07	5,98	0,06	0,63	—
Bi(III)	0,16	26,37	0,06	0,55	—
Fe(III)	0,20	14,49	0,23	1,89	2,45
Co(III)	0,41	0,39	3,64	2,18	11,13
V(V)	0,14	5,55	0,14	0,36	—

Таблица 18

Растворимость гексаметилендитиокарбаматов металлов (моль/л)  
в некоторых растворителях [98, 281]

Элемент	Растворитель				
	вода	этиловый спирт	четырёххлористый углерод	бензол	хлороформ
Cu(II)	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Zn(II)	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
Cd(II)	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$
Pb(II)	$6,1 \cdot 10^{-6}$	—	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Ni(II)	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
Fe(II)	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
Co(III)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$
In(III)	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
Bi(III)	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$

оксиминолинаты, поэтому емкость органической фазы у них выше. По растворимости всех изученных диэтилдитиокарбаматов элементов (см. табл. 16) растворители можно расположить в следующий ряд: хлороформ > четыреххлористый углерод > этилацетат; а для всех изученных гексаметилендитиокарбаматов металлов: хлороформ > бензол > четыреххлористый углерод. Для пирролидиндитиокарбаматов такой последовательности не обнаружено. По способности растворяться в органических растворителях соединения металлов с реагентами весьма условно можно расположить в ряд: дибутил- > диэтил- > гексаметилен- > пирролидиндитиокарбаматы. Данные по

растворимости комплексов в органической фазе —  $S_{орг}$  — и в воде —  $S_{H_2O}$  — используют для нахождения констант распределения —  $K_D$  ( $K_D = S_{орг}/S_{H_2O}$ ) — и двухфазных констант устойчивости —  $\lg \beta_n \cdot K_D$ . Растворимость в воде дитиокарбаматов металлов определяют экспериментально [98] или рассчитывают, исходя из величин ПР, найденных ранее [482, 500].

Диэтил- и дибутилдитиокарбаматы характеризуются высокими константами распределения (табл. 19). Константа распределения дибутилдитиокарбаматов металлов на 1—3 порядка выше констант распределения диэтилдитиокарбаматов. Полученные значения двухфазных констант устойчивости в  $CCl_4$  сравнимы со значениями, найденными в хлороформе, за исключением дитиокарбаматов никеля и кобальта [500]. Величины двухфазных констант устойчивости, найденные таким путем, на несколько порядков отличаются от определяемых другими методами. Например,  $\lg \beta_n \cdot K_D$  диэтилдитиокарбаматов  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$  и  $Pb(II)$ , вычисленные из отношения растворимостей в хлороформе и воде, равны 15,88; 19,00 и 21,75 соответственно [500], а вычисленные по экстракционным данным в присутствии конкурирующих лигандов — 11,4; 12,4 и 18,3 соответственно [1467]. Различия в условиях опытов ( $\mu$ ,  $T$  и др.) оказывают, по-видимому, значительное влияние. Сопоставление растворимостей  $S_{H_2O}$  и  $S_{орг}$  реагентов и комплексов, констант распределения  $K_D$  и других взаимосвязанных величин для нахождения закономерностей при экстракции [231—233] затруднено из-за малочисленности необходи-

Таблица 19

**Константы распределения ( $\lg K_D$  — числитель) и двухфазные константы устойчивости ( $\lg \beta_n \cdot K_D$  — знаменатель) диэтил- и дибутилдитиокарбаматов металлов [500]**

Элемент	Хлороформ		Четыреххлористый углерод		Бензол		Бутилацетат	
	дЭДТК	дБДТК	дЭДТК	дБДТК	дЭДТК	дБДТК	дЭДТК	дБДТК
Cu (II)	9,34	10,74	8,34	10,84	8,11	10,84	8,88	10,81
	27,76	32,00	26,76	32,11	26,52	32,11	27,30	32,08
Pb (II)	7,41	8,66	6,48	7,83	6,72	8,28	6,48	7,78
	21,75	25,28	20,80	24,43	21,11	24,88	20,80	24,38
Zn (II)	5,28	7,18	4,81	7,15	5,11	7,15	5,11	7,11
	15,88	20,98	15,40	20,94	15,11	20,94	15,71	20,92
Cd (II)	5,88	8,30	5,81	7,98	5,81	8,11	5,51	7,94
	18,75	24,32	18,68	23,98	18,68	24,11	18,38	23,94
Ni (II)	6,36	8,30	5,67	8,00	5,83	8,20	5,95	7,85
	19,00	24,76	18,30	24,48	18,46	24,66	18,59	24,32
Co (II)	6,60	8,30	5,38	8,08	5,98	8,34	6,04	8,38
	19,76	24,78	18,53	24,56	19,15	24,81	19,20	24,86
Bi (III)	9,00	10,46	7,65	10,36	8,26	9,71	7,65	10,36
	36,58	42,34	35,20	42,26	35,80	40,60	35,20	42,20
Mn (II)	3,40		3,15		3,11		3,45	
	10,48		10,23		10,20		10,52	

мых данных. Например, растворимость дитиокарбамовых кислот в органических растворителях практически не известна. Существование линейной связи между величинами констант устойчивости  $\lg \beta_n$  и основности реагентов  $pK$  найдено лишь в случае пиперидин-, гексаметилен- и диэтилдитиокарбаматов свинца [1467].

Экстрагируемость дитиокарбаматов чаще всего оценивают на основании констант экстракции. При их определении встречаются затруднения, связанные с нахождением равновесных концентраций и распределением лигандов при низких pH. Поэтому  $K_{ex}$  определяют главным образом, для элементов, экстрагирующихся в слабнокислой среде [482], без учета аномалий, наблюдающихся при экстракции и распределении дитиокарбамовых кислот [609]. Используются также методы, исключающие процессы распада реагентов. Наибольшего внимания заслуживают результаты, полученные при использовании для определения  $K_{ex}$  реакций обмена [70, 86, 102, 1528, 1637, 1714, 1844] и субстехиометрической экстракции [1636, 1638, 1749, 1801, 1873]. Для сопоставления экстрагирующей способности предполагается располагать элементы в последовательности возрастания величин  $(1/n) K_{ex}$ , где  $n$  — валентность элемента [1636]. Естественно, что этот ряд почти полностью совпадает с рядами устойчивости, растворимости и обмена (см. с. 207). Ряд экстракции показывает, что в серии гомологов величины  $(1/n) \lg K_{ex}$  (растворитель — хлороформ) уменьшаются с уменьшением атомного номера металла:  $Bi(III) > Sb(III) > As(III)$ ;  $Hg(II) > Cd(II) > Zn(II)$ ;  $Te(IV) > Se(IV)$ ;  $Tl(III) > In(III) > Ga(III)$  [1636].

Последовательность элементов в ряду экстрагируемости может изменяться от присутствия комплексообразующих анионов в водной фазе, например хлоридов при экстракции  $Au(III)$  [231],  $In(III)$ ,  $As(III)$  [1636], кинетических и других факторов, отмеченных в монографии [232] и обзорах [231, 233, 234].

Для количественного описания экстракции дитиокарбаматов используют также известные уравнения экстракции внутрикомплексных соединений [232] и их упрощенные варианты [667].

Заслуживают внимания теоретические разработки, позволяющие учитывать большинство факторов, наблюдающихся при экстракции дитиокарбаматов (распад, образование полядерных соединений и т. д.) [666, 1478, 1585, 1719, 1722, 1804, 1864]. В большинстве случаев приводятся константы экстракции  $K_{ex}$  и двухфазные константы устойчивости  $\beta_{n,0}$ , рассчитанные по уравнению  $\beta_{n,0} = K_{ex} (K_D / K_a)^n$  [1713, 1824].

Основную информацию получают из экспериментальных кривых в координатах процент экстракции ( $R$ )—pH. Полученные нами и построенные по литературным данным кривые экстракции  $\lg D_M$ —pH (или кислотность) представлены на рис. 16. На кривых экстракции наблюдаются аномальные минимумы. Впервые их появление было замечено при экстракции диэтилдитиокарбамата титана [1435], диэтил- и пирролидиндитиокарбаматов ванадия [660], пиразолилдитиокарбаматов молибдена и ниобия [111]. Позже аномальные минимумы и максимумы были обнаружены на кривых экстракции



диэтилдитиокарбаматов таллия [37] и ряда других металлов [35], дибутилдитиокарбаматов никеля [483] и меди [464], пирролидиндितिокарбаматов ниобия [183]. Минимумы на кривых экстракции появляются при рН 0—2 [111, 660], рН 4—5 [1435] и рН 6—8 [35, 483]. Очевидно, что причины их появления разные. Отмечалось, что при экстракции внутрикомплексных соединений, в том числе и дитиокарбаматов, минимумы могут быть разделены на неравновесные, которые сглаживаются при увеличении времени контакта фаз, и равновесные, которые при этом не изменяются [232]. Нами показано, что при экстракции дитиокарбаматов появление минимумов связано с изменением скоростей распада реагентов при изменении кислотности растворов, с изменением ионного и валентного состояния элементов и с протеканием конкурирующих реакций с компонентами водной фазы [111]. В других случаях на появление минимумов влияет природа растворителя.

Существенное влияние оказывают кинетические факторы. В большинстве случаев дитиокарбаматы экстрагируются на 98—99% в течение 30 сек. [1199], одной [1051, 1083, 1650], двух [675] или пяти минут [115] (реагенты вводятся в водную фазу).

Медленно экстрагируются элементы, образующие инертные комплексы такие, как хром [546, 1431], рутений [87], иридий [115, 398]. Для обеспечения экстракции этих элементов используют нагревание [115, 546] или смеси растворителей  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  и  $CHCl_3$  (1 : 1 : 1) [1431]. Отмечается, что пирролидиндितिокарбамат серебра разрушается, если время экстракции метилизобутилкетонем превышает 30 сек. [1120]. При экстракции растворами дитиокарбамовых кислот или их аминными солями в органических растворителях многие элементы извлекаются достаточно полно за 15—20 сек. [887], 1—2 мин. [97, 675]. Специальными опытами было показано, что скорость установления равновесия экстракции в подобных случаях 5, 10, 30 и даже 40 мин. [86, 87]. Эти данные хорошо согласуются с известными теоретическими положениями о механизме элементарного акта экстракции [234]. Кривые зависимости процента экстракции от времени в некоторых случаях, например при экстракции диэтилдитиокарбамата меди [35] и пиразолиндितिокарбаматов рутения, имеют максимум. С увеличением времени экстракции процент экстракции рутения сначала увеличивается, а затем при продолжительном контакте фаз экстракция ухудшается. С течением времени на кривых в щелочной области (рН 9,75) появляется прямолинейный участок, параллельный оси абсцисс, и в системе устанавливается равновесие экстракции.

Скорость экстракции зависит от рН. При рН 3,15 соединения Pt (II) с пиразолиндितिокарбаматами экстрагируются хлороформом (реагенты вводят в водную фазу) всего на ~12%, палладия (II) — на 95%, а при рН 9,75 — на 90 и 98% соответственно (рис. 17) [87]. Время достижения равновесия экстракции — соответственно 10 и 5 мин.

На форму кривых экстракции влияет так же концентрация реагентов. Естественно, что коэффициент побочной реакции  $\alpha_{ДТК}$  сильно

изменяется с изменением кислотности \*. Поэтому при экстракции в кислой среде ( $pH < 2$ ) на кривых экстракции появляются минимумы различной глубины, и время достижения равновесия экстракции увеличивается. Это безусловно неравновесные минимумы, потому что при увеличении времени контакта фаз они исчезают. Так как очевидно, что концентрация реагентов в кислой среде уменьшается за счет распада, часто для экстракции используют 1%-ные [97, 887], 2%-ные [1518] и 5%-ные [1650] растворы реагентов для обеспечения многократного ( $10^4$  и более) избытка по отношению к экстрагируемому элементу. В результате выходящие ветви кривых экстракции

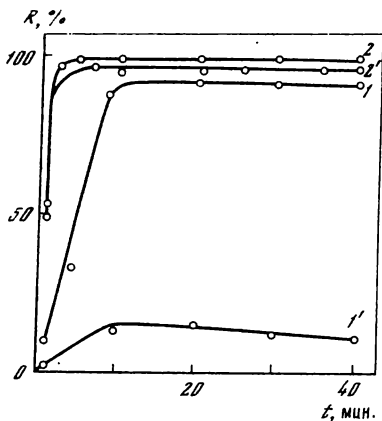


Рис. 17. Экстракция соединений платины (Pt) и палладия (Pd) ( $4 \cdot 10^{-4} M$ ) с 3-фенил-5-(фурил-2)-пиразолидинтиокарбаматом ( $5 \cdot 10^{-3} M$ ) хлороформом в зависимости от времени

- 1 — pH 9,75 (Pt);
- 2 — pH 9,75 (Pd);
- 1' — pH 3,15 (Pt),
- 2' — pH 3,15 (Pd)

элементов ( $R-pH$ ) значительно смещаются в кислую область, что вызывает часто неверные представления об устойчивости реагентов и комплексов. В действительности полнота экстракции обеспечивается при использовании менее концентрированных растворов реагентов 0,01—0,1%-ных [92] или 0,01—0,1 M [479, 536].

Показано, что при экстракции диэтилдитиокарбаматов кобальта, никеля, меди [1482], цинка, свинца, таллия, индия, марганца, олова, сурьмы [35], дибутилдитиокарбаматов никеля и меди [464, 483] (реагент берется в стехиометрическом количестве) равновесие устанавливается быстро. При использовании 10- и 100-кратных избыточных количеств реагентов равновесие устанавливается медленно, при-

\* Анализ уравнения, связывающего коэффициент распределения  $D_M$  и равновесные константы экстракции  $K_{ex}$ , с учетом побочных реакций позволяет полуколичественно объяснить некоторые из наблюдаемых фактов [1038].

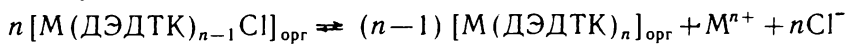
$$\lg D_M = \lg K_{ex} + \lg \alpha_{M(DTK)_n} - \lg \alpha_{M^n} + n(\lg [DTK^-] - \lg \alpha_{DTK}).$$

Здесь  $\alpha_{M(DTK)_n}$  — коэффициенты побочных реакций комплекса в органической фазе (включая константу распределения ( $K_D$ ), которая обычно не известна),  $\alpha_{M^n}$  — коэффициенты побочных реакций иона металла (образование гидросокомплексов, комплексов с маскирующими веществами и компонентами буферных растворов),  $[DTK^-]$  — общая концентрация несвязанного лиганда,  $\alpha_{DTK}$  — коэффициенты побочных реакций лиганда (включая побочные коэффициенты, связанные с протонизацией, распределением и, следовательно, экстракцией самого лиганда).

чем скорость экстракции зависит от природы растворителя. При 6–10-кратном избытке реагентов  $\text{CCl}_4$ , бензол, хлороформ почти не извлекают комплексов, а диэтиловый эфир, бутилацетат и, особенно, амлацетат экстрагируют хорошо. По этой причине рекомендуется экстракцию проводить смесями растворителей этилацетат—хлороформ (1 : 1), хлороформ—изоамиловый спирт (4 : 1) и др. [35].

На экстракцию малых количеств (ниже  $10^{-4}$  M) элементов оказывает влияние природа солей, присутствующих в водной фазе. Степень и скорость экстракции увеличивается в присутствии нитрата или хлорида натрия [35, 464, 483]. Особенно существенное влияние оказывают добавки ацетата натрия (0,1—0,3 M), который так же, как оксалаты, тартраты и другие комплексообразователи (более слабые, чем дитиокарбаматы), препятствует гидролизу ионов металлов [529].

Известно, что с изменением кислотности растворов часто изменяется ионное состояние элементов. В присутствии комплексообразующих анионов (например хлоридов в кислой среде) наряду с дитиокарбаматами  $\text{M}(\text{ДТК})_n$  образуются также разнолигандные комплексы  $\text{M}(\text{ДТК})_{n-1}\text{Cl}$ . Такие комплексы наблюдаются при экстракции Hg [1638], Au [1164], Pb [712], Re [91], Fe и Pt [782], As, Sb, Bi и Te [1636]. Возможность образования и экстракции подобных разнолигандных комплексов зависит от соотношения концентраций элемент—лиганд или комплексообразующий анион. Константы равновесия реакции



приведены в табл. 20.

Таблица 20

**Константы равновесия между диэтилдитиокарбаматными и разнолигандными галогендиэтилдитиокарбаматными комплексами некоторых элементов ( $T = 23 \pm 2^\circ \text{C}$ ) [1636]**

Элемент	lg K	Число опытов	Условия опытов	
			ДЭДТК/ $\text{M}^{n+}$	$[\text{Cl}^-]$ , моль/л
Hg(II)	$14,4 \pm 0,1$	28	0,2—1,7	0,002—5
Bi(III)	$8,5 \pm 0,3$	13	0,6—2,4	0,02—1
Sb(III)	$7,5 \pm 1,0$	28	0,5—2,4	0,05—0,5

Рений и молибден изменяют свою валентность с изменением кислотности растворов в процессе экстракции, образуя разнолигандные оксо- и оксохлоридные дитиокарбаматные комплексы [111, 324, 325]. Изменение состава экстрагирующихся соединений приводит к изменению констант экстракции  $K_{\text{ex}}$  и коэффициентов побочных реакций  $\alpha_{\text{M}}$  в уравнении экстракции. Минимумы в этих случаях не исчезают при увеличении времени экстракции, и их следует считать равновесными.

При выборе экстракционных систем учитывались способы их последующего практического применения. В технологических процессах

важны доступность и стоимость растворителей. Была исследована экстракция диэтилдитиокарбаматов Fe, Cu, Ni, Cr и Mn сульфированным керосином при соотношениях органической и водной фаз — 1 : 7 и 1 : 10, времени контакта фаз — 20 мин. и времени отстоя — 10 мин. В этих условиях наблюдалась флотация дитиокарбаматов. При равном соотношении фаз происходила экстракция. Комплексы металлов разрушали  $\text{HNO}_3$  или смесью  $\text{HNO}_3$  с  $\text{HCl}$  и повторно использовали керосин [401]. Для более полного извлечения микроэлементов перед спектральными определениями экстракцию проводили, применяя смеси реагентов (например диэтилдитиокарбамат натрия и аммоний пирролидиндитиокарбамат [1120], диэтилдитиокарбамат натрия—дитизон [1135, 1385] и др. [290, 292]).

Подробно исследовались различные растворители, применяющиеся в экстракционно-атомно-абсорбционном анализе. Показано, что при использовании ацетона, насыщенного хлоридом кальция, дитиокарбаматы Ti(IV), Cr(III), Fe(II, III), Ni(II), Zn(II), Co(II), Cu(II) [1254, 1255] и Mn(III) [152a] экстрагируются на 75—90%.

Особенно перспективной оказалась система гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат—амилацетат [92] или бутилацетат [536]. При этом повышается чувствительность определения примерно в пять раз по сравнению с водными эталонами [12]. Гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат является лучшим реагентом при экстракции и в других методах (разделение, концентрирование). Привлекает простота синтеза, устойчивость, чистота, доступность и малая стоимость реагента, поскольку исходные вещества для его получения являются отходами производства [270].

Совокупность других факторов, связанных с применением дитиокарбаматов вторичных аминов в анализе (состав, строение и т. д.), рассматривается ниже, для каждого элемента в отдельности.

## ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ

### Медь

Дитиокарбаматы являются специфичными реагентами на медь. Комплексы меди с дитиокарбаматами получены [804, 1222] и применены в анализе первыми [728, 812, 1354].

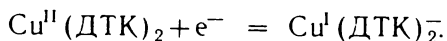
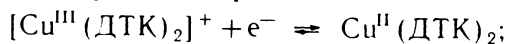
Дитиокарбаматы меди(I) образуются в водных растворах только в присутствии восстановителей (гидразин) [935]. Они неустойчивы и быстро превращаются в дитиокарбаматы меди(II) [580, 582, 583, 730]. Диалкил-, пиперидин и пирролидиндитиокарбаматы меди(I) устойчивы в инертной атмосфере. На воздухе устойчивы только *n*-галогенфенилдитиокарбаматы меди(I) [268]. Препаративным путем соединения диалкилдитиокарбаматов меди(I) получают в безводных растворителях [580, 582, 898, 1003]. Найдено, что молекулярный вес этих соединений в растворах хлороформа и бензола больше 1000 [580, 582, 730, 898], что свидетельствует об их полимерном строении. Соединения диалкилдитиокарбаматов меди(I) парамагнитны и имеют структуру, в которой четыре атома меди расположены в углах тетраэдра [580, 583, 1010, 1588].

Дитиокарбаматы меди(II) образуются как в кислой, так и в щелочной средах в виде темно-коричневых осадков [935]. Основная потеря  $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$  происходит за счет разложения комплексов при нагревании до 250—350 °С. При этом образуются соответствующие сульфиды, а при 700—800 °С они переходят в окислы [1212].

Диэтилдитиокарбамат меди(II) в растворах хлороформа и бензола под действие рассеянного дневного света и света ртутной лампы низкого давления подвергается фотолизу, при этом темно-коричневая окраска исчезает [1298]. Для повышения светочувствительности диэтилдитиокарбамата меди(II) в экстракт четыреххлористого углерода вводят 2-окси-4-метоксибензофенон. При концентрации 0,04% он предотвращает обесцвечивание [221]. Окраска пиразолиндитиокарбаматов меди(II) под действием прямого солнечного света устойчива в течение нескольких часов в присутствии избытка реагентов в органической фазе [86]. Дибутилдитиокарбамат меди(II) в хлороформных растворах обесцвечивается в результате разложения на тиураммоносульфид и элементную серу [1859].

Гексаметилендитиокарбамат меди(II) обладает ингибирующим действием в реакциях окисления благодаря взаимодействию с радикалами, ведущими цепь окисления [160, 323].

В апротонных растворителях [1003] дитиокарбаматы  $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$  на платиновом электроде окисляются и восстанавливаются за счет одноэлектронных переходов



На ртутном каплюющем электроде восстановление комплексов  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ДТК})_2$  осуществляется в две стадии [744]. Природа алкильных заместителей сильно влияет на адсорбцию продуктов восстановления, потенциалы восстановления комплексов и обратимость первой ступени восстановления. Вторая ступень квазиобратима во всех случаях [1412].

В органических растворителях в присутствии пиридина дитиокарбаматы меди(II) образуют аддукты  $\text{Cu}(\text{ДТК})_2 \cdot n\text{Py}$  [23, 335, 778, 869, 1422].

При присоединении молекул электронодонорных оснований к дитиокарбаматам меди происходит изменение координационного числа центрального атома Cu, и образуются пентакоординационные соединения с одной [562, 869] или двумя молекулами пиридина [238, 1086, 1087]. Связи  $\text{Cu}-\text{N}(\text{Py})$  направлены перпендикулярно плоскости  $\text{CuS}_4(\text{ДТК})$ .

Определены константы равновесия химических реакций, предшествующих одноэлектронному переносу, при комплексообразовании диэтилдитиокарбамата меди(II) с замещенными пиридинами [739].

Рентгеноструктурные исследования показали, что в твердом состоянии диэтил- [683], ди-*n*-пропил- [1377, 1379], метил-*N*-фенил- [1248] и пирролидиндитиокарбаматы меди(II) [1323] образуют димерные молекулы.

Считалось, что дитиокарбаматы меди(II) являются плоскими молекулами, в которых атомы серы образуют квадрат вокруг центрального атома металла [566, 1377, 1379, 1380]. Однако на основании рентгеноструктурного анализа [683] димера диэтилдитиокарбамата меди  $[\text{Cu}(\text{ДТК})_2]_2$  найдено, что атом меди выходит из плоскости четырех атомов серы на 0,26 Å и, таким образом, находится в некаченном тетрагонально-пирамидальном окружении (расстояния  $\text{Cu}-\text{S}$  2,85 Å,  $\text{Cu}-\text{Cu}$  3,54 Å [683]). Координационное число меди(II) в этом комплексе равно пяти [683, 685, 1380], а не четырем, как утверждалось ранее [566].

Определены магнитные моменты димеров при 77—300 К [962, 990]. При 4,2—5,6 К их величины сильно изменяются [1604] за счет слабого антиферромагнетизма димеров. Предполагается наличие косвенного обмена  $\sigma$ -типа за счет внеплоскостных связей [1603].

В растворах толуола спектры ЭПР диэтилдитиокарбамата меди(II) при 20 °С состоят из четырех хорошо разделенных компонент равной интегральной интенсивности, соответствующих спину ядра  $I=3/2$  [563]. В других растворителях (бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод) ширина линий изменяется незначительно [108, 1007, 1691]. Характер спектров ЭПР не зависит от структуры углеводородных заместителей у атома азота дитиокарбаматного лиганда. Он изменяется только в поликристаллах [22]. Показано, что во всех комплексах дитиокарбаматов меди(II)  $\pi$ - и  $\sigma$ -связи ковалентны [930, 1375, 1588]. Строгая ковалентность комплексов подтверждается теоретическими расчетами параметров спектров ЭПР по методу Хюккеля [1104].

В неводных средах дитиокарбаматы одно- и двухвалентной меди окисляются, образуя комплексы, в которых формальная валентность центрального атома равна трем [635, 683, 706, 933, 944, 1010, 1604, 1655]. Комплексы  $\text{Cu}(\text{III})$  существуют в виде мономеров и тетрамеров [916, 944, 1004, 1847]. При взаимодействии дибензилдитиокарбамата (ДБЗ) меди(II) с хлоридом меди(II) в безводном ацетоне образуется комплекс  $\text{Cu}(\text{ДБЗ})\text{Cl}$ . Расщепление линий ЭПР отвечает  $m_1=3/2$ . При соотношении реагирующих компонентов 1 : 1 и  $T=240$  К в спектре наблюдается дополнительная сверхтонкая структура, состоящая из четырех линий с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 1 : 1. Это указывает на взаимодействие неспаренного электрона меди(II) с одним ядром хлора. Связь  $\text{Cu}-\text{Cl}$  имеет в значительной мере ковалентный характер, вероятно, из-за *транс*-влияния дитиокарбаматного лиганда, который образует с ионом меди(II)  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи [239].

Для аналитических целей используются в основном внутрикомплексные дитиокарбаматы меди(II).

Дитиокарбаматы меди(II) осаждаются при pH 1—12 [638, 728, 935, 1230, 1317] и экстрагируются четыреххлористым углеродом [668], хлороформом [86, 111, 112, 1420], бутилацетатом [479], амил-ацетатом, метилзобутилкетонем [12, 92, 614, 1071], бензолом, толуолом, трибутилфосфатом, эфирами, спиртами [636], ацетоном, насыщенным раствором хлорида кальция [1255]. Указывается, что лучше

всего дитиокарбаматы меди(II) экстрагируются смесью амилового спирта с этилацетатом (3 : 1) [1543].

Растворы диэтиламмония диэтилдитиокарбамата [675, 887], гексаметиленаммония гексаметилендитиокарбамата [97] и пиразолиндитиокарбамовых кислот в органических растворителях [86] используют для экстракции ионов  $\text{Cu(II)}$  из растворов минеральных кислот (0,1—6 *M*  $\text{HCl}$  [479, 551, 820, 1225, 1473], 6—10 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [1208, 1635], смеси 2—3 *N*  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [1537, 1538], 3*N*  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [1225], 4—45 вес. %  $\text{H}_2\text{F}_2$  [1203]) и трихлоруксусной кислоты [498]. Экстракции не препятствуют при pH 7—9 цитраты [576], оксалаты, тартраты, роданиды, ацетаты, нитраты, иодиды, бромиды, бораты и тиосульфаты [636, 887]. Цианиды при  $\text{pH} \geq 8$  препятствуют экстракции [668]. Для удержания в растворе сопутствующих меди(II) элементов кобальта, никеля и др. обычно используют ЭДТА [767]. Из органической фазы медь реэкстрагируют 2%-ным раствором  $\text{KCN}$ . Из цианидных комплексов медь демаскируется формалином [887]. Экстрагирующиеся соединения имеют состав  $\text{Cu(ДТК)}_2$  [384, 521, 668], что подтверждается различными методами [380, 381, 384, 866, 1071].

На кривых экстракции дитиокарбаматов меди(II) наблюдаются характерные максимумы [35, 529] и минимумы [86, 111, 464]. Минимумы устраняются, если экстракцию проводить из фосфатных буферных растворов [464] при добавлении  $\text{NaCl}$  или  $\text{NaNO}_3$  в качестве «высаливающих» агентов [529], и если увеличить время экстракции [86].

Время экстракции ионов меди(II) 1%-ным раствором диэтиламмония диэтилдитиокарбамата в хлороформе равно 15—20 сек. [887]. Морфолиндитиокарбамат меди(II) экстрагируется на 90% хлороформом в течение 1 мин. [636] (не указывается, достигается ли равновесие экстракции). При экстракции диэтилдитиокарбаматов меди(II) четыреххлористым углеродом оптимальным является 500-кратный избыток реагента. Увеличение скорости и процента экстракции достигается введением в водную фазу ацетата натрия [529] и применением смеси растворителей этилацетата и хлороформа. Время установления равновесия экстракции в этом случае — 10 мин. [35].

Время достижения равновесия экстракции  $\text{Cu(II)}$  пиразолиндитиокарбамовыми кислотами в хлороформе — 30 мин. при более чем 10-кратном избытке реагентов. При экстракции  $\text{Cu(II)}$  в течение 30 мин. меньшими количествами реагента на кривых экстракции наблюдаются минимумы при pH 1—2  $\text{HCl}$ . Равновесная кривая экстракции  $\text{Cu(II)}$  3-фенилпиразолиндитиокарбамовой кислотой в хлороформе приведена на рис. 16 (кривая 1) [86]. Здесь же показана экстракция  $\text{Cu(II)}$  0,01%-ным раствором гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата в бутилацетате при соотношении объемов фаз 1 : 1,  $\mu \sim 1,0$  (кривая 2). Время, необходимое для установления равновесия, — 10 мин. [366a].

Константы экстракции и двухфазные константы устойчивости закономерно возрастают с увеличением числа арильных заместителей в молекуле пиразолина [86]. При переходе от дибутил- к диэтил-

Таблица 21

## Константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов меди(II)

Дитиокарбамат	Растворитель	$T, ^\circ C$	$\mu$	$\lg \beta_{n,0}$	$\lg K_{ex}$	Литература
Диэтил-	Хлороформ	$25 \pm 1$	0,1	27,10	—	[1458]
	»	—	1,0	27,76	13,84	[482]
	Четырех- хлористый угле- род	—	1,0	—	14,57	[482]
	»	—	—	26,76	—	[500]
	Бензол	—	1,0	—	13,86	[482]
	Бутилацетат	—	1,0	—	15,14	[482]
	Четыреххлори- стый углерод	20,0	0,1	—	14,1	[1528]
Дибутил-	»	20,0	0,1	26,12	13,7	[1523]
	Хлороформ	—	1,0	—	13,98	[482]
	Четыреххло- ристый углерод	—	1,0	—	15,70	[482]
	Бензол	—	1,0	—	15,50	[482]
Дифенил-	Бутилацетат	—	1,0	—	15,58	[482]
	Хлороформ	$25 \pm 1$	0,1	23,9	—	[1458]
Пирролидин-	»	—	0,1	24,7	—	[1458]
	»	$24 \pm 1$	0,1	—	10,06	[1189]
Гексаметилен-	»	$25 \pm 1$	1,0	21,9	6,75	[281]
Морфолин-	»	$25 \pm 1$	0,1	26,05	14,06	[1458]
5-Фенилпира- золин-	»	$20 \pm 1$	1,0	26,02	11,50	[86]
3-Фенилпира- золин	»	$20 \pm 1$	1,0	27,75	11,27	[86]
3,5-Дифенил- пиразолин-	»	$20 \pm 4$	1,0	32,23	12,49	[86]

морфолин- и гексаметилендитиокарбаматам эти константы, наоборот, уменьшаются. Они практически мало зависят от природы растворителя [482] (табл. 21). Ступенчатые константы устойчивости определены методом конкурирующих реакций с 8-оксихинолином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой в водно-этанольных растворах [1065, 1066, 1070] и методом Дирсена--Силена [1359, 1360].

Дитиокарбаматы меди(II) в органических растворителях имеют несколько полос поглощения. Поглощение при 600 нм отвечает одному  $d \rightarrow d$ -переходу. Поглощение в области 435--445 нм относят к  $d \rightarrow d$ -переходу между центральным атомом меди и лигандом ( $\epsilon \sim 12,5 \cdot 10^3$ ) [441]. Практически все фотометрические методы определения меди основаны на измерениях поглощения в этой области спектра. Полосу поглощения при 271 нм в гептане ( $\epsilon \sim 35,0 \cdot 10^3$ ) [381], вероятно, можно отнести к  $d \rightarrow d^*$ -переходам [1332, 1822].

Для повышения чувствительности фотометрического определения Cu(II) наиболее целесообразным и перспективным оказался путь



моделирования новых реагентов [443]. Поскольку большей чувствительностью по сравнению с другими обладают реагенты, содержащие сопряженные двойные связи, нами были изучены производные пиразолиндитиокарбаматов, имеющие электронодонорные заместители в положении 3. Найдены коэффициенты молярного погашения таких соединений с ионами меди(II) в хлороформе:

Заместитель в положении 3 пиразолинового ядра	$\lambda$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Заместитель в положении 3 пиразолинового ядра	$\lambda$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	435	2,06	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	441	2,82
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	440	2,64	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	442	3,1

Реакция меди(II) с 3-(*n*-хлорфенил)пиразолиндитиокарбаматом не уступает по чувствительности дитизону [130].

### Серебро

Серебро образует с дитиокарбаматами соединения, в которых оно имеет степень окисления I, II и III. Диалкилдитиокарбаматы серебра(I) получают осаждением из щелочных растворов или взаимодействием серебрянного порошка с тиурамдисульфидами [582].

Пирролидиндитиокарбамат серебра состава 1 : 1 получают осаждением избытком реагента (50%) из ацетатно-аммиачных буферных растворов. Осадок высушивают над безводным хлоридом кальция или нагреванием при 100—110 °С. Он разлагается при нагревании выше 290—295 °С. Масс-спектры пирролидиндитиокарбамата серебра содержат пик, соответствующий ионам (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NCS<sub>2</sub><sup>+</sup>, и не имеют пиков, соответствующих ионам, содержащим серебро [837].

Получены трифенилфосфиновые комплексы диалкилдитиокарбаматов серебра(I), молекулярный вес которых в растворах хлороформа и бензола на 30—50% ниже вычисленного теоретически для мономерных соединений [1154]. Это объясняется диссоциацией комплексов [711].

Диалкилдитиокарбаматы серебра(I) в растворах инертных органических растворителей образуют димеры, тетрамеры и гексамеры. В твердом состоянии они существуют в виде гексамеров [582]. В гексамерной молекуле [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>Ag]<sub>6</sub> атом серебра расположен в центре восьмигранника с шестью вершинами. В каждой из шести вершин восьмигранника расположены атомы S дитиокарбаматных лигандов, образующие координационные связи Ag—S. Каждый атом серы связан с двумя атомами серебра, координированных трехскладчато; дитиокарбаматные лиганды являются замыкающими [1009].

Дитиокарбаматы серебра(I) сравнительно устойчивы и не подвергаются автоокислению. В органических растворителях, не смешивающихся с водой, они легко окисляются тиурамдисульфидами, образуя окрашенные в голубой цвет соединения Ag(II) [583, 1588]. Обычно реакцию проводят в растворах толуола, бензола, хлороформа или их смесях с 0,5 М избытком тиурамдисульфидов. В растворах тетрагидрофурана при 1 М избытке тиурамдисульфидов появляется

красное окрашивание, которое связывают с образованием катиона серебра (III)  $[(n-C_4H_9)_2NCS_2]_2Ag^+$ . Через 10 мин. красная окраска переходит в голубую [627].

Диалкилдитиокарбаматы и гексаметилендитиокарбамат серебра (II) имеют в спектрах ЭПР хорошо разрешенную сверхтонкую структуру, обусловленную контактным взаимодействием спина неспаренного электрона со спином ядер атомов комплексообразователя. При комнатной температуре в спектрах ЭПР диэтилдитиокарбамата серебра (II) наблюдается дублет, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с ядрами изотопов  $^{107}Ag$  и  $^{109}Ag$  [332, 418, 1375]. Добавление к растворам диэтилдитиокарбамата серебра (II) донорноактивных добавок — оснований (пиридин, триэтиламин и пиколин) — приводит к изменению параметров спектров ЭПР и появлению новых линий в результате образования моноаддуктов  $[Ag(C_2H_5)_2NCS_2]_2 \cdot Py$  [227].

В соединениях серебра (II) с возрастанием индуктивного эффекта алкильных заместителей наблюдается bathochromный сдвиг максимумов поглощения в электронных спектрах. В ряду диэтил-, *n*-пропил-, изоамил-, изобутил- и изопропилдитиокарбаматов серебра (II) абсорбционные максимумы расположены при 603, 605, 607, 610 и 620 *нм* соответственно. Коэффициенты молярного погашения близки ( $\epsilon \sim 14,5 \cdot 10^3$ ) [583]. В фотометрическом анализе эти соединения не использовались. Известны аналитические методы, в которых используются парамагнитные свойства соединений дитиокарбаматов серебра (II) [418].

Так как дитиокарбаматы серебра (I) в органических растворителях поглощают свет ниже 300 *нм*, экстракционно-фотометрические методы определения серебра с помощью дитиокарбаматов не разрабатывались [668, 670]. Дитиокарбаматы используются, главным образом, для выделения серебра. Ионы серебра (I) осаждаются из растворов, содержащих тартрат-ион при pH 4—11 [935], и из 10—20%-ных растворов аммиака, не содержащих маскирующих веществ. При pH < 4 осаждение неполное [837]. Из растворов, содержащих тартраты и NaOH, осаждается гидроксид серебра, а не дитиокарбамат [112]. В присутствии иодидов и цианидов серебро (I) не осаждается дитиокарбаматами. Винная кислота и ЭДТА не препятствуют осаждению. Дитиокарбаматы серебра (I) мало растворимы в воде [474, 489].

При экстракции соединений серебра с дитиокарбаматами маскирующие вещества действуют аналогичным образом [668]. Нейтральные растворы иодида калия и 0,05%-ные растворы KCN применяют для реэкстракции Ag (I) из соединений с диэтилдитиокарбаматом в хлороформе [887].

Диэтилдитиокарбамат серебра (I) количественно экстрагируется при pH 5—11 ксиололом, толуолом, бензолом, амилацетатом, хлороформом и четыреххлористым углеродом, из которых лучшим считается последний [1541].

Диэтилдитиокарбамат серебра (I) экстрагируется изоамиловым спиртом из аммиачных растворов. Однако экстрагируемое соединение

в органической фазе разрушается, причем тем быстрее, чем ниже концентрация аммиака. Поэтому рекомендуется проводить экстракцию из 15—20%-ной аммиачной среды в течение 2 мин. [528].

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в виде 1%-ного раствора в хлороформе или четыреххлористом углероде [887, 1208] экстрагирует серебро также из 4*N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [1208]. Если при этой кислотности экстракцию проводить менее концентрированными растворами реагента, образуется окрашенное соединение, малорастворимое в воде и в большинстве органических растворителей [675]. Это соединение получается при соотношении реагента и серебра(I), равном 1 : 0,83. При более высокой концентрации реагента осадок растворяется. В хлорной кислоте выделено соединение Ag(ДЭДТК)<sub>5</sub>ClO<sub>4</sub> [1636]. Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в хлороформе образует с ионами серебра(I) устойчивый комплекс, который экстрагируется из 0,1—6 *M* растворов HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Комплекс разрушается концентрированным аммиаком, 0,1 *M* раствором тиосульфата, 10%-ным раствором KSCN, 1*N* NaOH и 0,1 *M* ЭДТА [887].

Дибутилдитиокарбамат серебра(I) экстрагируется бутилацетатом из 10 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, смеси 2*M* HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и при pH 10—13 из буферных растворов, содержащих сульфосалициловую кислоту, при pH 4,8 [1530]. Это соединение плохо экстрагируется метилизобутилкетонем при pH 2—12. Хорошие результаты получают при экстракции метилизобутилкетонем из цитратных буферных растворов при pH 5 после добавления к раствору, содержащему ионы серебра, 1%-ных водных растворов диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата и аммоний пирролидиндитиокарбамата. Коэффициент распределения серебра между фазами в этом случае равен 1800. Образующийся комплекс серебра(I) восприимчив к длительности и энергичности встряхивания. Не рекомендуется проводить экстракцию более 30 сек. Однако после экстракции комплекс в метилизобутилкетоне устойчив более 8 час. При экстракции 25 *ppm* серебра(I) не мешают от 50 до 100 *ppm* F, Ca, K, Mg и Na [1120].

При экстракции 0,01%-ным водным раствором гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата в бутилацетате из растворов с pH 6 и  $\mu$ —1,0 время установления равновесного распределения серебра — 30 мин. При соотношении объемов фаз 1 : 1 коэффициент распределения равен 28. На кривой экстракции при значениях pH между 5,2—6,0 наблюдается уменьшение экстракции до 85% (см. рис. 16) [366a].

Потенциометрическим методом изучено комплексообразование ионов серебра(I) с диэтилдитиокарбаматом натрия в 75%-ном растворе этанола при 25 °C и ионной силе раствора 0,01. Показано, что образуется соединение состава 1 : 1, константа устойчивости которого, вычисленная по методу Ледена, равна  $1,0 \cdot 10^9$  [644].

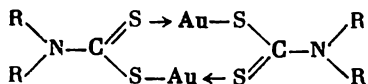
Методом обменной экстракции определены константы экстракции диэтилдитиокарбамата серебра(I) четыреххлористым углеродом. При 20 °C и  $\mu$ —0,1  $\lg K_{ex} = 11,90$  [1523] и 11,52 [1528]. Двухфазные константы устойчивости  $\beta_{n,0}$  равны 18,11 [1523] и 19,3 [1534].

Порошкообразный диэтилдитиокарбамат серебра (I), спрессованный в мембрану, используется, как обратимый ион-селективный электрод, для определения нитрат-иона [1337]. Дитиокарбаматы серебра (I) в растворах пиридина и не смешивающихся с водой органических растворителей применяются для поглощения арсина и стибина при фотометрических определениях последних [93, 94, 643, 671, 672, 923, 1643].

### Золото

Дитиокарбаматы взаимодействуют с ионами золота, образуя соединения, в которых золото находится в состоянии окисления I, II и III. Известны также разнолигандные соединения, содержащие одновременно золото в состоянии окисления I и III. Образующиеся комплексы в результате пиролиза при 600—700 °С на воздухе разлагаются с выделением металлического золота в виде пленки, что используется для приготовления стекол, в радиотехнике и в других областях [436].

Дитиокарбаматы золота (I) в твердом виде и в растворах образуют димеры:



Координационное число золота — 2, валентное состояние —  $5d^{10}$  [829, 870]. Двухъядерные диалкилдитиокарбаматы золота (I) в ИК-спектрах содержат полосу поглощения при 1506—1487  $\text{см}^{-1}$ . Ее относят к валентным колебаниям полуторной  $\text{C}=\text{N}$ -связи [651]. В диарил- и циклогексилдитиокарбаматах золота (I) частота колебаний этой связи уменьшается до 1490—1445  $\text{см}^{-1}$  [829].

На кривых спектров Рамана димера  $\text{Au}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$  в растворах хлороформа имеется четыре максимума при 813, 440, 340 и 185  $\text{см}^{-1}$ . Их появление связывают с валентными и деформационными колебаниями:  $\nu(\text{C—S})$ ,  $\delta(\text{S—C—S})$ ,  $\nu(\text{Au—S})$  и  $\nu(\text{Au—Au})$  [870].

Дитиокарбаматы золота (I) препаративным путем получают осаждением из растворов  $\text{HAuCl}_4$ , предварительно восстановленных на холоду сернистым газом, хлоридом или сульфитом натрия [582, 651, 829]. При перекристаллизации осадки иногда приобретают красноватый оттенок (вместо обычного желтого цвета) из-за тенденции кристаллизоваться с растворителем или за счет образования жидких кристаллов [582]. Диалкилдитиокарбаматы золота (I) мало растворимы в воде [478, 485, 511]. Несколько лучше они растворимы в спиртах и этиловом эфире, хорошо растворимы в ацетоне, особенно при нагревании. Растворимость комплексов в этилацетате, бензоле и хлороформе возрастает с увеличением протяженности углеродной цепи заместителей у атома азота реагентов. Однако при дальнейшем увеличении углеродной цепи эта закономерность нарушается. Так, диоктадецилдитиокарбамат золота (I) мало растворим во всех используемых растворителях. Малой растворимостью характеризуются дибензил- и гексаметилендитиокарбаматы золота (I) [829].

Комплексы золота (I) в меньшей степени, чем комплексы меди (I), подвергаются автоокислению кислородом воздуха или не подвергаются совсем.

В неполярных органических растворителях дитиокарбаматы золота (I) окисляются тиурамдисульфидами (см. раздел «Тиурамдисульфиды») [583]. На первой стадии окисления образуются парамагнитные дитиокарбаматы золота (II) с электронной конфигурацией  $sd^9$ . Спектры ЭПР этих комплексов в растворах бензола имеют четыре компонента сверхтонкой структуры, которые связывают со спином ядра  $3/2$  изотопа  $^{197}\text{Au}$  [418, 1588]. На второй стадии, при избытке в растворах тиурамдисульфида, образуются диамагнитные дитиокарбаматы золота (III) [583, 627].

Анализ спектров ЭПР монокристаллов дибутилдитиокарбамата золота (II), разбавленных диамагнитным комплексом никеля (II), показал, что соединение  $\text{Au(II)}$  является внутриклеточным. По строению оно подобно дитиокарбаматным комплексам  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Ag(II)}$  [1425].

Атом  $\text{Au}$  в мономере  $\text{Au}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$  имеет координационное число четыре. Один из дитиокарбаматных лигандов является бидентатным, а два других — монодентатными. Рентгеноструктурное исследование этого комплекса показало, что в кристаллах моноклинной сингонии координация атомов золота плоско-квадратная [1339].

В присутствии галогенов препаративным методом получены разнолигандные комплексы золота (III)  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+ \text{X}^-$ , где  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, \text{Ph}$  [631—635, 789, 1194]; а  $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$  [631, 651],  $\text{Br}^-$ ,  $\text{AuBr}_2^-$  [631, 635],  $\text{AuBr}_4^-$  [634],  $\text{CuBr}_2^-$  [633],  $\text{AgBr}_2^-$  [789],  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AgBr}_2^-$ , [1194]. Диамагнитные свойства этих соединений соответствуют низкоспиновой конфигурации  $d^8$  [635]. Атом  $\text{Au(III)}$  в катионе  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$  связан с четырьмя атомами серы и имеет планарную конфигурацию [631]. Анионы располагаются вблизи атома азота катиона и оказывают влияние на частоту колебаний  $\text{C}=\text{N}$ -связи в твердых образцах за счет ее поляризации. В растворах хлороформа такое влияние отсутствует. Электропроводность в растворах нитробензола соответствует электролитам 1 : 1 [1194].

Разнолигандные комплексы  $[\text{R}_2\text{NCS}_2\text{AuCl}_2]$  мало растворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях. Они мономерны в бензоле. Устойчивы к действию разбавленных оснований, кислот и слабых окислителей [651]. Разнолигандный комплекс дибутилдитиокарбамата золота (III) и дигалогенаурата (I) имеет в УФ-области спектра два максимума поглощения в метиленхлориде при 275 нм ( $\epsilon = 48 \cdot 10^3$ ) и 325 нм ( $\epsilon = 47 \cdot 10^3$ ) [631, 635].

Дитиокарбаматы используются в анализе для экстракционного отделения золота [1165], его концентрирования [28, 639] и определения спектрофотометрическим [1142, 1190], радиометрическим [1164, 1165], амперометрическим [174, 478, 486] и ЭПР [418] методами. Наибольшее значение в анализе имеют дитиокарбаматы  $\text{Au(I)}$  и  $\text{Au(III)}$ .

Соединения золота (I) с диэтил- и пирозолиндитиокарбаматами

хорошо экстрагируются хлороформом как в кислой, так и в щелочной средах. Следы ионов Au(I) хорошо экстрагируются субстехиометрическими количествами диэтилдитиокарбаматов меди(II) и цинка(II) в хлороформе из растворов 0,01—10 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащих аскорбиновую кислоту [622—624].

Амперометрическим титрованием показано, что диэтилдитиокарбамат натрия с ионами Au(I) образует соединение, в котором мольное отношение реагент : Au(I) равно 1 : 1 [478]. Диэтилдитиокарбамат золота(I) в растворах четыреххлористого углерода и хлороформа поглощает свет при 275—280 нм [485, 668].

Диалкилдитиокарбаматы золота(III) препаративным путем получают осаждением из водных растворов HAuCl<sub>4</sub>. Темно-коричневый осадок отделяют сероуглеродом и выпаривают при комнатной температуре. Остаток перекристаллизовывают из метанола [583]. Дитиокарбаматы золота(III) осаждают также из 1—3 M HCl, 1—5 M NaOH или NH<sub>4</sub>OH. При pH 1—5 (ацетатные буферные растворы) с пиразолиндитиокарбаматами сначала выпадает бледно-желтый осадок, который впоследствии буреет. Осадки плохо коагулируют и фильтруются, осаждение замедленное, маточный раствор все время мутный. При растворении в хлороформе на границе раздела фаз образуется желто-белая пленка. Цианиды препятствуют осаждению. Методом гетерометрического (турбодиметрического) титрования показано, что при осаждении ионов золота(III) диэтилдитиокарбаматом натрия образуется ряд комплексов: мало-растворимый в воде [AuS<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup> и -растворимые в воде {Au<sub>2</sub>[S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>}<sup>3+</sup> и {Au[S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sup>4+</sup> [655].

Некоторые авторы полагают [174, 478], что ионы Au(III) восстанавливаются и осаждаются в виде дитиокарбаматов золота(I). При pH 8,0 реакция восстановления катализируется органическими растворителями. В кислой среде последовательно экстрагируются комплексы Au(ДТК)Cl<sub>2</sub>, Au(ДТК)<sub>2</sub>Cl и Au(ДТК)<sub>3</sub> [486].

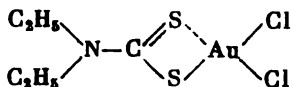
Соединение золота(III) с диэтилдитиокарбаматом натрия экстрагируется четыреххлористым углеродом при pH 5—11 [668], смесью хлороформа и изоамилового спирта (4 : 1) при pH 5,5—6,0 [28, 29], хлороформом из растворов, содержащих фторид и винную кислоту, [359] и трибутилфосфатом из хлоридно-аммиачного буферного раствора при pH 8,5—9,5 [1142]. При pH > 6 цианиды маскируют экстракцию Au(III); ЭДТА не мешает экстракции [668]. Добавка к растворителям трихлоруксусной кислоты увеличивает коэффициент распределения Au(III) [374].

Иодид золота(III) из 0,5—1 M HCl экстрагируется изоамиловым спиртом на 92—93% за 5 мин. после добавления 1—2 мл 1%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Соотношение водной и органической фаз 10 : 1 [527].

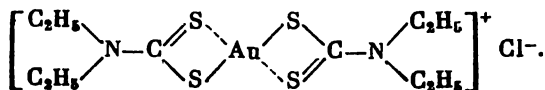
Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в четыреххлористом углероде при pH 0—12 экстрагирует Au(III) не полностью [675]. Дибутилдитиокарбамат золота(III) количественно экстрагируется бутилацетатом из 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HCl растворов или их смеси, а также при pH 1—13 [479].

Соединения золота(III) с пиразолиндитиокарбаматами натрия хорошо экстрагируются хлороформом. Равновесная кривая экстракции приведена на рис. 16.

Методом радиометрического экстракционного титрования ионов Au(III) диэтилдитиокарбаматами Hg(II), Cu(II) и Zn(II) в хлороформе и бензоле показано, что в 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl образуется два соединения [1164, 1165]. Первое соединение, образующееся при недостатке реагентов, соответствует плоско-квадратному комплексу (Au : ДТК = 1 : 1).



Второе соединение, образующееся при избытке реагентов, представляет собой ионный ассоциат (Au : ДТК = 1 : 2).



Экстрагируемость ионного ассоциата зависит от природы противоиона и увеличивается с увеличением полярности растворителя [1164, 1165].

Спектры поглощения диэтилдитиокарбамата золота(III) в бензоле содержат максимумы при 420, 475 и 570 нм ( $\epsilon \sim 2,5 \cdot 10^3$ ) [583], в трибутилфосфате — при 420 нм [1142]. Максимумы поглощения морфолиндитиокарбамата золота(III) лежат в области 440 ( $\epsilon = 1,8 \cdot 10^3$ ) и 317 нм ( $\epsilon = 37,25 \cdot 10^3$ ). Окраска этого комплекса устойчива в течение двух часов в концентрированных растворах HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>COOH. В присутствии HNO<sub>3</sub> или HClO<sub>4</sub> окраска быстро исчезает [1190].

## ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ

### Цинк

Дитиокарбаматы цинка(II) широко применяются, как ускорители вулканизации каучуков, фунгициды и инсектициды [1571]. Поэтому синтезировано большое количество различных производных. Например, соединений цинка только с дитиокарбаматами ряда тиофена получено свыше пятидесяти [523].

Дитиокарбаматы цинка при нагревании выше 300 °С в токе кислорода или аргона разлагаются, образуя сульфид цинка. При 600 °С в токе кислорода образуется окись цинка [952].

Комплексы цинка всесторонне изучены методами ПМР [687, 707, 710], УФ- и ИК-спектроскопии [262, 970, 1242, 1322, 1495] и рентгеноструктурного анализа [4, 684, 1130, 1504]. В разбавленных растворах недонорных растворителей комплексы мономерны; в твердом состоянии образуются димеры [Zn<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]. В димерах один лиганд образует четырехзвенный хелатный цикл с атомом металла, а другой координирует два атома цинка, действуя, как мостик, связываю-

ций две молекулы. Центросимметричный димер представляет собой искаженную тригональную пирамиду. Координационное число цинка равно пяти [2 : 4, 252, 564, 684, 896, 1130].

Существует и другая точка зрения на строение этих комплексов, согласно которой координационное число атома Zn в комплексе равно четырем [229].

Соединения с высоким координационным числом цинка образуются при полимеризации, а также в результате ассоциации с основаниями Льюиса [768, 897, 1456]. Аддукты дитиокарбаматов цинка с пиридином, первичными и вторичными алифатическими аминами удается выделить в твердом виде, а с анилином, дибензиламином, триэтиламином они существуют только в растворах [1013]. В аддуктах состава 1 : 1 [601] четыре атома серы двух лигандов и один атом азота основания образуют тригональную бипирамиду вокруг атома цинка. Координационное число цинка равно пяти [970].

В растворах ацетона при взаимодействии эквимольных смесей бутиламмоний диметилдитиокарбамата и галогенидов цинка были получены анионные комплексы  $\{ZnX_2[S_2CN(CN_3)_2]\}$ . В растворах метанола или при добавлении второго моля реагента — нормальные дитиокарбаматы цинка(II) [1264]. Разнолигандные комплексы цинка с дитиокарбаматами образуются при электрохимических реакциях [62].

Для получения пирролидиндитиокарбамата цинка(II) к 0,1 M раствору хлорида цинка добавляют 0,1 M раствор аммонийной соли реагента в соотношении 1 : 3. Белый хлопьевидный осадок промывают дистиллированной водой, сушат при 100—110 °C и хранят над безводным  $CaCl_2$ . Вещество плавится при 294—296 °C. Мольная доля цинка превышает на 0,33 содержание цинка в расчете на состав комплекса 1 : 2. В масс-спектрах при 80 эВ и 150—170 °C наблюдаются пики, соответствующие ионам  $Zn(ПДТК)^+$  и  $Zn(ПДТК)_2^+$  [837].

Ионы цинка(II) осаждаются при pH 2—11 в присутствии тартратов диэтилдитиокарбаматом [49, 219, 344, 543, 657, 668, 935, 1158, 1309, 1396, 1425], гексаметилен- [270], пиразолин- [68, 69, 722] и другими циклическими дитиокарбаматами [1228]. Осаждение количественное при pH 6—9 [657, 837, 1581]. Осаждение маскируют большие количества аммиака, цитраты и пирофосфаты [657]. Количественное осаждение ионов Zn(II) из растворов, содержащих сегнетовую соль, хлорид аммония и аммиак, возможно при pH < 9 только после удаления избытка аммиака выпариванием [935]. Турбодиметрическим титрованием [657] и элементным анализом [523] установлено, что в комплексе мольное отношение металл : реагент равно 1 : 2. Величины произведений растворимости диэтилдитиокарбаматов цинка(II), полученные различными методами, совпадают [369, 427, 476, 480, 1035, 1107, 1534]. Образование осадков  $Zn(ДТК)_2$  при высоких концентрациях цинка происходит ступенчатое. Сначала образуется растворимый комплекс  $Zn(ДТК)^+$ , затем малорастворимый  $Zn(ДТК)_2$ . Константа диспропорционирования первого комплекса  $2,0 \cdot 10^8$  [505]. Ступенчатое образование комплексов отмечается также в растворах ацетона [937].



Диэтилдитиокарбамат цинка(II) количественно экстрагируется четыреххлористым углеродом при рН 5—11 в присутствии тартратов [668, 1083]; хлороформом [196, 282] при рН 6—9 в присутствии 0,048 М цитратов [1246], из 0,24 М растворов винной кислоты [405] и уксуснокислых растворов, содержащих нитраты и бромиды при рН 5,5 [1061, 1063]; этилацетатом [507]; амилацетатом [1286]; этиловым эфиром и другими растворителями [1533]. Кривая экстракции диэтилдитиокарбамата цинка хлороформом приведена на рис. 16 (кривая 1) [1246].

Хлороформом хорошо экстрагируются гексаметилен- и пиразолин-дитиокарбаматы цинка [97, 105, 111]. Дибутилдитиокарбамат цинка экстрагируется бутилацетатом даже из 1,5 М НСl [479]. Гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат в виде 0,01 М раствора в бутилацетате количественно экстрагирует цинк при рН 2—8 [12, 536].

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в четыреххлористом углероде (0,04%-ный раствор) экстрагирует цинк из растворов, содержащих цитраты, при рН 7,5—8. При быстром проведении экстракции и большим избытке реагента цинк экстрагируется также из 1,5 М НСl [675].

Пирролидиндитиокарбамат цинка экстрагировали ацетоном, насыщенным хлоридом кальция, при рН 4—8 [1255], хлороформом и метилизобутилкетонем. [1301]. Хорошие результаты получены при экстракции метилизобутилкетонем диэтил- и пирролидиндитиокарбаматов цинка(II) [1120]. Кривая экстракции пирролидиндитиокарбамата цинка метилизобутилкетонем при соотношении водной и органической фаз 5:1 и времени экстракции 1 мин. приведена на рис. 16 (кривая 2) [1137]. При рН > 6 в присутствии ЭДТА и КСN цинк не экстрагируется [668, 887].

Из органической фазы цинк реэкстрагируют 1,5 М НСl [490, 507, 1063], 0,16 М НСl [282], 0,1 М НСl [331], 25%-ным раствором аммиака [405], 5%-ным раствором КСN и 10%-ным раствором цитрата при рН 10 [887].

Изучено распределение цинка между четыреххлористым углеродом и водной фазой, содержащей различные концентрации аммиака, гидроксил- и диэтилдитиокарбамат-ионов. Определены константы образования аммиаката и гидроксокомплексов цинка, константы устойчивости и коэффициенты распределения диэтилдитиокарбамата цинка [666].

Константы устойчивости дитиокарбаматов цинка определяют методом растворимости [252], экстракции и полярографии [1467]. Корреляция между величинами констант устойчивости комплексов и основностью дитиокарбаматных кислот не обнаружено. Пирролидин- и другие циклические дитиокарбаматы образуют комплексы такой же устойчивости, как и диэтилдитиокарбамат [1467] (табл. 22). Однако потенциометрическим методом (в растворах диметилформамида с «металлокомплексным» электродом) показано, что устойчивость комплексных соединений возрастает с увеличением основности серы в молекуле лиганда [457]. На величины констант

Таблица 22

## Константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов цинка

Дитиокарбамат	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$\mu$	$\lg \beta_{п.0}$	$\lg K_{ex}$	Литература
Диметил-	Хлороформ	22,0	0,01	9,1 *	—	[1467]
	Диметилформамид	25,0	0,1	10,88 *	—	[666]
Диэтил-	Четыреххлористый углерод	20,0	0,1	—	2,96	[1523]
	»	20,0	0,1	—	2,54	[1528]
	»	—	—	14,1	—	[666]
	»	—	1,0	—	3,22	[482]
	Хлороформ	22,0	0,01	11,4 *	—	[1467]
	»	—	1,0	—	1,96	[482]
	Диметилформамид	25,0	0,1	11,12 **	—	[457]
Дипропил-	Бензол	—	1,0	—	3,04	[482]
	Бутилацетат	—	1,0	—	3,54	[482]
	Диметилформамид	25,0	0,1	11,29 **	—	[457]
Дибутыл-	»	25,0	0,1	11,68 **	—	[457]
	Хлороформ	—	1,0	—	2,96	[482]
	Четыреххлористый углерод	—	1,0	—	4,52	[482]
	Бензол	—	1,0	—	4,32	[482]
	Бутилацетат	—	1,0	—	4,42	[482]
Пирролидин-	Хлороформ	24,0	0,1	—	7,55	[1189]
	»	22,0	0,01	9,8—10,4 *	—	[1467]
	Диметилформамид	25,0	0,1	11,07 **	—	[457]
Пиперидин-	Хлороформ	22,0	0,01	11,5 *	—	[1467]
	Диметилформамид	25,0	0,1	10,85 **	—	[457]
Гексаметилен-	Хлороформ	22,0	0,01	12,9 *	—	[1467]
	»	25,0	1,0	17,1 (16,5)	1,55	[98]
Морфолин-	Хлороформ	25,0	0,1	16,6	4,32	[1458]
5-Фенилпиразолин-	»	20,0	0,1	14,02	—0,50	[102]
3-Фенилпиразолин-	»	20,0	0,1	14,96	—1,52	[102]
3,5-Дифенилпиразолин-	»	20,0	0,1	19,78	—0,02	[102]
3-Фенил-5-(фурил-2)-пиразолин-	»	20,0	0,1	17,93	—0,61	[102]

\* Близкие значения констант устойчивости  $\beta_2$  получены полярографическим методом на фоне 1 М КСl при  $T = 25^\circ\text{C}$ .

\*\* Приведены константы устойчивости  $\beta_2$ .

экстракции диэтил- и дибутилдитиокарбаматов цинка природа растворителя влияет мало [482]. Увеличение содержания воды в смеси с диметилформамидом приводит к уменьшению констант устойчивости. Использование в качестве исходных солей хлоридов металла вместо перхлоратов приводит к уменьшению констант устойчивости дитиокарбаматов цинка на два порядка [457].

Кривые светопоглощения дитиокарбаматов цинка в органических растворителях имеют ряд максимумов в УФ-области спектра [262, 441, 1133, 1157, 1329]. Максимумы при 260 и 280 нм в диэтилдитиокарбамате цинка относят к внутримолекулярным  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам [1095, 1322].

Алкиларилдитиокарбаматы цинка — оптически активные соединения [447]. Кривые дисперсии вращения показывают, что вращение комплексов цинка максимально при 340—360 нм и равно  $6300^\circ$ , а вращение реагентов незначительно [446], что дает возможность определять цинк.

Диэтил- и дибензилдитиокарбаматы цинка в органических, не смешивающихся с водой, растворителях часто используются, как реагенты, для экстракции [1649], импрегнирования бумаги для капельного открытия элементов [258, 259, 296, 297]. Дитиокарбаматы вторичных аминов используются также для потенциометрических, амперометрических, турбодиметрических, фотометрических и атомно-абсорбционных определений цинка.

## Кадмий

Диэтилдитиокарбамат кадмия, как показано рентгеноструктурным анализом и измерениями молекулярных весов, в твердом состоянии и растворах при концентрации выше  $10^{-3}$  М представляет собой димер  $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$  [3, 5, 564]. Координационный полиэдр атома Cd — средний между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой. Две из четырех дитиокарбаматных групп выступают, как бидентатные хелатирующие лиганды, две других — как мостиковые лиганды, образуя складчатый восьмизвенный цикл, содержащий два кадмия, два углерода и четыре атома серы. Координационное число кадмия равно пяти (расстояния Cd—S составляют от 2,536 до 2,800 Å) [835].

Подобно диэтилдитиокарбамату цинка в гексаметилендитиокарбамате одна группа лигандов образует хелатное кольцо, а другие играют роль мостиков, связывающих два инвертированных атома кадмия [5, 564]. Семичленные гексаметиленовые циклы неплоские. В гетероцикле выделяется плоская часть и гофрированная. Восьмизвенный centrosymmetric металлцикл имеет конформацию «сконченного кресла» [3, 4].

В других работах предполагается образование мономерных молекулярных соединений [229], так как в дитиокарбаматах кадмия отсутствует фотозффект, характерный для внутримолекулярных соединений с заполненными и незаполненными *d*-орбиталями [262].

Двухъядерные диалкилдитиокарбаматы кадмия в бензоле с пиридином, 2,2'-дипиридиллом,  $\gamma$ -пиколином [601],  $\beta$ -пиколином, изохинолином и пиперидином [1805] образуют аддукты. Реакция с основаниями протекает сложно, так как существует равновесие мономер-димер:  $2\text{Cd}(\text{ДТК})_2 \rightleftharpoons \text{Cd}_2(\text{ДТК})_4$ .

Дитиокарбаматы кадмия представляют собой кристаллические вещества белого цвета, они осаждаются из растворов, содержащих оксикислоты, при pH 1—12 [68, 69, 167, 722, 935, 1228, 1230, 1485]. Ионы аммония, ацетата, нитрата и фосфата (0,1 M) не препятствуют осаждению [659]. При осаждении кадмия диэтилдитиокарбаматом натрия первоначально образуются растворимые  $[\text{CdДЭДТК}]^+$ -ионы. Константа диспропорционирования этих ионов гораздо меньше, чем у аналогичных ионов цинка [505]. При нагревании осадков дитиокарбаматов кадмия до 180—200 °С начальная потеря массы связана с выделением  $\text{H}_2\text{S}$ , образованием сульфида металла и последующим быстрым окислением органического остатка. Неорганический остаток представляет собой смесь сульфата, сульфида и оксида металла [1595]. Диэтилдитиокарбамат кадмия экстрагируют при pH 3—5 хлороформом и амилацетатом [548, 1062]; при pH 8,5—11 из цитратно-аммиачных и тартратно-аммиачных растворов хлороформом [345, 681], а из 10%-ных аммиачных растворов этилацетатом [507] и четыреххлористым углеродом [302]. Экстракция диэтилдитиокарбамата кадмия четыреххлористым углеродом затруднена [670]. При экстракции амилловым спиртом и амилацетатом органическая фаза мутнеет. Рекомендуется для экстракции использовать смесь этилацетата и четыреххлористого углерода [551, 1542]. Соединения кадмия(II) состава 1 : 2 с пирролидин- [1096, 1120], гексаметилен- [98] и пирозолиндитиокарбаматами [111] экстрагируются хлороформом при pH 2—14. Равновесие экстракции устанавливается в течение 2 мин. При экстракции метилизобутилкетонем равновесие достигается в течение 30 сек. [1120]. Равновесная кривая экстракции метилизобутилкетонем приведена на рис. 16.

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат (1%-ный раствор в хлороформе или 0,04%-ный в четыреххлористом углероде) экстрагирует кадмий из 4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [1208], 1,5 M HCl [1263], при pH 7,5—8 из растворов, содержащих цитрат-анион [675, 887]. Кадмий экстрагируется  $3,4 \cdot 10^{-3}$  M раствором диэтилдитиокарбамовой кислоты в хлороформе из цитратных или фосфатных буферных растворов при pH 2—11 на 99, 8% и более в течение 2 мин.; количественную и избирательную экстракцию осуществляют из 0,1—10 M NaOH. Экстракции диэтилдитиокарбамата кадмия препятствуют большая количества KCN (при pH < 7) и  $\text{S}^{2-}$  (> 0,1 g); перхлораты окисляют реагент [617]. ЭДТА маскирует экстракцию кадмия при pH > 7 [668]. Из органической фазы кадмий реэкстрагируют 0,2 M HCl [302, 347, 507]. Константы экстракции и устойчивости приведены в табл. 23. Корреляция этих величин с основностью дитиокарбамовых кислот наблюдается лишь в ряду дибутил- > дипропил- > диэтилдитиокарбамат [457].

Таблица 23

## Константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов кадмия(II)

Дитиокарбамат	Растворитель	T, °C	$\mu$	$\lg\beta_{л.0}$	$\lg K_{ex}$	Литература
Диэтил-	Диметилформамид	25,0	0,1	13,68 *	—	[457]
	Хлороформ	—	1,0	—	4,82	[482]
	Четыреххлористый углерод	20,0	0,1	17,83	5,41	[1528]
	»	20,0	0,1	—	5,13	[1528]
	»	—	1,0	—	6,50	[482]
	Бензол	—	1,0	—	6,02	[482]
Дибутил-	Бутилацетат	—	1,0	—	6,20	[482]
	Диметилформамид	25,0	0,1	14,07 *	—	[457]
	Хлороформ	—	1,0	—	6,30	[482]
	Четыреххлористый углерод	—	1,0	—	7,56	[482]
	Бензол	—	1,0	—	7,50	[482]
	Бутилацетат	—	1,0	—	7,44	[482]
Дипропил-	Диметилформамид	25,0	0,1	13,87 *	—	[457]
5-Фенилпиразолин-	Хлороформ	20,0	0,1	15,94	1,42	[102]
3-Фенил-5-(фурил-2)-пиразолин-	»	20,0	0,1	18,63	0,09	[102]
3,5-Дифенилпиразолин-	»	20,0	0,1	20,93	1,13	[102]
Пирролидин-	»	24,0	0,1	—	10,28	[1189]
Гексаметилен-	»	25,0	1,0	18,5	3,5	[98]
Морфолин-	»	25,0	0,1	—	10,28	[1458]

\* Приведена константа устойчивости  $\beta_2$ , полученная полярографическим методом.

На кривых светопоглощения дитиокарбаматов кадмия в метаноле, хлороформе [98, 262, 441, 687, 1332, 1333] и эфирах [1157] наблюдается ряд максимумов. Для экстракционно-фотометрических определений используют поглощение при 262 нм [681, 1096].

## Ртуть

Соединения ртути(II) наименее растворимы из всех изученных дитиокарбаматов металлов [476, 489, 1109]. Диэтилдитиокарбамат ртути(II) существует в виде двух кристаллических модификаций  $\alpha$ -Hg[S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (кристаллы бурого цвета) и  $\beta$ -Hg[S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (кристаллы белого или слабо-желтого цвета) [1056]. В анализе применяется  $\beta$ -форма, которая образуется при взаимодействии ионов ртути(II) с дитиокарбаматами в водных растворах ( $\alpha$ -форма образуется в органических растворителях при

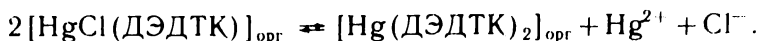
длительном стоянии). Эти формы отличаются друг от друга меж-  
атомными расстояниями Hg—S, положением и интенсивностью полос  
поглощения в ИК-спектрах и спектрах Рамана.

При взаимодействии хлорида метилртути с тиурамдисульфидами  
в органических растворителях основного характера образуется  
 $\text{CH}_3\text{HgS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм диэтилдитиокарбамата  
ртути(II) [755]. Ионы Hg(II) осаждаются дитиокарбаматами вто-  
ричных аминов при pH 2—14 из растворов, содержащих тартраты  
[315, 935, 1230, 1613]. Количественное осаждение наблюдается из  
тартратно-аммиачных растворов в присутствии ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  
 $\text{SO}_4^{2-}$  даже при очень малой концентрации ионов Hg(II) [27, 313,  
656]. Диэтилдитиокарбамат ртути(II) из растворов сулемы осаж-  
дается сразу, а из раствора азотнокислой соли — ступенчато. Сна-  
чала образуется растворимый в воде однозарядный катион (кон-  
станта диспропорционирования равна 0), а затем малорастворимое  
в воде соединение с мольным отношением металл : реагент 1 : 2 [503,  
505]. Из растворов 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или HCl диэтилдитиокарбамат  
ртути(II) осаждается также ступенчато. В растворах 1 M  $\text{HClO}_4$   
осаждается нерастворимое в воде и хлороформе соединение предпо-  
лагаемого состава  $\text{HgClO}_4 \cdot (\text{ДЭДТК})$  [1638].

При нагревании осадка пирролидиндитиокарбамата ртути(II)  
до 250 °C (в кислороде или аргоне) он разлагается с образованием  
 $\alpha$ -HgS и  $\beta$ -HgS [952].

Диэтилдитиокарбамат ртути(II) экстрагируется четыреххло-  
ристым углеродом, хлороформом [315], диэтиловым эфиром при  
pH 0—10 [742], смесью гептан—хлороформ [911]. ЭДТА не пре-  
пятствует экстракции диэтилдитиокарбамата ртути(II) четыреххло-  
ристым углеродом при pH 5—11 [1292]; цианиды не мешают экстрак-  
ции при pH 7—8, а при pH 8—10 ионы Hg(II) экстрагируются ча-  
стично. При pH > 10 в присутствии цианидов диэтилдитиокарбамат  
ртути(II) четыреххлористым углеродом не экстрагируется [668,  
670]. Экстракция Hg(II) полностью маскируется при введении  
в раствор иодида (1 M KJ, 3 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Реэкстракцию Hg(II) прово-  
дят 2%-ным раствором цианида калия или 1 M иодидом калия.  
Демаскирование в последнем случае проводят раствором аммиака  
[887]. При субстехиометрической экстракции диэтилдитиокарбама-  
том цинка из растворов, содержащих 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,1 N  $\text{HClO}_4$  и более  
чем 1,5 M хлорид-ионов, ртуть(II) извлекается не полностью. Суль-  
фат-ионы не мешают экстракции диэтилдитиокарбамата ртути(II)  
[1163, 1165].

Изучение субстехиометрической экстракции растворами диэтил-  
дитиокарбамовой кислоты в хлороформе показало, что в присутствии  
ионов хлора при ДЭДТК : Hg(II) < 1, образуется разнолигандный  
комплекс HgCl(ДЭДТК), что приводит к ухудшению экстракции.  
При увеличении соотношения ДЭДТК : Hg(II) до 2 экстракция  
также неполная, так как экстрагируется смесь комплексов  
HgCl(ДЭДТК) и Hg(ДЭДТК)<sub>2</sub>. Равновесие между двумя комплек-  
сами в органической фазе и ионами в водной фазе отражает  
уравнение:



Среднее значение константы равновесия этой реакции  $\lg K = 14,40 \pm 0,10$ . При высокой концентрации хлорид-ионов (5 М NaCl) в 0,5 М и 1 М HClO<sub>4</sub> с увеличением концентрации реагента хорошо экстрагируется комплекс Hg(ДЭДТК)<sub>2</sub>.

В растворах 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при ДЭДТК : Hg(II) < 1 образуется неэкстрагируемый комплекс Hg(ДЭДТК)<sup>-</sup>. При более высоких соотношениях получается хорошо экстрагирующийся комплекс Hg(ДЭДТК)<sub>2</sub>. При экстракции из растворов 1 М HClO<sub>4</sub> и соотношении ДЭДТК : Hg(II) < 1 образуется нерастворимый в воде и хлороформе осадок HgClO<sub>4</sub>(ДЭДТК), который при увеличении концентрации реагента превращается в экстрагируемый Hg(ДЭДТК)<sub>2</sub> [1636, 1638]. Пирролидиндитиокарбамат ртути(II) количественно экстрагируется при pH 1 пропиленкарбонатом [649].

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в виде 0,04%-ного раствора в четыреххлористом углероде количественно экстрагирует ионы Hg(II) из 4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,2 М HCl и при pH 7—8 из растворов, содержащих цитраты [675]. Ртуть(II) экстрагируется 1%-ным раствором диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата в хлороформе из 3 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2—6 N HNO<sub>3</sub> (кривая 1, рис. 16). Соединение Hg(II) с 5-фенилпиразолиндитиокарбаматом натрия хорошо экстрагируется хлороформом из растворов HCl и при pH 0—10 (кривая 2, рис. 16). Экстрагируемые соединения характеризуются высокими значениями констант устойчивости и экстракции (табл. 24).

Таблица 24

Константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов ртути(II)

Дитиокарбамат	Растворитель	T, °C	μ	lg β <sub>n,0</sub>	lg K <sub>ex</sub>	Литература
Диэтил-	Четыреххлористый углерод	20,0	0,1	44,56	32,12	[1523]
	»	20,0	0,1	—	29,1	[1528]
Морфолин-	Хлороформ	25 ± 1	0,1	41,00	28,1	[1458]

Растворы дитиокарбаматов ртути(II) поглощают свет в УФ-области спектра [670, 1331]. Максимумы поглощения в области 350—357 нм, характерные для π → π\*-переходов лигандов, мало интенсивны. Их используют при определении сравнительно больших количеств ртути (~50 мкг) [1541]. Максимумы поглощения дитиокарбаматов ртути(II) высокой интенсивности сдвинуты на 6—10 нм в коротковолновую область относительно максимумов поглощения, относящихся к внутрелигандным переходам [1332]. В анализе используют поглощение в CCl<sub>4</sub> при 275 - 278 нм [980]. Разнолигандный комплекс HgCl(ДЭДТК) в растворах хлороформа имеет дополнительный максимум поглощения при 250 нм (ε ~ 15,0 · 10<sup>3</sup>) [1638]. Ввиду того, что дитиокарбаматы ртути окрашены слабо, в анализе используют обменные реакции с цветными ионами и тиурамдисульфидами [1279].

Комплексы галлия(III) с дитиокарбаматами диамагнитны. Исследования строения комплексов галлия с дибензил- и N-метил-N-фенилдитиокарбаматами методами ПМР и ИК-спектроскопии в дейтерированном хлороформе показали, что для них характерна оптическая инверсия за счет вращения вокруг атома металла одновременно трех бидентатных лигандов [1408].

Комплексы галлия мало растворимы в воде [369]. Дитиокарбаматы осаждают ионы Ga(III) при pH 1,5—6 в виде осадков белого цвета, легко гидролизующихся, особенно при нагревании [547, 813, 851, 852, 935]. Диэтилдитиокарбамат галлия осаждается количественно при pH 2,7—5,0 (ацетатный буферный раствор). Винная и сульфосалициловая кислоты не препятствуют осаждению. Более чем 15-кратный мольный избыток оксалата натрия и ЭДТА препятствуют осаждению галлия. Осадок диэтилдитиокарбамата галлия растворяется в щелочах и аммиаке. При осторожном подкислении раствора осадок выпадает снова. Кислоты, за исключением уксусной, разлагают осадок [103].

Пирролидиндитиокарбамат натрия осаждают Ga количественно из ацетатных буферных растворов при pH 3,8—4,0. После высушивания при 110—120 °C его состав соответствует формуле  $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}_2)_3$  [929]. Ионы Ga соосаждаются с диэтилдитиокарбаматом кадмия при pH 4,0 [207].

Диэтил-, пирролидин- и пиразолидиндитиокарбаматы галлия экстрагируются четыреххлористым углеродом [670], хлороформом [111, 1189, 1191, 1530], бутилацетатом [479], амилацетатом и этилацетатом [547]. При экстракции хлороформом на границе фаз образуется пленка. В случае этилацетата диэтилдитиокарбамат галлия при pH 3 экстрагируется всего на 80%, но пленка не образуется. Диэтилдитиокарбамат галлия из растворов, содержащих винную или сульфосалициловую кислоты, экстрагируется этилацетатом при pH 1,5—5 (рис. 16). Препятствуют экстракции ЭДТА и оксалаты [947].

Соединение галлия с аммоний пирролидиндитиокарбаматом количественно экстрагируется хлороформом при pH 2—4,5 (время экстракции 2 мин.) [1191]. При pH 2,5 экстракции не мешают фосфаты; препятствуют экстракции ацетаты, фталаты, фториды, тартраты, цитраты и ЭДТА. Константа экстракции пирролидиндитиокарбамата галлия равна 11,37 (табл. 25) [1189].

После экстракции 1%-ным раствором диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата в хлороформе галлий реэкстрагируют 0,1 M HCl или водными растворами щелочей при pH > 9 [887].

На кривой светопоглощения диэтилдитиокарбамата галлия в четыреххлористом углероде максимумы не наблюдаются [670]. Пирролидиндитиокарбамат галлия в хлороформе имеет максимум светопоглощения при 308 нм ( $\epsilon = 2,5 \cdot 10^3$ ) [1191]. Дитиокарбаматы применяются для гравиметрических и экстракционно-фотометрических определений галлия.



Таблица 25

## Константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов галлия, индия и таллия

Элемент	Дитиокарбамат	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$\mu$	$\lg \beta_{n,0}$	$\lg K_{ex}$	Литература
Ga (III)	Пирролидин-	Хлороформ	24	0,1	—	11,37	[1189]
In (III)	Диэтил-	Четыреххлористый углерод	20	0,1	28,97	10,34	[1523]
		»	20	0,1	—	9,59	[1528]
	Гексаметилен-	Хлороформ	25	1,0	31,8	9,4	[98]
	3-Фенилпиразолин-	»	25	1,0	—	9,3	[136]
	3,5-Дифенилпиразолин-	»	25	1,0	—	11,8	[136]
Tl (I)	Диэтил-	Четыреххлористый углерод	20	0,1	5,68	—0,53	[1523]
		»	20	0,1	—	0,03	[1528]
		Хлороформ	25	0,1	7,26	0,54	[1844]

## Индий

Исследование кристаллической и молекулярной структуры пиперидиндитиокарбамата индия (III) показывает, что при координации индия с лигандами образуются четырехзвенные циклы, в которых все пары  $p_x$ -электронов C—S делокализованы. Для каждого из трех лигандов расстояния In—S одинаковы. Расстояние C=N короче, чем каждое из расстояний N—C, входящих в цикл. Три органических шестизвенных цикла имеют форму кресла. В проекции хелатные углы S—In—S (каждый  $69^\circ$ ) образуют фигуру типа пропеллера, соответствующую структуре сомкнутой тригональной пирамиды [995]. Диамагнитные дитиокарбаматы индия стереохимически нежесткие. Изменения ширины линий спектров ПМР в некоординирующих растворителях связаны с вращением одновременно всех трех хелатных циклов [1408]. В масс-спектрах диметилдитиокарбамата индия наблюдаются лишь пики частиц  $\text{In}(\text{ДТК})_2^+$  и  $\text{In}(\text{ДТК})^+$  [996].

Диэтилдитиокарбамат индия, осажденный при pH 4—5 и высушенный при  $105^\circ\text{C}$ , имеет состав  $\text{In}(\text{ДЭДТК})_3$  [851, 852]. Ионы индия осаждаются при pH 1,5—9 из растворов, содержащих оксикислоты [236, 547, 813]. В отличие от галлия, осаждению индия не мешает щавелевая кислота и ее соли, а также сульфосалициловая кислота [103]. Индий осаждается при pH 7—11 из растворов, содержащих тартраты и цианиды [1367]. При осаждении из щелочных растворов (pH > 12) в присутствии даже 200-кратных количеств ЭДТА диэтилдитиокарбамат индия превращается в гидроксид индия [887]. Диэтилдитиокарбамат индия менее растворим в воде,

чем диэтилдитиокарбамат галлия. Величины произведений растворимости, полученные различными авторами, отличаются друг от друга на два порядка [369, 1521].

Диэтилдитиокарбамат индия количественно экстрагируется хлороформом из ацетатно-аммиачных растворов при pH 3--5 [760]; при pH 8,8--10,4 в присутствии больших количеств винной кислоты [104]; из растворов, содержащих цитрат аммония и цианид калия, при pH 6--9 [1420]; четыреххлористым углеродом при pH 5--10 в присутствии тартрата и цианида калия [668]. ЭДТА препятствует экстракции при pH > 7. Винная, явелевая и сульфосалициловая кислоты не влияют на экстракцию  $\text{In}(\text{ДЭДТК})_3$  этилацетатом при pH 3--10 [103, 547]. После экстракции 1%-ным раствором диэтиламоний диэтилдитиокарбамата в хлороформе индий реэкстрагируется 3 M HCl или HBr. Индий не реэкстрагируется цианидами [887].

Связь между строением соединений и их способностью к экстракции не установлена из-за малочисленности соответствующих констант. Двухфазная константа устойчивости найдена только для гексаметилендитиокарбамата индия. Определены константы экстракции соединений индия с диэтил- и некоторыми циклическими дитиокарбаматами (в качестве растворителей использовались хлороформ и четыреххлористый углерод) (см. табл. 25).

Диэтилдитиокарбамат индия экстрагируется четыреххлористым углеродом медленно. Скорость и полнота экстракции увеличивается при использовании этилацетата и смесей хлороформа с этилацетатом или изоамиловым спиртом. В этих случаях достаточно проводить однократную экстракцию в течение 10--15 мин. [35].

Скорость установления равновесия при экстракции дитиокарбаматов индия зависит от способа введения реагентов и состава водной фазы. При экстракции малых количеств индия ( $10^{-6}$  M) раствором 3,5-дифенилпиразолиндитиокарбамовой кислоты в хлороформе из растворов, содержащих ацетатно-аммиачную буферную смесь и тартрат натрия, равновесие устанавливается в течение 5 мин. При pH 7,5--10,5 экстрагируется более 99% индия (кривая 1, рис. 16). Мольное отношение металл—реагент в комплексе равно 1 : 3 независимо от количества вводимого реагента. В отсутствие тартрата экстракционное равновесие устанавливается за 30 мин. При pH 7--11 экстрагируется 80% индия (кривая 2, рис. 16). Если натриевая соль реагента вводится до экстракции в водную фазу, равновесие устанавливается в течение 1 мин. Скорость установления равновесия экстракции уменьшается в присутствии боратов в водной фазе при pH 7,5. Лучшим экстрагентом является бензол [136].

Раствор диэтилдитиокарбамата индия в четыреххлористом углероде поглощает свет в УФ-области [668, 670]. На кривых светопоглощения диэтилдитиокарбамата индия в хлороформе и гептане наблюдается два максимума высокой интенсивности при 256 и 282 нм и один максимум малой интенсивности при 302--306 нм [1332].

Дитиокарбаматы практически не используются для прямых экстракционно-фотометрических определений индия, так как их соединения не имеют максимумов поглощения в видимой области спектра.

Дитиокарбаматы образуют соединения с ионами одно- и трехвалентного таллия. Изучены кристаллические структуры диметил- [1073], диэтил- [1403], дипропил- [1334], диизопропил- [1074] и диизобутилдитиокарбаматов одновалентного таллия [596].

Диалкилдитиокарбаматы таллия(I) в инертных растворителях и в кристаллическом состоянии представляют собой димеры [581, 584]. В диэтилдитиокарбамате  $[TlS_2CN(C_2H_5)_2]_2$  координационный полиэдр атома Tl — вытянутая тригональная призма, в которой соседние молекулы соединены между собой силами ван-дер-ваальса. Димерные молекулы других диалкилдитиокарбаматов имеют такое же строение, однако расположение связей металл—лиганд в них иное [1403]. Расположение атомов таллия в решетке изменяется в зависимости от размеров алкильных заместителей, входящих в состав молекул реагента. Координационное число также изменяется. Например, координационное число таллия в диэтилдитиокарбамате — шесть, а в диметилдитиокарбамате — семь [596]. Кристаллическое строение дитиокарбаматов таллия(III) не исследовалось.

Ионы таллия(I) осаждаются в присутствии тартрата и цианида при pH 2—14 [935, 1228, 1230, 1612]. При этих же значениях pH в присутствии тартрата, цианида и ЭДТА осаждаются диэтил-, пирролидин- и пиразолиндитиокарбаматы таллия(III) (осадки желтого цвета) [68, 69, 668]. При pH ~ 14 осаждаются, кроме ионов таллия(I), только ионы Pb(II) и Bi(III) [1612]. Отмечаются различия в составе соединений таллия(III) с диэтил- и гексаметилендитиокарбаматами в зависимости от кислотности и состава среды. На фоне 0,1 M HNO<sub>3</sub>, HCl, CH<sub>3</sub>COOH или KCl при pH ~ 3—5 (боратный буферный раствор) осаждаются соединения, в которых мольное отношение металл : реагент равно 1 : 2. При более высоких значениях pH образуются комплексы состава 1 : 3. Предполагается, что дитиокарбаматы таллия(III) диспропорционируют, образуя дитиокарбаматы таллия(I) и тиурамдисульфиды [501].

Автоокисление дитиокарбаматов таллия(I) в соединения таллия(III) не наблюдалось. Наоборот, при кипячении дитиокарбаматы таллия(III) (осадки желтого цвета) превращаются в дитиокарбаматы таллия(I) (осадки белого цвета) [935]. При окислении диалкилдитиокарбаматов таллия(I) тиурамдисульфидами образуются диалкилдитиокарбаматы таллия(III).

Дитиокарбамат таллия(II), вероятно, присутствует в концентрациях меньших, чем  $10^{-3}$  моль/л [584].

Соединения Tl(I) с пиразолиндитиокарбаматами более растворимы в воде, чем соединения Tl(III) [112]. Пронзведение растворимости определено лишь для диэтилдитиокарбамата таллия(I) [1038] (см. табл. 15).

Изучена экстракция хлороформом соединений Tl(I) ( $10^{-6}$  M, <sup>204</sup>Tl без носителя) с 0,1 M раствором диэтилдитиокарбамата натрия при 30 °C в зависимости от pH (HClO<sub>4</sub> и NaOH). Кривая экстракции (рис. 16, кривая 1) характеризуется восходящей ветвью, плато при

pH 10,1–12 и нисходящей ветвью. Равновесие экстракции устанавливается в течение 3 час. В органическую фазу переходят  $Tl(DЭДТК)$  и ассоциат  $Tl(DЭДТК) \cdot HЭДТК$ . В водной фазе находятся  $Tl^+$ ,  $Tl(DЭДТК)_2$  и незначительная часть  $Tl(DЭДТК)$  [1478]. Величины  $K_{ex}$ , полученные в хлороформе и четыреххлористом углероде, различаются между собой, хотя и найдены одинаковым методом (см. табл. 25) [1523, 1528].

Определены константы равновесия и распределения в системе  $Tl(I) - DЭДТК - CHCl_3$  в присутствии ЭДТА [1585].

Диэтилдитиокарбамат таллия(I) экстрагируется этилацетатом [547], хлороформом [858, 1585], *n*-гептаном, диэтиловым эфиром, метилизобутилкетонем, изобутиловым спиртом. В последнем случае отмечается минимум экстракции при  $pH \sim 6$  (рис. 16, кривая 2). Водная фаза содержит бифталат или борат,  $3,9 \cdot 10^{-5} M$  таллия(I) ( $^{204}Tl$  с носителем) и  $0,05 M$  реагента. Время достижения равновесия экстракции 5 мин. [37]. ЭДТА при концентрации, больше  $10^{-4} M$ , и  $pH > 7$  маскирует экстракцию диэтилдитиокарбамата таллия(I) четыреххлористым углеродом [668] и хлороформом [1585]. В четыреххлористом углероде при  $pH 8 - 8,5$  диэтилдитиокарбамат таллия(I) превращается в соединение  $Tl(III)$  в присутствии  $Te(IV)$ , который дает диэтилдитиокарбамат  $Te(II)$  [665].

Диэтилдитиокарбамат таллия(III) экстрагируется количественно при  $pH 8 - 11$  хлороформом из растворов, содержащих тартрат, цитрат, фосфат, борат, глицин, цианид, фторид, вольфрамат-ионы или ЭДТА [1585]. Дибутилдитиокарбамат таллия(III) экстрагируется бутилацетатом из соляно- или сернокислой среды [479].

Пиразолиндитиокарбаматы таллия(III) в заметных количествах экстрагируются хлороформом уже при  $pH 1$ . При  $pH 6 - 8$  наблюдается минимум экстрагируемости, а затем при  $pH \sim 10$  — максимум (рис. 16, кривая 3) [111, 112]. Дибензилдитиокарбамат цинка (0,03%-ный раствор в четыреххлористом углероде) экстрагирует  $Tl(III)$  из растворов  $4,5 M HCl$  или  $H_2SO_4$  [1649]. При экстракции 1%-ным диэтиламмоний диэтилдитиокарбаматом в хлороформе из  $2 M$  растворов кислот наблюдается частичное восстановление  $Tl(III)$  ( $\sim 5\%$ ) до  $Tl(I)$ .

Таллий(I) реэкстрагируется  $0,01 M H_2SO_4$ , в то время как таллий(III) остается в виде диэтилдитиокарбамата в органической фазе. Таллий(III) реэкстрагируется  $10 M HCl$  или смесью  $HCl$  и  $HClO_4$ . Он не реэкстрагируется  $1 M NaOH$ ,  $3 M HCl$  и 2%-ным  $KCN$  [887].

Диэтилдитиокарбамат таллия(I) в растворах хлороформа поглощает свет при  $245 nm$  [1585]. Диэтилдитиокарбамат таллия(III) в органических растворителях имеет один максимум слабой интенсивности в видимой области [668, 670, 1106] и два максимума высокой интенсивности в УФ-области спектра [1332]. Дибензилдитиокарбамат таллия(III) в четыреххлористом углероде имеет максимум при  $435 nm$  ( $\epsilon = 1,2 \cdot 10^3$ ) [1649].

Дитиокарбаматы применяются для отделения и экстракционно-фотометрического определения таллия.

## Лантаноиды

В растворах этанола бромиды лантаноидов со стехиометрическими количествами диэтилдитиокарбамата натрия образуют кристаллические комплексы  $\text{Ln}(\text{ДЭДТК})_3$ . При взаимодействии лантаноидов в этаноле с диэтилдитиокарбаматом натрия и этиленбромидом (при соотношении  $\text{Ln} : \text{ДЭДТК} : \text{EtBr} = 1 : 4 : 1$ ) образуются соединения  $\text{Et}_4\text{NLn}(\text{ДЭДТК})_4$ . Они хорошо растворимы в ацетонитриле и дихлорэтаноле и мало растворимы в этаноле, диэтиловом эфире и четыреххлористом углероде. Реакции проводились в атмосфере сухого, очищенного от кислорода, азота. В присутствии воды образуются основные соли трехвалентных металлов [716]. При обычных условиях в дихлорэтаноле соли лантаноидов взаимодействуют с дибутилдитиокарбаматом триэтаноламина, давая комплексы  $\text{Et}_3\text{NH}^+ [\text{Ln}(\text{S}_2\text{CN}(\text{Bu}-i)_2)_4]^-$ . Координационное число лантана в комплексах с дитиокарбаматами равно восьми [1502].

## ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ

### Титан

Дитиокарбаматы трех- и четырехвалентного титана получают только препаративным путем. Координационное число титана в этих соединениях пять, шесть, семь или восемь [641, 784].

Дитиокарбаматы титана(III) образуются при взаимодействии растворов л-циклопентадиенила (Ср) и монохлорида титана в водной среде с растворами натриевых солей дитиокарбаматовых кислот в атмосфере аргона. Симметричные бидентатные комплексы зеленого цвета  $\text{Cp}_2\text{TiS}_2\text{CNR}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n = \text{C}_3\text{H}_7, n = \text{C}_4\text{H}_9, n = \text{C}_5\text{H}_{11}$  или  $\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_5-$ ) представляют собой мономеры, обладающие парамагнитными свойствами, так как на атоме титана имеется один неспаренный электрон. Диметил-, диэтил- и пиперидилдитиокарбаматы титана можно очистить сублимацией в вакууме, а остальные комплексы при нагревании разлагаются [783]. При взаимодействии циклопентадиенила дихлорида титана с дитиокарбаматами натрия, взятых в отношении 1 : 2, при комнатной температуре в тетрагидрофуране без доступа воздуха образуются мономерные пятикоординационные комплексы желтого или коричневого цвета —  $\text{CpTi}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{Cl}$  ( $\text{R}_2 =$  диметил, диэтил, дипропил, пиперидил \*) [784].

Дитиокарбаматы титана(IV) получают при взаимодействии диалкиламидов титана с сероуглеродом и имеют красную окраску. Изучено строение нескольких типов комплексов:  $\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4$  [695, 770, 771],  $\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Cl}_3$  [594],  $\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{Cl}_2$  [641] и  $\text{CpTi}(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{X}_2$  [785, 1733]. Диэтилдитиокарбамат титана(IV) в дихлорэтаноле имеет два максимума поглощения в УФ-области спектра, которые относят к  $\pi \rightarrow \pi^*$ -внутрилигандным переходам, и один в видимой области спектра, который связывают с  $n \rightarrow \pi^*$ -пере-

\* Здесь и далее пиперидил (и пирролидин) =  $\text{NR}_2$ .

ходами или с переносом заряда [695, 1332]. В аналитической химии эти соединения еще не используются.

Сведения относительно возможностей применения реакций образования окрашенных дитиокарбаматов титана в анализе неоднозначны. В работе [1228] отмечается, что Ti(IV) не образует соединений с дитиокарбаматами. В то же время говорится, что при взаимодействии Ti(IV) с диэтилдитиокарбаматом появляется желтая окраска в хлороформном растворе, исчезающая через 10—20 мин. [1871]. При быстрой работе наблюдается пропорциональность между величиной оптической плотности и концентрацией титана. Рекомендуется использовать экстракцию диэтилдитиокарбамата титана хлороформом для отделения от алюминия при его определении [1434]. На кривой экстракции наблюдаются максимумы при pH 2 и 5,5 и минимум при pH 3,5—4,5 [1435]. Однако воспроизводимость опытов плохая. Титан(IV) экстрагируют ацетоном из растворов, насыщенных CaCl<sub>2</sub>, после добавления 0,005%-ного водного раствора пирролидиндитиокарбамата аммония при pH 2—4 [1255].

При осаждении титанилсульфата (pH~1) 10%-ным пирролидиндитиокарбаматом появляется осадок, который при добавлении ацетатного буферного раствора (pH~5) желтеет. Элементный анализ показал, что содержание в осадке титана гораздо меньше, чем рассчитано в предположении образования комплекса состава 1 : 3. Высказывается предположение, что в присутствии больших количеств ацетатов образуется пероксидисульфат титановой кислоты, а не дитиокарбамат титана [1227].

Исследование экстракции Ti(III) и Ti(IV) хлороформом (<sup>144</sup>Ti без носителя) с диэтил-, пирролидин-, гексаметилен- и пиразолидиндитиокарбаматами показало, что, независимо от условий опытов и природы реагентов, количество титана в органической фазе колеблется в пределах нескольких процентов без каких-либо закономерностей [144a]. Интенсивность желтой окраски при pH 2 и 5 выше, чем при других значениях pH. Количество ацетата натрия в растворе не влияет на количество титана, экстрагируемого в органическую фазу. По-видимому, в условиях опытов имеет место соосаждение титана с малорастворимыми в воде дитиокарбаматовыми кислотами и соэкстракция с органическими соединениями, образующимися в условиях опытов. Возможность образования окрашенных соединений, не содержащих металлов, дитиокарбаматами в органических растворах уже отмечалась ранее [1001].

## Цирконий

Взаимодействием диалкиламидов, Zr(NR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, с сероуглеродом получены диметил-, диэтил- и ди-*n*-пропилдитиокарбаматы циркония, Zr(S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Эти соединения, окрашенные в желтый цвет, мало растворимы в большинстве органических растворителей. Их электронные спектры в дихлорэтаноле имеют три максимума высокой интенсивности [695]. В аналитической химии они не используются. При экстракции диэтилдитиокарбамата ниобия хлороформом цирко-

ний(IV) флотуруется на границе фаз [491, 542]. При экстракции хлороформом соединения  $^{95}\text{Nb}$  с гексаметилендитиокарбаматом флотация  $^{95}\text{Zr}$  не наблюдается. Радиоактивный изотоп  $^{95}\text{Zr}$  остается в водной фазе [122].

## Германий

Прямым взаимодействием аминов с тетрахлоридом германия и сероуглеродом в четыреххлористом углероде при сильном охлаждении получены соединения  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{Ge}[\text{S}_2\text{CNR}_2]_2$  ( $\text{R}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_5\text{H}_{10}$ ). Это комплексы желтого цвета, нерастворимые в воде, хорошо растворимые в четыреххлористом углероде, хлороформе, бензоле и несколько хуже в диэтиловом эфире, метаноле, этаноле; они устойчивы в твердом виде и медленно разлагаются в растворах.

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат (1%-ный раствор в хлороформе) экстрагирует германий из 5 M HCl на 58%, из 5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1,5%, из 10 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 64%, из 5 N  $\text{H}_2\text{F}_2$  меньше чем на 0,05% и из 10 N  $\text{H}_2\text{F}_2$  на 0,8%. При высоких концентрациях HCl (>5 N) экстракцию не проводили, так как в этом случае хлорид германия экстрагируется растворителем [887]. Германий не экстрагируется этим реагентом из 1,5 N HCl [1263] и 4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [1209]. Природа, состав и механизм экстракции соединений германия не известны.

В производных диэтиламина, пиперидина и пирролидина наблюдается сильное поглощение в ИК-области спектра (при 1485, 1470 и 1460  $\text{см}^{-1}$  соответственно), которое относят к полуторной  $\text{C}=\text{N}$ -связи. На сигналы  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -протонов в спектрах ПМР группа  $\text{GeSC}(\text{S})$  оказывает одинаковое влияние. Аналогичными свойствами обладают соответствующие производные кремния [1579].

## Олово

Диэтилдитиокарбамат олова(II) получен в кристаллическом состоянии. Его строение исследовали рентгеноструктурным методом и методом Мёссбауэровской спектроскопии. Атом Sn(II) в этом соединении имеет конфигурацию искаженной тригональной бипирамиды [1029]. Получен в кристаллическом состоянии также диметилдитиокарбамат триметилолова(IV) [1497]. Изучены кристаллическая и молекулярная структуры диметилдитиокарбамата диметилхлорида олова [1110] и спектры Мёссбауэра ряда диалкилдитиокарбаматов олова(IV) [1261]. Исследование спектров ПМР показало, что соединения, подобные диэтилдитиокарбамату этилолова(IV), существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров [687].

Красно-оранжевые кристаллы  $\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$  получают при взаимодействии растворов  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и диэтилдитиокарбамата натрия (взятых в отношении 8 : 1) в абсолютном этаноле с последующей перекристаллизацией из дихлорэтана. Два диэтилдитиокарбаматных лиганда являются бидентатными, а два других — монодентатными; при этом атомы серы располагаются вокруг атома олова в виде искаженного восьмиугольника. Монодентатные лиганды нахо-

дятся в *cis*-положении друг к другу. Усредненные расстояния Sn—S для бидентатных лигандов равны 2,546(7) Å, для одного из моноидентатных — 2,504 Å [992].

Диэтилдитиокарбамат олова (IV) в органических растворителях поглощает свет в УФ-области спектра [1332]. В ИК-области спектра отмечаются полосы поглощения при 1507, 1148, 989, и 382  $\text{см}^{-1}$  [695] и расщепление полос поглощения C—S-связей, характерных для несимметричных дитиокарбаматов [709]. При термическом разложении диэтилдитиокарбаматов Sn(II, IV) образуются окислы и сульфиды [1725].

Sn(II) и Sn(IV) в водных растворах, содержащих хлориды, сульфаты, нитраты, ацетаты, тартраты, цитраты или ЭДТА, при pH 4,0—5,8 образуют творожистые осадки бледно-желтого цвета с диэтил-, пирролидин- и пиразолиндитиокарбаматами [112, 269, 668, 935, 1174, 1230]. При pH > 7,5 Sn(IV) не осаждается дитиокарбаматами. Следы Sn(II) при его высоких концентрациях в растворе обнаруживаются в осадках других дитиокарбаматов вплоть до pH 10. При pH > 4,8 ЭДТА препятствует осаждению пирролидиндитиокарбамата олова [1150].

Олово(II) экстрагируют 1%-ным диэтиламмоний диэтилдитиокарбаматом в хлороформе [1635] и четыреххлористом углероде [675], диэтилдитиокарбамовой кислотой [308, 350] и гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбаматом в хлороформе [97, 1676] из растворов 1—10 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,5—6 *M* HCl или их смесей. В этих же условиях дибутилдитиокарбамат Sn(II) экстрагируется бутилацетатом [479]. В слабокислой среде экстракции препятствуют фосфаты. На рис. 16 (кривая 1) приведена кривая экстракции гексаметилендитиокарбамата Sn(II) хлороформом из растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Экстракцию проводят после добавления  $2 \cdot 10^{-2}$  *M* раствора калиевой соли реагента к  $10^{-3}$  *M* растворам изотопа <sup>113</sup>Sn с носителем. Время экстракции — 1 мин. Реэкстракцию Sn(II) из органической фазы проводят 0,5 *M* раствором NaOH [887, 1168] или раствором KMnO<sub>4</sub> [308, 328].

Диэтилдитиокарбамат Sn(IV) экстрагировали на ~91% хлороформом из 10—12 *M* HCl [352], а также растворов HCl, содержащих 7 *M* LiCl [831]. Комплекс Sn(IV) с аммоний пирролидиндитиокарбаматом экстрагировали из 6 *M* HCl [1273]. На рис. 16 (кривая 2) показана экстракция хлороформом гексаметилендитиокарбамата Sn(IV). Время экстракции — 1 мин.; условия проведения экстракции такие же, как приведенные выше для Sn(II). Диэтилдитиокарбамат Sn(IV) экстрагировали при pH 4—6,2 из растворов, содержащих тартраты, цитраты, фосфаты, ЭДТА, бензолом [956], четыреххлористым углеродом [668], хлороформом [1174], смесью хлороформа и ацетона (5 : 2) [742]. Пирролидиндитиокарбамат олова (IV) экстрагировали хлороформом [1150].

Пиразолиндитиокарбаматы олова (IV) экстрагировали хлороформом, циклогексаном, изоамиловым спиртом. Лучший экстрагент хлороформ. В максимуме экстракции при pH 4 извлекается ~70%



олова. При концентрации тартрата натрия 0,5 М и выше экстракция Sn(IV) уменьшается на 15%. Цитраты и ЭДТА не влияют на экстракцию Sn(IV). На рис. 16 (кривая 3) показана экстракция гексаметилендитиокарбамата олова(IV) хлороформом из растворов, содержащих 0,1 М лимонную кислоту при 20-кратном избытке реагента. Время экстракции — 3 мин. Из щелочных растворов при  $pH > 7,5$  диэтил- [668] и пирролидиндитиокарбамат олова(IV) [1150] не экстрагируются. ЭДТА ухудшает экстракцию при  $pH > 4,8$ .

При экстракции Sn(IV) диэтиламмоний диэтилдितिокарбаматом или гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбаматом в хлороформе получают кривые экстракции с максимумами при  $pH$  5 и кислотности, соответствующей 3 М HCl. Экстрагируется в обоих случаях не более 35% элемента. Минимум экстракции наблюдается при  $pH$  0—1. Предполагается, что в солянокислой среде Sn(IV) восстанавливается до Sn(II), в то время как в серноокислых растворах восстановление незначительно [675].

Дитиокарбаматы олова(II) в органических растворителях бесцветны, в то время как соединения Sn(IV) окрашены в желтый цвет и поглощают свет в УФ-области спектра. Хлороформные растворы диэтил- [743] и пирролидиндитиокарбаматов олова(IV) [1150], полученные экстракцией при  $pH$  5,2, не имеют максимумов поглощения в видимой области спектра. Спектрофотометрические определения проводят, измеряя оптическую плотность при 400 ( $\epsilon = 2,48 \cdot 10^3$ ) или 440  $\mu m$  ( $\epsilon = 1,45 \cdot 10^3$ ) относительно растворов реагента в растворителе.

## Свинец

Монокристаллы диэтилдितिокарбамата свинца исследовались рентгеноструктурным методом [226]. Установлено, что два атома свинца связаны четырьмя дитиокарбаматными группами в димер. В отличие от диэтилдितिокарбамата цинка в структуре  $[Pb(ДЭДТК)_2]_2$  имеется восемь равных связей Pb—S 2,775 Å при равных валентных углах  $SPbS$   $155 \pm 1^\circ$  [229]. В ИК-спектрах  $[Pb(ДЭДТК)_2]_2$  наблюдаются характерные колебания полуторной C=N-связи при  $1500\text{ см}^{-1}$  [378, 784]. Это соединение обладает фотопроводимостью [262]. Поливинилхлоридная пленка хелата представляет собой ион-селективный мембранный электрод [1550]. Диалкилдितिокарбаматы свинца в растворах дихлорэтана взаимодействуют с галогенами, образуя соединения (ДТК)PbX, где X = Br<sup>-</sup> или J<sup>-</sup> [686]. Эти соединения пока не нашли применения в аналитической химии.

Дитиокарбаматы вторичных аминов взаимодействуют с ионами свинца при  $pH$  2—14 [935, 1230, 1485]. После высушивания в течение часа при 110–130 °С осадки дитиокарбаматов свинца, полученных из растворов, содержащих винную кислоту и цианид калия, при  $pH$  9 имеют состав 1 : 2 [703]. При нагревании выше 250 °С

в атмосфере кислорода или аргона пирролидиндитиокарбамат свинца разлагается с образованием смеси окислов и сульфидов [952].

Диэтилдитиокарбамат свинца осаждается количественно в присутствии винной кислоты при pH 9 [1550] в виде желтых кристаллов. При  $\text{pH} > 10$  из растворов, содержащих тартраты и цианид, вместе со свинцом осаждаются только кадмий, таллий и висмут [1612—1615]. Осаждение свинца возможно в присутствии 1,10-фенантролина [1035]. Из растворов, содержащих ЭДТА, свинец осаждается только при pH 5—6, при более высоких pH свинец не осаждается [668, 1038]. Диэтилдитиокарбамат свинца мало растворим в воде [1109] (величина ПР этого соединения приведена в табл. 15) [1035, 1107, 1534].

В водных растворах при наложении внешней э. д. с. (0,8 В) осадок диэтилдитиокарбамата свинца появляется не сразу. Вначале образуются растворимые в воде ионы  $\text{PbS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$ , а затем осадок состава 1 : 2, малорастворимый в воде. Среднее значение константы диспропорционирования  $[\text{Pb}(\text{ДЭДТК})_2]_2 - 9,17 \cdot 10^5$  [504, 505]. Диэтилдитиокарбамат свинца в смеси растворителей хлороформ—метилцеллозольв—вода дает на полярограммах волны [909], высота которых зависит от концентрации ионов свинца [910].

В бензоле дитиокарбаматы свинца дают на полярограммах волны, высота которых линейно изменяется при увеличении концентрации деполаризатора в определенном интервале. Верхний концентрационный предел зависит от растворимости комплексов в бензоле и определяется природой заместителя при атоме N в молекуле реагента. Нижний концентрационный предел в меньшей степени зависит от природы заместителя и определяется, главным образом, чувствительностью метода. В интервале концентраций комплексов, где  $i_{\text{пр}}$  подчиняется уравнению Ильковича и имеет диффузионный характер, электродный процесс близок к обратимому [59].

Диэтилдитиокарбамат свинца количественно экстрагируется из растворов, содержащих тартраты, цитраты или цианиды, четыреххлористым углеродом [668, 1198], хлороформом [858, 1628], смесью хлороформа и ацетона (5 : 2) при pH 1—10 [742], смесью пентанола и толуола (1 : 1) при pH 7 [40, 917, 918, 993], эфиром при pH 7,5—8,0 [1578]. ЭДТА при  $\text{pH} > 6$  препятствует экстракции [668]. Показано, что в ряду хлороформ, ксилол, бензол, четыреххлористый углерод лучшим экстрагентом является последний. Экстракцию диэтилдитиокарбамата свинца проводят, в основном, при pH 3—9,5. В этих условиях при экстракции амилловым спиртом или амилацетатом органическая фаза мутнеет [1541].

Дибутилдитиокарбамат свинца экстрагируется бутилацетатом в более кислых средах, таких как 1—10 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 2 М  $\text{HCl}$  [479]. На полноту экстракции свинца из кислых растворов и в других случаях оказывают влияние устойчивость, строение реагента, его концентрация и, по-видимому, условия проведения экстракции. Например, свинец из цитратных буферных растворов после добавления 0,4%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия экстрагируется метилизобутилкетонем при  $\text{pH} < 3$  не полностью.

Кривая экстракция, полученная с использованием радиоактивного изотопа  $^{210}\text{Pb}$  при соотношении водной и органической фаз 1 : 5 и времени перемешивания 1 мин., приведена на рис. 16 [861]. В случае аммоний пирролидиндителиокарбамата свинец при pH 1—3 экстрагируется метилизобутилкетонем в течение 1 мин. практически полностью [1137]. При использовании в качестве экстрагента метилизобутилкетона рекомендуют применять смесь водных 1%-ных растворов аммоний пирролидин- и диэтилдителиокарбамата (1 : 1). Коэффициент распределения свинца при pH 5 в этом случае 2300. Раствор после экстракции в течение 30 сек. отстаивается еще в течение 5—10 мин. Комплекс не разрушается при стоянии органической фазы в течение более 8 час. [1120].

Для экстракции свинца как из щелочных, так и из кислых сред более перспективны растворы реагентов в органических растворителях. Диэтиламмоний диэтилдителиокарбамат в хлороформе или четыреххлористом углероде экстрагирует свинец из 10 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [675], из 1,5 M  $\text{HCl}$  [1263] и из цитратных растворов при pH 7 [1198]. В тех же условиях свинец экстрагируется гексаметиленаммоний гексаметилендителиокарбаматом в хлороформе [97] или бутилацетате [12, 536].

Гексаметиленаммоний гексаметилендителиокарбамат в виде 0,2%-ного раствора в амилацетате экстрагирует свинец количественно при pH 1,8—2,2. (Во время экстракции в присутствии меди как макрокомпонента свинец со временем полностью вытесняется из органической фазы [151].) Дибензилдителиокарбамовая кислота в виде 0,03%-ного раствора в четыреххлористом углероде экстрагирует свинец из 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  [1649].

Дителиокарбаматы свинца в органической фазе не разрушаются при взаимодействии с щелочными растворами тартратов, 0,1 N  $\text{NaOH}$  и 2%-ным  $\text{KCN}$  [887]. Резко экстрагируют свинец из органической фазы 2 M  $\text{HCl}$  [40, 491, 507, 917], смесь  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$  [1198], 3,0—3,5 M  $\text{HCl}$  [887, 1649].

Последовательные константы устойчивости диэтилдителиокарбамата свинца в 75%-ном этаноле [ $\mu = 0,01$  ( $\text{KNO}_3$ ) при 25 °C] определены потенциометрическим методом ( $K_1 = 7,1 \cdot 10^3$ ;  $K_2 = 1,1 \cdot 10^4$ ) [645]. Константы устойчивости других производных определены полярографическим методом [1467], а двухфазные константы устойчивости и константы экстракции — методом распределения [98, 102, 482, 723, 1458, 1523, 1528] (табл. 26). Величины констант устойчивости, полученные методом распределения и полярографическим методом, практически не отличаются друг от друга. Линейная связь между величинами констант устойчивости дителиокарбаматов свинца и основностью реагентов существует лишь в ряду пиперидин- → гексаметилен- → диэтилдителиокарбамат [1467].

Дителиокарбаматы свинца поглощают свет в УФ-области спектра. Для спектрофотометрических определений оптическую плотность диэтилдителиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде рекомендуют измерять при 340 нм относительно растворителя [1541].

Таблица 26

## Константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов свинца

Дитиокарбамат	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$\mu$	$\lg \beta_{1,0}$	$\lg K_{ex}$	Литература
Диэтил-	Хлороформ	22	0,01	18,3 *		[1467]
	»		1,0		7,82	[482]
	Четыреххлористый углерод	20	0,1	20,19	7,77	[1523]
	»	20	0,1	—	5,74	[1528]
	»	—	1,0	20,80	8,62	[482, 500]
	Бензол	—	1,0	—	8,44	[482]
Дибутил-	Бутилацетат	—	1,0	—	8,62	[482]
	Четыреххлористый углерод	—	1,0	—	8,02	[482]
	Бензол	—	1,0	—	8,26	[482]
	Бутилацетат	—	1,0	—	7,88	[482]
Хлороформ	—	1,0	—	7,26	[482]	
	Пирролидин-	»	22	0,01	16,8 *	—
Пиперидин-	»	22	0,01	16,9 *	—	[1467]
Гексаметилен-	»	22	0,01	17,7 *	—	[1467]
	»	25	0,1	20,2	5,3	[98]
Морфолин-	»	25	0,1	21,90	—	[1458]
5-Фенилпиразолин-	»	20	0,1	16,75	2,23	[102, 723]
3-Фенилпиразолин	»	20	0,1	15,83	—0,65	[102, 723]
3-Фенил-5-(фурил-2)-пиразолин-	»	20	0,1	19,01	0,47	[102, 723]
3,5-Дифенилпиразолин-	»	20	0,1	21,00	1,20	[102, 723]

\* Близкие значения констант устойчивости  $\beta_2$  получены полярографическим методом на фоне 1 М КСl при  $T = 25^\circ\text{C}$ .

## ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ

## Мышьак

Дитиокарбаматы мышьяка представляют собой мономерные комплексы [1235], в которых связи центрального атома As с атомами S лигандов имеют различную длину [769]. Неэквивалентности двух C—S-связей в каждом из лигандов подтверждается величинами магнитных моментов, которые для серии соединений As(III) с диалкилдитиокарбаматами (диметил-, диэтил-, диизопропилдитиокарбаматами) составляют 4,5—5,0 Д [1219, 1790]. Валентным колебаниям C=N-связи в дитиокарбаматах As(III) в растворах хлороформа и в кристаллическом состоянии отвечают частоты при

1481  $\text{см}^{-1}$ , которые значительно ниже, чем у других дитиокарбаматов [748, 1115]. Несимметричное строение CSS-групп в комплексах As(III) подтверждается данными ПМР-, ИК-спектроскопии [709] и электронными спектрами в различных растворителях [1332]. Последовательное изменение частоты колебаний C=N-связи отмечается в ряду мономерных разнолигандных комплексов [1237, 1582, 1785].

В водных растворах ионы As(III) взаимодействуют с дитиокарбаматами, образуя осадки желтого цвета при pH 2—6 [638, 1228, 1230]. В этих условиях ионы As(V) не осаждаются и не восстанавливаются дитиокарбаматами.

Диэтилдитиокарбамат мышьяка(III) количественно экстрагируют при pH 5—5,5 из растворов, содержащих ЭДТА [668] или шавелевую кислоту [1209, 1370], четыреххлористым углеродом [955, 1451], хлороформом [162, 319, 844, 1507], диэтиловым эфиром [742, 1507], бензолом и ксилолом [1542].

Пирролидиндитиокарбамат мышьяка(III) экстрагируется в области от pH 6 до кислотности 8 M HCl или 10 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На кривой экстракции метилизобутилкетон в среде 1—3 M кислот и при pH 3 наблюдаются минимумы. Экстракции не препятствуют 1%-ный ЭДТА, 1000-кратные количества щелочных элементов и ионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{CN}^-$ . Количество экстрагированного As(III) не изменяется при встряхивании в течение 0,25—20 мин. В нейтральной среде при отношении водной и органической фаз 1 : 1 As(III) (изотоп  $^{76}\text{As}$ ) экстрагируется на 95% ( $D = 19$ ). В экстрагируемом соединении мольное отношение элемент : реагент равно 1 : 3. Эффективность экстракции возрастает в следующем ряду экстрагентов: четыреххлористый углерод < нитробензол < метилизобутилкетон [1097]. Мышьяк(III) экстрагируют из 1—5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворами диэтилдитиокарбамовой кислоты в хлороформе [348—350], из 1—10 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1%-ным раствором диэтиламоний диэтилдитиокарбамата в четыреххлористом углероде [675, 1370] или хлороформе [598, 988, 1203, 1537, 1635]. При однократной экстракции в течение 2 мин. 3%-ным раствором гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата в хлороформе из 1—18 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  извлекается не более 70% As(III). Из солянокислых растворов (рис. 16) или смеси 2,5 M HCl и 4—8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  экстракция количественная [264].

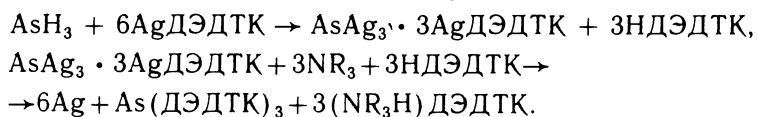
Реэкстракцию As(III) из органической фазы проводят 0,1 M NaOH [887].

Из растворов HCl и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (> 1 M) As(V) экстрагируется аммоний пирролидин- и диэтилдитиокарбаматами [1097]. Для полного извлечения As(V) рекомендуется его восстанавливать до As(III) гидрид калия [348, 350, 1370, 1451]. Для этого добавляют 2 мл 20%-ного раствора гидроксида калия к раствору As(V) в 2—6 M HCl, и смесь нагревают при 40°C в течение 5 мин. [1507]. Для удаления свободного иода добавляют метабисульфит калия или тиосульфат натрия. Тиосульфат восстанавливает мышьяк, но не полностью. Концентрация гидроксида калия для полного восстановления должна быть не менее 0,3 M, а тиосульфата — не более 0,02—0,3%, так как

большие избытки уменьшают количество экстрагируемого As(III) [1097].

При экстракции из солянокислых растворов разнолигандные комплексы As(ДТК)<sub>2</sub>Cl образуются в незначительном количестве [1636]. Мышьяк(III) из сернокислых растворов, содержащих иодид калия, экстрагируется четыреххлористым углеродом в форме двух разнолигандных комплексов AsJ<sub>2</sub>ДТК и AsJ(ДТК)<sub>2</sub> [1526]. В органических растворителях в соединениях As(ДТК)<sub>3</sub> и иодида мышьяка(III) быстро протекает изотопный обмен [1669]. Для комплексов As(ДЭДТК)<sub>3</sub> и As(ДЭДТК)<sub>2</sub>Cl в хлороформе  $lgK_{ex}$  равны соответственно 24, 42 и 18,0 [1873].

Растворы диэтилдитиокарбамата мышьяка(III) в четыреххлористом углероде [1542] или пирролидиндитиокарбамата мышьяка(III) в хлороформе поглощают свет при 340 нм незначительно. В последнем случае коэффициент молярного поглощения  $\epsilon = 3,38 \cdot 10^3$  [1152]. Для увеличения контрастности используют реакцию образования разнолигандных комплексов с дитизоном (Dz) и дитиокарбаматом в органических растворителях [1479]. В четыреххлористом углероде AsDz(ДЭДТК) поглощает при 430 нм [1528]. Еще более чувствительна и контрастна реакция Гутцайта. При восстановлении соединений мышьяка водородом в момент выделения образуется летучий мышьяковистый водород, который поглощается диэтилдитиокарбаматом серебра(I) в пиридине. Со временем желтый раствор приобретает красно-фиолетовую окраску [1592]. Применение других дитиокарбатов серебра, например пиразолиндитиокарбаматов в хлороформе, для поглощения арсина не приводит к появлению красно-фиолетовой окраски [93, 94]. Предполагается, что окраска возникает в результате образования золя серебра по схеме:



NR<sub>3</sub> — органическое основание.

Окраска появляется только при 60-кратном избытке диэтилдитиокарбамата серебра [672]. Молярный коэффициент погашения при 535—540 нм равен 1,34—1,50 · 10<sup>4</sup> [616, 1277]. Окраска устойчива в течение четырех час. Через сутки оптическая плотность уменьшается на 24% [899]. В качестве растворителя чаще всего используют пиридин [534, 619, 790, 893, 923, 1094, 1100, 1149, 1196, 1210, 1247, 1289, 1294, 1313, 1341, 1593], так как другие основания, такие как *l*-эфедрин [671], фенантролин, пиперазин и бруцин, снижают интенсивность поглощения в растворах хлороформа и смещают максимум оптической плотности до 505 нм [616, 1144, 1461].

Использование первичных аминов вызывает тот же эффект, что и применение пиридина ( $\lambda_{\max} = 525$  нм;  $\epsilon = 14,4 \cdot 10^4$ ) [1039]. Выход окрашенных продуктов зависит от многих факторов [653, 671]: от объема реакционной колбы, от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и количества выделившегося для восстановления водорода [838, 1128,

1247], от размера частиц цинка, который используют для получения водорода [415]. Рекомендуется применять омедненные гранулы цинка или цинковые опилки  $3 \times 5$  мм [1392]. Объем выделившегося водорода, необходимого для полного превращения мышьяка в арсин, должен быть равен 750—1000 мл при скорости поступления водорода в реакционную смесь 60 мл/мин и размере частиц цинка 850 мк [838]. Для устранения влияния сурьмы вводят  $\text{SnCl}_2$  [653, 828, 1100, 1247, 1277].

## Сурьма

При охлаждении до  $-80^\circ\text{C}$  трихлорид сурьмы взаимодействует с диэтиламино и сероуглеродом в петролейном эфире, образуя комплекс  $\text{Sb}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ . Кристаллы желтого цвета плавятся при  $136\text{--}137^\circ\text{C}$ , растворяются в хлороформе и теплом четыреххлористом углероде, устойчивы на воздухе. В ИК-области спектр этого мономерного соединения в вазелиновом масле содержит полосы при  $3000\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания С—Н-группы),  $1500\text{--}1430$  (деформационные колебания С—N-группы) и  $990\text{--}775\text{ см}^{-1}$  (колебания С=S-группы) [1236]. Электронные спектры диэтилдитиокарбамата сурьмы(III) в растворах хлороформа и гептана имеют два максимума высокой интенсивности и один низкой интенсивности при  $360\text{--}370\text{ нм}$  [1332]. Получены также мономерные разнолигандные комплексы  $\text{BtSb}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  [1237] и  $\text{JSb}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ , где  $\text{R}_2$  = диэтил, диизобутил, пирролидин или пиперидин [1582, 1785, 1827].

Пирролидиндитиокарбамат сурьмы(III) экстрагируют хлороформом количественно при pH 8—9 (2,5%-ный раствор реагента добавляли в водную фазу). Не препятствуют экстракции цитрат, цианид и ЭДТА. Так как на кривой светопоглощения пирролидиндитиокарбамата сурьмы(III) не наблюдается четкого максимума в видимой области, измерения оптической плотности проводят при  $350\text{ нм}$  ( $\epsilon = 4,5 \cdot 10^3$ ) или  $380\text{ нм}$  ( $\epsilon = 2,8 \cdot 10^3$ ) [1150].

При добавлении 0,01—0,1 М раствора дибутилдитиокарбамата к ионам  $\text{Sb(III)}$  при pH 0—9 и в среде  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется дибутилдитиокарбамат сурьмы(III), который затем экстрагируют бутилацетатом [479]. Ионы  $\text{Sb(III)}$  экстрагируют растворами диэтилдитиокарбамовой кислоты [43] или диэтиламоний диэтилдитиокарбамата в хлороформе [988, 1635], дибензилдитиокарбамата в четыреххлористом углероде [1649] из среды  $1\text{--}10\text{ М H}_2\text{SO}_4$ ,  $1\text{--}8\text{ М HCl}$ . Показано, что при экстракции  $\text{Sb(III)}$  из кислых сред 0,04%-ным раствором диэтиламоний диэтилдитиокарбамата в четыреххлористом углероде не мешают тиогликолевая и аскорбиновая кислоты, нодид калия [675]. Так как  $\text{Sb(V)}$  в кислой среде частично восстанавливается до  $\text{Sb(III)}$ , для предотвращения экстракции добавляют перекись водорода. Сурьму(III) реэкстрагируют в водную фазу 0,1 М  $\text{NaOH}$  [887].

Сурьма(III) количественно экстрагируется 3% ным раствором гексаметиленамоний гексаметилендитиокарбамата в хлороформе как из серно- или солянокислых растворов, так и из щелочных

растворов при  $\text{pH} < 9,0$ . Время установления равновесия экстракции 5 мин. Кривая экстракции приведена на рис. 16 [264]. Так же хорошо экстрагируются арилзамещенные пиразолиндитиокарбаматы сурьмы(III). Показано, что из 0,05—0,5 М HCl экстрагируются одновременно разнолигандные комплексы  $\text{Sb}(\text{ДТК})_2\text{Cl}$  и  $\text{Sb}(\text{ДТК})_3$ . Вычислены константы равновесия между разнолигандными и внутрикомплексными диэтилдитиокарбаматами сурьмы(III) (см. табл. 20) [1636].

Для спектрофотометрических определений Sb(III) перспективна реакция между стильбином и смесью диэтилдитиокарбамата серебра и *o*-фенантролина в хлороформе. В хлороформном растворе  $\text{SbH}_3$ , по-видимому, восстанавливает серебро (образуется коллоид красного цвета:  $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 1,6 \cdot 10^4$ ). В присутствии *o*-фенантролина  $\text{AsH}_3$ , вероятно, не взаимодействует с диэтилдитиокарбаматом серебра [1643].

### Висмут

Диэтилдитиокарбамат висмута,  $\text{Bi}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ , получают взаимодействием трихлорида висмута, диэтиламина и сероуглерода (1 : 9 : 3) в петролейном эфире при охлаждении до  $-80^\circ\text{C}$ . Экстрагируют комплекс кипящим четыреххлористым углеродом и затем испаряют его. Соединение  $\text{Bi}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$  устойчиво на воздухе и представляет собой мономер [1236].

Диалкилдитиокарбаматы висмута(III) имеют тетраэдрическую структуру; для них найдены высокие значения дипольных моментов [211]. В ИК-спектрах диалкилдитиокарбаматов висмута(III) наблюдаются валентные колебания связи  $\text{C}=\text{N}$  при  $1421\text{—}1465 \text{ см}^{-1}$  [378, 748] и характерные для несимметричных дитиокарбаматов колебания  $\text{C}=\text{S}$ -связи при  $978 \text{ см}^{-1}$  [709, 837]. В этих комплексах одна из дитиокарбаматных групп легко замещается на галоген. Получены разнолигандные комплексы  $\text{BiBr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ , в которых координационное число висмута равно пяти [1237]. В растворах четыреххлористого углерода или его смесях с хлороформом и бензолом получены склонные к димеризации разнолигандные комплексы  $\text{BiI}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$  ( $\text{R}_2 =$  диэтил, диизобутил, пирролидин или пиперидин). Координационный полиэдр атома Bi(III) в этих комплексах — квадратная пирамида [1582].

Внутрикомплексные дитиокарбаматы висмута(III) выделяют при  $\text{pH} 0\text{—}10$  из ацетатно-аммиачных растворов, содержащих тартрат, в виде желтых хлопьевидных осадков [36, 638, 658, 935, 1228, 1230]. Пиразолиндитиокарбаматы висмута(III) осаждаются из растворов 10 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 1—8 М HCl [81, 212]. ЭДТА и цианиды (при  $\text{pH} 5$ ) не препятствуют осаждению дитиокарбаматов висмута [664, 1397, 1485, 1624]. Для осаждения Bi(III) аммоний пирролидиндитиокарбаматом равные объемы 0,01 М  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  в 0,25 М  $\text{HNO}_3$  и 0,3 М реагента смешивают при  $\text{pH} 0\text{—}10$ , созданном добавлением HCl или NaOH. При  $\text{pH} > 10$  осаждение неполное. Через час осадки отфильтровывают, промывают раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  —  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{pH} 9$ ) или 0,5 М HCl (для осадков из щелочных растворов),



а затем дистиллированной водой. После высушивания при 100—110 °С соединение плавится при 259—262 °С. В растворах хлороформа или 50%-ного ацетона молярное отношение элемент : реагент равно 1 : 3 ( $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ нм}$ ) [837, 1179].

Диэтилдитиокарбамат висмута(III) экстрагируют количественно при pH 2—10 из растворов, содержащих оксалат, тартрат и ЭДТА, четыреххлористым углеродом [668, 670, 1174], хлороформом [742, 751, 1570], бутанолом или пентанолом [1119], хлороформом и этиловым эфиром [1577], смесью амилового спирта и этилацетата (3 : 1) [1543].

Пирролидиндитиокарбамат висмута(III) экстрагируют из растворов, содержащих лимонную кислоту, цианид калия и ЭДТА, четыреххлористым углеродом [1148, 1150], хлороформом, метил-изобутилкетонем и другими органическими растворителями при pH 2—10 [1096, 1179], и из сильноокислых сред [1225]. Висмут(III) экстрагируют 0,25%-ным диэтиламмоний диэтилдитиокарбаматом в хлороформе [1290] и 0,3%-ным дибензилдитиокарбаматом в четыреххлористом углероде из 1 M азотнокислой среды [1649]. Растворами диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата [675, 1635] и гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата [97, 98, 105] в хлороформе висмут(III) экстрагируют из 1—10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1—6 M  $\text{HCl}$ .

Пиразолиндитиокарбаматы висмута(III) экстрагируют из среды 1—5 M  $\text{HCl}$  и при pH  $\sim 0$ —14 в присутствии тартрата. Кривая экстракции соединения  $^{210}\text{Bi}$  с носителем (8 мкг) хлороформом и 0,2%-ным раствором 3-фенилпиразолиндитиокарбамата натрия при объеме фаз 10 мл и времени экстракции 1 мин. приведена на рис. 16 [81]. Висмут(III) реэкстрагируют из органической фазы 10 M  $\text{HCl}$  [507], 6 M  $\text{HCl}$  или  $\text{HBr}$  [887, 1779].

Показано, что при экстракции  $\text{Bi(III)}$  субстехиометрическими количествами диэтилдитиокарбамовой кислоты в хлороформе из кислых растворов при концентрации ионов хлора 0,02—1 M экстрагируются одновременно два комплекса —  $\text{Bi(ДЭДТК)}_2\text{Cl}$  и  $\text{Bi(ДЭДТК)}_3$ , — для которых  $\lg K_{\text{ex}}$  равны соответственно 29,1 и 41,4 [1636, 1873]. Найдены константы экстракции ряда дитиокарбаматов висмута(III) различными растворителями и вычислены двухфазные константы устойчивости (табл. 27). Закономерности изменения этих величин от строения реагентов или природы растворителя не обнаружены.

Спектр диэтилдитиокарбамата висмута(III) в органических растворителях содержит три максимума светопоглощения [1332]. Для спектрофотометрических определений используют максимум поглощения соединения  $\text{Bi(III)}$  с диэтилдитиокарбаматом при 354 нм ( $\epsilon \sim 10^4$ ) [751, 1174, 1543, 1636] и с пирролидиндитиокарбаматом при 360 нм ( $\epsilon = 9,86 \cdot 10^3$ ) [664, 837, 1096, 1150, 1179]. По сравнению с диалкил- и пирролидиндитиокарбаматами в пиразолиндитиокарбаматах висмута максимумы светопоглощения сдвинуты в область более коротких длин волн, а коэффициенты молярного поглощения на порядок выше [81].

Таблица 27

## Константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов висмута(III)

Дитиокарбамат	Растворитель	T, °C	$\mu$	$\ln \beta_{л,0}$	$\lg K_{ex}$	Литература	
Диэтил-	Четыреххлористый углерод	—	1,0	35,20	16,92	[482, 500]	
		20	0,1	35,42	16,79	[1523]	
		20	0,1	—	16,48	[1528]	
	Хлороформ	—	1,0	36,52	15,63	[482, 500]	
	Бензол	—	1,0	—	16,80	[482]	
Дибутил-	Бутилацетат	—	1,0	—	16,95	[482]	
	Хлороформ	—	1,0	—	15,30	[482]	
		Четыреххлористый углерод	—	1,0	—	17,34	[482]
		Бензол	—	1,0	—	16,68	[482]
	Бутилацетат	—	1,0	—	17,52	[482]	
Пирролидин-	Хлороформ	24	0,1	—	16,33	[1189]	
Гексаметилен-	Хлороформ	25	1,0	30,0	10,0	[98]	

## Ванадий

Ванадий при взаимодействии с дитиокарбаматами образует комплексы в состоянии окисления III, IV и V.

Соединения  $V(S_2CNR_2)_3$  ( $R_2$  = дибензил или метилфенил) представляют собой кристаллы коричневого цвета, которые на воздухе приобретают голубую окраску и разлагаются под действием влаги. Их получают и сохраняют в атмосфере сухого азота. Величины магнитных моментов соединений  $V[S_2CN(CH_2C_6H_5)_2]_3$  и  $V[S_2CN(CH_3)C_6H_5]_3$  равны 1,74 и 2,79  $\mu_B$  соответственно, характерны для двух неспаренных электронов  $d^2$ -конфигурации. Спектры ПМР комплексов при различных температурах связаны с двумя кинетическими процессами, а именно, *цис*—*транс*-изомеризацией и оптической инверсией за счет вращения относительно металла в *трис*-(бидентатном) хелатном комплексе [1408].

Соединения  $V(IV)$  с координационным числом восемь,  $V(S_2CNR_2)_4$  ( $R_2$  = диметил или диэтил), в растворах органических растворителей являются мономерами. Их синтезируют и хранят в атмосфере аргона или свободного от кислорода азота. В дихлорэтане диэтилдитиокарбамат ванадия имеет максимум поглощения высокой интенсивности в УФ-области спектра и максимум слабой интенсивности, соответствующий  $d \rightarrow d$ -переходом при 640  $\text{нм}$  [1718]. Валентные колебания C—N дитиокарбаматов  $V(IV)$  наблюдаются в области 1500  $\text{см}^{-1}$  [593, 695, 696].

Соединения оксованадия,  $VO(S_2CNR_2)_2$  ( $R_2$  = диметил, диэтил, диизопропил или пирролидин), получают при смешивании водно-

этанольных (1 : 1) растворов сульфата ванадила и натриевых солей соответствующих дитиокарбаматов [1266, 1267]. Диалкилдитиокарбаматы оксованадия (соединения зеленого цвета) и пирролидиндитиокарбамат (соединения коричневого цвета) в кристаллическом состоянии и растворах медленно окисляются кислородом воздуха (особенно производное пирролидина). В атмосфере сухого азота комплексы устойчивы длительное время.

На кривых светопоглощения мономерных соединений  $VO(S_2CNR_2)_2$  в сульфолене наблюдаются интенсивные максимумы при 450 и 550  $\mu\text{m}$ . В растворах пиридина и диметилсульфоксида максимумы светопоглощения наблюдаются при 600 и 750  $\mu\text{m}$ . Сдвиг максимумов светопоглощения объясняется образованием аддуктов оксованадия с основаниями  $VO(S_2CNR_2)Py$  (основание  $Py$  — пиридин и 4-метилпиридин) [1265, 1267].

В ИК-спектрах дитиокарбаматов оксованадия и аддуктов с основаниями валентные колебания  $V=O$  наблюдаются в области 946—992  $\text{cm}^{-1}$ , валентные колебания  $C\equiv N$  — в области 1491—1546  $\mu\text{m}$  [738, 1267].

Спектры ЭПР комплексов четырехвалентного ванадия являются типичными для соединений ванадия, имеющих аксиальную симметрию [42, 172, 305, 332, 1268, 1486, 1535]. Исследование методом ЭПР диэтилдитиокарбамата оксованадия показало, что в растворах толуола существуют четыре комплекса, отличающиеся  $g$ -факторами. Предполагается возможность присоединения дитиокарбамовой кислоты в *транс*-положение к иловому кислороду [242]. Устойчивы к воздействию кислорода воздуха мономерные комплексы циклопентадиенилванадия (IV). Соединения  $[CpV S_2CNR_2]X$  ( $R$  = диметил, диэтил, диизопропил, дибутил, а  $X = BPh_4, BF_4, ClO_4$  и  $PF_6$ ) изучены методами ИК-, УФ-, ЭПР-спектроскопии и магнетохимии [738]. Производные, содержащие тетрафенилборат, в неводных средах имеют две одноэлектронных волны полярографического восстановления при потенциалах +0,75 и -2,2  $V$  относительно  $Ag/AgCl$  (ацетон)-электрода сравнения. Нейтральный комплекс ванадия (III)  $Cr_2V$  (ДТК), образующийся в результате восстановления, окисляется при доступе воздуха [688].

Соединения  $V(V)$ ,  $VO(S_2CNR_2)_3$  ( $R$  = диметил или пирролидин), получают в водных растворах при взаимодействии сульфата ванадия с натриевыми солями дитиокарбаматов в присутствии перекиси водорода. Темно-оранжевые осадки экстрагируют хлороформом и перекристаллизовывают из этанола или петролейного эфира. Соединения устойчивы в сухом воздухе в течение многих месяцев, но легко гидролизуются в присутствии влаги [737].

В водных растворах ионы ванадила [84, 150, 935] и метаванадата [391, 547, 638, 935, 1228, 1230, 1286] при pH 2—5 взаимодействуют с дитиокарбаматами, образуя желтые, постепенно бурящие осадки. Осаждение замедленное, особенно в случае пирролидин- и пирролидиндитиокарбаматов. Осадки растворимы в  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$  и аммиаке. При добавлении к водным растворам ванадия (V) диэтилдитиокарбамата натрия (в кристаллическом состоянии) возможно коли-

чественное осаждение  $\text{VO}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$  в присутствии 20-кратных количеств винной кислоты при pH 3—4, лимонной кислоты при pH 2,5—3, фторида аммония при pH 5—6. Щавелевая кислота маскирует осаждение [271].

Ионы ванадия(V) в присутствии избытка диэтилдитиокарбамата натрия экстрагируются при pH 3—6 четыреххлористым углеродом [688, 670], хлороформом [1406] или этилацетатом [271], при pH 3 из ацетатных растворов хлороформом [855], при pH 0,4—0,5 амилацетатом [391]. Соединения ванадия(V) с пирролидиндитиокарбаматом экстрагируют хлороформом в присутствии сульфосалициловой кислоты при pH 4,8 [1530]. Экстракцию из кислых (0,1—0,2 M) растворов соединений V(V) с диэтилдитиокарбаматом проводят хлороформом или этилацетатом. Реэкстракцию возможно осуществить азотной кислотой только в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  или HCl [549].

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в четыреххлористом углероде не количественно экстрагирует ионы ванадия(V) [675]. Вид кривых экстракции зависит от состава водной фазы и концентрации реагентов. Например, из растворов, содержащих ацетат аммония и избыток реагентов (2%-ные растворы), при различных значениях pH, которые создаются добавлением  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  или NaOH, соединения V(V) экстрагируются хлороформом количественно при pH 5,5, а в присутствии тартрата аммония — только при pH 4—5 [1084]. На рис. 16 (кривая 1) показана экстракция хлороформом ванадия(V) из растворов в присутствии тартратов и 200-кратного избытка 5-фенилпиразолиндитиокарбамата натрия. При меньшей концентрации реагента появляются минимумы экстрагируемости [84]. На кривых экстракции метилизобутилкетонном или хлороформом соединений V(V) с 0,5%-ными водными растворами натрий диэтилдитиокарбамата, пирролидиндитиокарбамата или диэтиламмония диэтилдитиокарбамата (рис. 16, кривая 2) минимумы появляются при pH 4, а максимумы — при pH 2 и 5,5. В максимуме экстракции (при pH 2) ванадий в виде соединения с пирролидиндитиокарбаматом в присутствии 1 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,5 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в 50 мл раствора экстрагируется на 98—100%; при замене  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  на NaF, ЭДТА, винную или лимонную кислоты экстрагируется 50, 5, 10 и 15% ванадия соответственно. Количество экстрагированного V(V) снижается до 25—45% в присутствии восстановителей (гидразин или  $\text{SO}_2$ ) и до 70% — в присутствии окислителей ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [660].

Замечено, что при добавлении органических растворителей (хлороформ, бензол, изоамиловый спирт) к соединениям V(V) с пиразолиндитиокарбаматами при pH 4,5—4,7 в присутствии ацетатов и тартратов органическая фаза окрашивается в фиолетовый (в хлороформе), голубой (в бензоле) или розовый (в изоамиловом спирте) цвета (окраска исчезает в течение 10 мин.). Установлено, что в смеси экстрагентов изоамиловый спирт и хлороформ (1 : 5) розовая окраска соединения V с 5-фенилпиразолиндитиокарбаматом устойчива в течение > 3,5 час, что используется для спектрофотометрических определений ванадия ( $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 9,0 \cdot 10^3$ ) [84]. Учитывая

окислительно-восстановительные свойства ванадия и дитиокарбаматов, можно полагать, что в водных растворах и при экстракции образуется смесь комплексов различной валентности и окраски. Нам удалось выделить, используя адсорбционную хроматографию на неорганических солях (хлороформных экстрактов), ряд пиразолиндитиокарбаматов ванадия различного состава:  $[V^{III}O(S_2CN_2C_3H_4R) \cdot H_2O]$ ,  $[V^{IV}O(S_2CN_2C_3H_4R)_2]$ ,  $[V^VO_2(S_2CN_2C_3H_4R)_2]$ , где R = 5-фенил, 3-фенил или 3,5-дифенил. Их строение установлено методами ИК- и ЭПР-спектроскопии [147, 150].

Таблица 28  
Константы обмена, экстракции и устойчивости пиразолиндитиокарбаматов ванадия (IV)

Пиразолиндитиокарбаматы	$K_{об}$	$\lg K_{ex}$	$\lg \beta_{n,0}$
3-Фенил-	$0,47 \pm 0,01$	-1,12	15,36
5-Фенил-	$0,79 \pm 0,06$	1,44	15,96
3,5-Дифенил-	$1,40 \pm 0,03$	-0,18	19,62

Для пиразолиндитиокарбаматов ванадия(IV),  $[VO(S_2CN_2 \cdot C_3H_4R)_2]$ , в хлороформе при использовании реакции обмена с ионами свинца в водной фазе найдены константы экстракции и вычислены двухфазные константы устойчивости (табл. 28) [149].

### Ниобий

Соединения четырехвалентного ниобия,  $Nb(S_2CNR_2)_4$  ( $R_2$  = диметил или диэтил), получены в атмосфере азота при взаимодействии диметиламида  $Nb(NMe_2)_5$  с сероуглеродом. В ИК-спектрах наблюдаются характерные для дитиокарбаматов валентные колебания. В дихлорэтаноле имеется два максимума светопоглощения. Максимум при 736 нм относят к  $d \rightarrow d$ -переходам. Координационное число ниобия в этих диамагнитных комплексах, вероятно, равно восьми [695, 1509].

Соединение оксопиобия с диэтилдитиокарбаматом натрия,  $NbO[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$  получают двумя способами: взаимодействием ниобата калия с водными растворами реагента при pH 5 и прямым взаимодействием пентахлорида с реагентом в обезвоженном метаноле. В масс-спектрах отмечаются сильные пики ионов  $NbO(ДЭДТК)_3^+$  ( $m/e$  553),  $NbO(ДЭДТК)_2^+$  ( $m/e$  405) и нестабильный пик ( $m/e$  297), возникающий в результате реакции  $NbO(ДЭДТК)_3^+ \rightarrow NbO(ДЭДТК)_2^+ + ДЭДТК$ . ИК-спектры молекул комплексов в растворах хлороформа и таблетках КВг идентичны. Поглощение при  $900 - 950 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, относится к валентным колебаниям связи  $Nb - O$ . Максимум поглощения при 289 нм в дихлорэтаноле относят к внутренним  $d \rightarrow d^*$ -переходам (или  $n \rightarrow d^*$ ) в  $Nb - O$ -группе [737].

Кристаллические вещества, вероятная формула которых  $[\text{NbX}(\text{OCH}_3)(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$ , а  $R =$  метил, этил или бензил), устойчивы на воздухе, разлагаются в первичных спиртах и не разлагаются в четыреххлористом углероде и хлороформе. Максимумы светопоглощения этих соединений наблюдаются при 260 нм; коэффициенты светопоглощения изменяются в пределах от  $2,4 \cdot 10^{-4}$  до  $8 \cdot 10^{-4}$ . Валентные колебания  $\text{C}=\text{N}$ -связи отмечаются при  $1528\text{—}1485 \text{ см}^{-1}$ , а фрагмента  $\text{NC}(\text{S})\text{S}^-$  — при  $1290\text{—}1130 \text{ см}^{-1}$  [1000, 1358].

Мономерные соединения ниобия(V) — неэлектролиты в органических растворителях. Дитиокарбаматные лиганды координируют атом ниобия атомами серы. Координационное число ниобия в комплексах равно семи.

При исследовании реакций ниобия(V) с дитиокарбаматами результаты зависят от способа приготовления исходных растворов, их природы и времени хранения. В большинстве случаев рекомендуют использовать виннокислые растворы, полученные после сплавления окиси ниобия с пиросульфатом калия. Из виннокислых растворов ионы  $\text{Nb}(\text{V})$  осаждаются при pH 2—6 после добавления избыточных количеств водных растворов щелочных солей дитиокарбаматов [547, 638, 670, 935, 1226, 1230]. Установлено, что пирролидиндитиокарбамат аммония количественно осаждает ниобий в виннокислых растворах при pH 5 и в 9 M растворах  $\text{HCl}$  [182]. Осаждение возможно также из растворов, содержащих щавелевую кислоту [217]. В присутствии лимонной кислоты дитиокарбаматы практически не взаимодействуют с ниобием [184].

Исследование строения комплексов  $\text{Nb}(\text{V})$  с дитиокарбаматами методами микрохимии показало, что эти соединения после перекристаллизации из хлороформа образуют мелкие, неправильной формы, призматические кристаллы, окрашенные в желтый цвет [1226]. Показано, что в этих соединениях мольное отношение ниобий:реагент равно 1:3 [183]. Однако элементный анализ (кислород не определялся) не позволяет оценить, какое соединение выпадает в осадок —  $\text{NbO}(\text{ДТК})_3$  или  $\text{Nb}(\text{ДТК})_3$ . Поэтому при гравиметрических определениях используется не стехиометрический, а эмпирический фактор пересчета.

Диэтилдитиокарбамат ниобия количественно экстрагируют четыреххлористым углеродом при pH 4,5—5,0 [494]. Сульфосалициловая кислота не препятствует экстракции диэтилдитиокарбамата ниобия четыреххлористым углеродом или этиловым эфиром при pH 4—6. Цирконий, если он присутствует, флотируется на разделе фаз [542].

Ниобий экстрагируется 0,4%-ным раствором диэтиламоний диэтилдитиокарбамата в хлороформе на 30—40% при pH от 3,5 до 2 M  $\text{HCl}$ . Экстрагируемый комплекс образуется очень медленно [675].

Пирролидин- и пиперидиндитиокарбаматы ниобия количественно экстрагируются из виннокислых растворов при pH 4—5 и из растворов 8—10 M  $\text{HCl}$ . В слабокислой среде пирролидиндитиокарбамат

ниобия экстрагируется в виде  $\text{NbO}(\text{ПДТК})_3$ . Ионы фтора и цитрата маскируют экстракцию ниобия. В сернокислой среде количество экстрагированного ниобия уменьшается. Лучшим экстрагентом является хлороформ [182—185].

В растворах хлороформа спектр пирролидиндитиокарбамата ниобия содержит два максимума при 250 и 275  $\text{нм}$ , которые практически совпадают с максимумами реагента. Слабый максимум при 425  $\text{нм}$  также непригоден для фотометрических определений [1223].

Для экстракции ниобия необходим большой избыток солей дитиокарбаматов, добавляемых в водную фазу. Образующиеся соединения по экстрагирующей способности хлороформом при рН 4—5 и в 5—9  $M$  растворах  $\text{HCl}$  располагаются в следующей последовательности: гексаметилен- > пиперидин- > пирролидин- > диэтил- > пиразолиндитиокарбаматы. В присутствии более чем 10-кратных количеств тантала количество экстрагированного ниобия уменьшается [111].

При экстракции хлороформом соединения ниобия с пирролидин- [183], гексаметилен-, пиразолин- и диэтилдитиокарбаматами (рис. 16, кривая 1) наблюдаются минимумы экстракции в области от рН 3 до кислотности 2  $M$   $\text{HCl}$  [111]. Вид кривых экстракции меняется в зависимости от порядка работы, природы применяемого реагента и времени экстракции. Так, например, если гексаметилендитиокарбамат калия (50-кратный избыток) добавляют в водную фазу, а затем образующееся соединение экстрагируют хлороформом, равновесие экстракции устанавливается за 5 мин., и минимумы на кривой экстракции отсутствуют. Ниобий количественно экстрагируется, начиная от рН 4 до 9  $M$   $\text{HCl}$  (рис. 16, кривая 2). В случае экстракции ниобия гексаметилендитиокарбамовой кислотой в хлороформе равновесие устанавливается за 10 мин, а гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбаматом в хлороформе — за 15 мин. (рис. 16, кривая 3). Количественная экстракция при этом имеет место только в 7—9  $M$   $\text{HCl}$ . Сульфаты, фториды и оксалаты снижают процент экстракции. Ниобий реэкстрагируется из органической фазы 10  $M$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  [122].

Показано, что при экстракции ниобия из кислых растворов ( $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4$ ) с пирролидин- и пиперидиндитиокарбаматами образуются разнолигандные комплексные соединения, в состав которых входят ионы хлора [186] или перхлората. Выделены соединения, в которых отношение ниобий : пирролидин (или гексаметилен) дитиокарбамат :  $\text{ClO}_4^-$  равно 1 : 4 : 1 [497]. Наибольший интерес представляют разнолигандные комплексные соединения ниобия с пирролидиндитиокарбаматом аммония и пирокатехином (ПК) или *N*-бензоилфенилгидроксиламиноом, пирогаллолом, купфероном и роданидом [187, 188]. Соотношение компонентов  $\text{Nb} : \text{ПДТК} : \text{ПК}$  в этом соединении (как и в других, указанных выше, соединениях) составляет 1 : 2 : 1. Оптимальные условия его образования следующие: реакцию проводят в среде 8  $M$   $\text{HCl}$ ; реагенты берутся в количествах 0,01  $M$  ПДТК, 0,2  $M$  ПК. Величина коэффициента поглощения  $\epsilon = 13 \cdot 10^3$  при  $\lambda_{\text{max}}$  440  $\text{нм}$ . Наиболее результаты экстракции

получены при использовании смеси хлороформа и ацетона (9 : 1). Амиллацетат, гексильовый спирт и особенно хлороформ также хорошо экстрагируют разнолигандные комплексы ниобия. Эти комплексы хуже всего экстрагируются четыреххлористым углеродом. Образование разнолигандных комплексов приводит к значительному увеличению чувствительности определения ниобия с дитиокарбаматами.

### Тантал

Тантал с диалкилдитиокарбаматами в безводных органических растворителях в токе азота дает соединения  $Ta(DTK)_5$  [695, 1358, 1509]. При взаимодействии пятихлористого тантала с безводным диметилдитиокарбаматом натрия в бензоле получены комплексы  $Ta(DMDTK)_2Cl_3$  и  $Ta(DMDTK)_4Cl$ . Координационное число тантала в этих соединениях равно восьми [999, 1186]. В водных растворах ионы тантала не взаимодействуют с дитиокарбаматами [183, 217, 670, 935, 1230], однако в виннокислых растворах при pH 5 и отношении  $Nb : Ta > 1 : 5$  ниобий экстрагируется [111] и осаждается [1223] не полностью.

## ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ

### Хром

Соединения хрома(II) с дитиокарбаматами,  $Cr(S_2CNR_2)_2$  ( $R_2 =$  диметил, диэтил или пирролидин), образуются при взаимодействии дитиокарбаматов с растворами  $CrCl_2$  в 50%-ном этаноле в токе азота и представляют собой вязкую комковатую массу, окрашенную в красный или желтый цвет. Суспензия плохо фильтруется и окисляется при непродолжительном контакте с маточным раствором, при нагревании и в присутствии кислорода воздуха. В безводном этаноле возможно образование разнолигандного комплекса  $Cr(S_2CNR_2)Cl$  [1178]. Сухие осадки пиррофорны на воздухе и так быстро окисляются, что не представляется возможным измерить точно их магнитные моменты [867].

Дитиокарбаматы хрома(III),  $Cr(S_2CNR_2)_3$  в чистом виде образуются в результате взаимодействия водных растворов реагентов с солянокислыми растворами ацетата хрома(II) и последующего окисления комплекса кислородом воздуха. Дитиокарбаматы хрома(III) экстрагируют хлороформом, а затем перекристаллизовывают в этаноле [939].

Известно, что в водных растворах ионы  $Cr(III)$  образуют кинетически инертные аквокомплексы [232], взаимодействие их с дитиокарбаматами затруднено. Поэтому вначале считали, что многие дитиокарбаматы не образуют с  $Cr(III)$  соединений [547, 668, 1230]. В дальнейшем показано, что для получения дитиокарбаматов хрома(III) необходим избыток реагента и нагревание растворов [546].



Диэтилдитиокарбамат хрома(III) количественно осаждается при pH 4,5—10, если растворы предварительно нагреваются до 80—90 °С в течение 2—6 мин. После охлаждения комплекс экстрагируется хлороформом в течение 2 мин. Кривая экстракции приведена на рис. 16. Осаждение Cr(III) и экстракцию хлороформом (который считается лучшим экстрагентом) обычно проводят при pH 5—6. Спектры поглощения хлороформных растворов диэтилдитиокарбамата хрома(III) содержат максимумы при 500 ( $\epsilon = 385$ ) и 640 нм ( $\epsilon = 400$ ) [327, 1095].

Комплекс с пирролидиндитиокарбаматом аммония экстрагируется из водно-метанольных растворов хлороформом лишь при соблюдении соотношения объемов  $H_2O : CH_3OH : CHCl_3$ , равного 1 : 1 : 1 [1431]. Из растворов, насыщенных хлоридом кальция, комплекс экстрагируется ацетоном при pH 1—7 [1255].

Пирролидиндитиокарбамат хрома(III) осаждается из ацетатно-аммиачных растворов, содержащих винную кислоту, при pH 1—7 не количественно. Количественное осаждение имеет место при pH 5—7, если в качестве исходного использовался раствор бихромата калия [1227].

Измерения магнитной проницаемости диэтилдитиокарбамата хрома(III) показывает, что величины магнитных моментов, по существу, не зависят от температуры [872]. Из ИК-спектров [605а, 777] дитиокарбаматов хрома(III) следует, что образующиеся соединения являются внутримолекулярными с тремя бидентатными лигандами вокруг атома Cr(III) [1828, 1829]. Спектр ПМР диэтилдитиокарбамата хрома(III) в дейтероформе содержит два широких резонансных максимума метиленовых протонов  $N-CH_2$  [939]. Комплекс  $Cr(D_2DTC)_3$  стереохимически жесткий со слабой оптической инверсией. При температуре выше 84 °С он разлагается [1408].

В хромонитрозилдитиокарбаматах,  $Cr(NO)_2[S_2CNR_2]_2$ , как показало изучение магнитных свойств [1220], ИК- и электронных спектров, существует координационная связь между двумя группами NO [735]. Найдено, что редокс-потенциалы дитиокарбаматов хрома(III) в растворах ацетона зависят от природы заместителей у атома азота лигандов и возрастают в следующей последовательности: дициклогексил < диизобутил < дибензил [744].

Ионы Cr(VI) быстро восстанавливаются дитиокарбаматами при pH 4,5—7,0. Интересно, что ионы Cr(III), образующиеся после восстановления бихромата калия, взаимодействуют с дитиокарбаматами на холоду [932, 1647, 1763, 1832, 1857]. Диэтилдитиокарбамат хрома(III), полученный таким путем, экстрагировали метилизобутилкетонем за 5 мин. на 99%. Комплекс в метилизобутилкетоне устойчив в течение 5 час. при комнатной температуре и в течение 7 час. в темноте [912]. Максимумы светопоглощения растворов  $Cr(D_2DTC)_3$  в четыреххлористом углероде наблюдаются при 500 и 670 нм [1174]. Предполагается, что дитиокарбаматы взаимодействуют с ионами Cr(VI) при соотношениях 4 : 1 [469]. Хром(III) не рекстрагируется из органической фазы 0,1 N NaOH [887].

## Молибден

Дитиокарбаматы в зависимости от условий проведения реакций образуют с молибденом комплексы, различающиеся окраской и составом, в которых молибден имеет степень окисления, III, IV, V и VI.

Диэтилдитиокарбамат Mo(III) получают методом окислительной декарбонизации ( $\eta^6$ -1,3,5-циклогептатриена) молибдена в токе азота при дневном свете. Если реакцию проводят в темноте, образуется диэтилдитиокарбамат Mo(IV) [1728].

Предполагается, что диэтилдитиокарбамат молибдена(III) образуется также в результате диспропорционирования комплексов молибдена(IV) [1265]. Ранее возможность образования дитиокарбаматов молибдена(III) была под сомнением [1328, 1619].

Диэтилдитиокарбамат оксомолибдена(IV),  $MoO[S_2CN(C_2H_5)_2]_2$ , получают взаимодействием молибдата натрия с реагентом в водных растворах, свободных от кислорода, в присутствии восстановителей (дитионат натрия, тиофен). В мономерном диамагнитном комплексе (розового цвета) атом Mo(IV) имеет квадратно-пирамидальную координацию. В ИК-спектре этого соединения имеется характерная полоса при  $962\text{ см}^{-1}$ . В электронном спектре отмечаются максимумы при 222, 269, 387 нм, относящиеся к внутрилигандным переходам. Полосы переноса зарядов наблюдаются при 312 нм, а  $d-d$ -переходы — при 621 нм [1091]. При взаимодействии с кислородом и кислородсодержащими органическими веществами (пиридин-N-оксид, диметилсульфоксид и др.) образуются дитиокарбаматы молибдена(VI), а в присутствии азоксибензола — дитиокарбамат молибдена(V) [1295]. Дитиокарбаматы оксомолибдена(IV) взаимодействуют с галогенами и галогеноводородами, образуя комплексы  $MoX_2(ДТК)_2$  ( $X = Cl$  или  $Br$ ) и комплексы молибдена(VI)  $MoOX_2(ДТК)_2$  [1325, 1789]. Получен ряд бескислородных комплексов молибдена(IV) — сульфотитиокарбамидодипропилдитиокарбамат [1426], мононитрозил- [704, 1081] и динитрозилдиалкилдитиокарбаматы [1081].

В комплексе  $Mo[S_2CN(C_2H_5)_2]_4$  координация атома молибдена — квадратная антипризма из атомов серы, четырех диэтилдитиокарбаматных лигандов. Расстояния Mo—S составляют 2,520—2,537 Å, внутрixelатные углы S—Mo—S — 67,1 и 67,5° [573]. Полярографическое изучение нейтрального комплекса молибдена(IV) в ацетоне показало наличие волны окисления при  $-0,55\text{ В}$  и двух волн восстановления при  $-0,66$  и  $-1,18\text{ В}$  [1442].

Молибден(V) образует с дитиокарбаматами в зависимости от условий синтеза димерные соединения двух типов [1519, 1820]. Комплекс  $Mo_2O_4(ДТК)_2$  (желтого цвета) образуется при кипячении в течение 0,5—2 час. водного раствора пентахлорида молибдена с солями дитиокарбаматов, взятых в мольных отношениях 1 : 1. В растворах в видимой области спектра наблюдается слабое поглощение при  $\sim 370\text{ нм}$ . В комплексах такого типа с диметил-, диэтил-, морфолин и пиперидиндитиокарбаматами валентные колебания  $Mo=O$  сдвинуты в область высоких частот и расщепляются

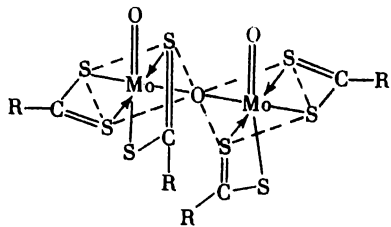
на полосу высокой интенсивности при  $\sim 980 \text{ см}^{-1}$  и средней интенсивности при  $\sim 970 \text{ см}^{-1}$ . Мостиковым колебаниям  $\text{Mo} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{Mo}$  отвечают полосы средней интенсивности при  $\sim 740 \text{ см}^{-1}$  (асимметричные) и  $\sim 480 \text{ см}^{-1}$  (симметричные). Полосы при  $360\text{—}380 \text{ см}^{-1}$  относят к валентным колебаниям  $\text{Mo—S}$ .

Комплекс  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{ДТК})_4$  (красного цвета) получают взаимодействием пентахлорида молибдена с 10-кратным избытком реагентов при охлаждении до  $0^\circ\text{C}$ . Такие комплексы образуются также при добавлении к  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{ДТК})_2$  [в смеси хлороформа и бензола (1 : 1)] избытка дитиокарбамата [1326]. В димерных комплексах магнитные моменты меньше  $0,5 \mu\text{B}$ , в то время как для мономеров  $\text{Mo(V)}$  расчеты дают  $1,73 \mu\text{B}$  [1092]. Двухъядерное строение комплексов подтверждается масс-спектрами, содержащими линии молекулярных ионов  $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{ДТК})\text{S}_3]^+$  ( $444\text{—}460 \text{ m/e}$ ) и  $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{ДТК})\text{S}_2]^+$  ( $428\text{—}444 \text{ m/e}$ ) [737].

Для доказательства пятивалентного состояния молибдена в димерных комплексах их получали взаимодействием солей дитиокарбаматов с калий оксопентахлормолибдатом и натрий молибдатом в присутствии восстановителей, таких как солянокислый гидразин [148, 324], натрий дитионат [1092, 1300], тиосульфат [1121],  $\text{SO}_2$  [1219].

В твердом состоянии соединения устойчивы на воздухе. Растворы соединений молибдена(V) в бензоле красного цвета, легко окисляются кислородом воздуха [737] или перекисью водорода [1300], образуя желтые комплексы молибдена(VI). В зависимости от условий синтеза и очистки соединений в небольших количествах в димерах  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{ДТК})_4$  могут присутствовать парамагнитные мономерные комплексы молибдена(V), о чем свидетельствует появление слабых сигналов в спектрах ЭПР этих соединений в растворах хлороформа [1121].

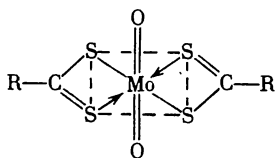
Электронные спектры комплексов в дихлорэтано [737], бензоле [1300, 1326] и хлороформе [148, 1092, 1121, 1180] содержат ряд максимумов. Максимумы поглощения в области  $263\text{—}274 \text{ нм}$  ( $\epsilon \sim 6 \cdot 10^4$ ),  $300\text{—}333$  ( $\epsilon \sim 1,8 \cdot 10^4$ ) и  $360\text{—}380 \text{ нм}$  ( $\epsilon \sim 6,6 \cdot 10^3$ ), связывают с внутрiligандными переходами электронов; максимумы в области  $500\text{—}542 \text{ нм}$  ( $\epsilon \sim 3,8 \cdot 10^3$ ) с  $d \rightarrow d$ -переходами низкой энергии. Наблюдаемые в ИК-спектрах интенсивные полосы при  $\sim 980$  и  $940 \text{ см}^{-1}$  относят к граничным  $\text{Mo=O}$ -колебаниям, а полосы средней интенсивности при  $\sim 750$  и  $430 \text{ см}^{-1}$  — к симметричным и антисимметричным мостиковым  $\text{Mo—O—Mo}$  колебаниям [737, 1326]. Сдвиг полос поглощения полуторной  $\text{C}=\text{N}$ -связи от  $1480 \text{ см}^{-1}$  в лигандах к  $\sim 1511 \text{ см}^{-1}$  в комплексах указывает на координацию атома  $\text{Mo}$  через серу группы  $\text{NCS}_2$  [1092, 1300]. Расщепление этих полос на две компоненты говорит о неэквивалентном расположении лигандов к обоим атомам кислорода. Одни из них расположены в *транс*-положении к мостиковому кислороду, а другие к граничному [148, 324]. Комплекс  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{ДТК})_4$ , по-видимому, имеет следующее строение:



Димерные комплексы Mo(V) желтого и красного цвета, аналогичные описанным выше, образуются также при взаимодействии оксотрихлорида молибдена в ацетонитриле. Кроме того, получается комплекс буро-красного цвета  $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]\text{Cl}$  ( $\text{R}_2 =$  диметил, диэтил, пирролидин). Они устойчи-

вы на воздухе, растворимы в хлороформе и ацетоне и мало растворимы в бензоле, толуоле и диэтиловом эфире [1809].

Диамагнитные мономерные в растворах комплексы молибдена (VI),  $\text{MoO}_2(\text{ДТК})_2$ , желтого цвета получают взаимодействием молибдата с реагентами при  $\text{pH} \sim 5$  в водных растворах. Электронные спектры этого комплекса, снятые в дихлорэтано, содержат максимумы при 260 нм ( $\epsilon \sim 3,5 \cdot 10^4$ ), 302 ( $\epsilon \sim 1,4 \cdot 10^4$ ) и 375 нм ( $\epsilon \sim 4,1 \cdot 10^3$ ), которые относят к внутрiligандным переходам [737]. Максимумы в области  $\sim 375\text{--}380$  нм имеют место и в других растворителях [1092, 1190, 1300, 1326]. В ИК-спектрах наблюдаются вырожденные колебания связи  $\text{Mo}=\text{O}$ , находящейся в *цис*-положении по отношению к дитиокарбаматному лиганду, при 909 и 875  $\text{см}^{-1}$ , валентные колебания  $\text{C}-\text{S}$ -связи при  $\sim 995\text{--}1010$   $\text{см}^{-1}$  и связи  $\text{Mo}-\text{S}$  при  $\sim 363$   $\text{см}^{-1}$  [737, 774, 1092, 1300]. Одна из возможных структур может быть схематично представлена в виде октаэдрического 8-координационного комплекса с двумя бидентатными лигандами:



Используя реакции обмена пиразолидиндитиокарбаматов молибдена (VI) в хлороформе с ионами никеля в водной фазе, оценены константы экстракции и двухфазные константы устойчивости комплексов  $\text{MoO}_2(\text{ПДТК})_2$  (табл. 29) [149].

Спектрофотометрическим методом найдены мольные отношения металл:реагент (1:2) и вычислена константа экстракции ( $\lg K_{\text{ex}} = 16,8$ ) пирролидиндитиокарбамата молибдена (VI) при 380 нм и  $\text{pH}$  4,8 (растворитель — хлороформ) [1180].

Комплексы  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$  взаимодействуют с галогенводородными кислотами, образуя оксигалогенидные диалкилдитиокарбаматы молибдена (VI)  $[\text{MoOX}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ , где  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ .

Таблица 29

Константы экстракции и двухфазные константы устойчивости пиразолидиндитиокарбаматов молибдена (VI),  $\text{MoO}_2(\text{ПДТК})_2$ , в хлороформе

Пиразолидиндитиокарбамат	$\lg K_{\text{ex}}$	$\lg \beta_{n,0}$
3-Фенил-	0,11	19,91
5-Фенил-	1,15	15,67
3,5-Дифенил-	-2,33	14,15

Pr]. Рентгенографическим методом определены их структуры и обсуждены спектры в дальней ИК-области. В комплексах координация атома Mo(VI) — искаженная пентагональная пирамида с атомами кислорода и галогена в апикальных позициях [826].

В зависимости от валентности молибдена в исходном растворе и условий опытов дитиокарбаматы взаимодействуют по-разному. Молибдаты образуют с дитиокарбаматами различного строения комплексы, окрашенные в желтый или красный цвета, в которых мольное отношение металл : реагент одинаково и равно 1 : 2 [71, 76, 85, 143, 148, 269, 295, 297, 547, 638, 773, 774, 1219, 1362].

В комплексах (желтого цвета) пиразолиндитиокарбаматов с молибдатами, образующихся в нейтральной или слабокислой среде ( $\text{pH} > 5,5$ ), мольные отношения металл : реагент, равные 1 : 2, подтверждены методом радиометрического титрования (в качестве реагента использовали 5-фенилпиразолиндитиокарбамат натрия, содержащий изотоп  $^{35}\text{S}$ ) [76]. Соединение молибдена(VI) с аммоний пирролидиндитиокарбаматом (желтого цвета) экстрагировали при  $\text{pH} 4\text{--}6$  хлороформом. В спектрах поглощения этого комплекса наблюдаются максимумы при 380 ( $\epsilon \sim 4,22 \cdot 10^3$ ) и 450 нм [1096, 1180]. Окраска растворов подчиняется закону Бера.

Молибдаты в 0,3—2,5 M солянокислой среде образуют с диэтилдитиокарбаматом натрия соединения, также окрашенные в желтый цвет, которые экстрагируются хлороформом. Максимумы поглощения в хлороформе наблюдаются при 250 ( $\epsilon \sim 4,8 \cdot 10^4$ ) и 340 нм ( $\epsilon \sim 6,3 \cdot 10^3$ ). В среде  $\text{HNO}_3$  диэтилдитиокарбамат не дает комплекса с молибдатом [1544]. В среде 1,5—6,0 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  отмечено образование растворимых в воде диэтилдитиокарбаматов молибдена с максимумами поглощения при 257 ( $\epsilon \sim 4 \cdot 10^4$ ) и 370—400 нм ( $\epsilon \sim 4,2 \cdot 10^3$ ) [468].

Молибдаты экстрагируются из сильнокислых сред хлороформными растворами диэтилдитиокарбамовой кислоты в виде комплексов состава 1 : 2 [351, 568]. В максимуме поглощения, при 380 нм  $\epsilon = 0,28 \cdot 10^3$  [567]. Спектры ЭПР диэтилдитиокарбамата молибдена, полученного в кислой среде в растворах толуола и бензола, характеризуются параметрами, типичными для пятивалентного молибдена [171].

Соединение молибдата с 5-фенилпиразолиндитиокарбаматом натрия в присутствии тартратов экстрагируется хлороформом из солянокислой среды (рис. 16, кривая 1) [111]. Окраска органической фазы устойчива на свету в течение двух часов. Максимум светопоглощения наблюдается при 380 нм ( $\epsilon \sim 4,3 \cdot 10^3$ ) [148].

Соединения красно-фиолетового цвета молибдаты образуют с солями дитиокарбаматов, взятыми в избытке; реакцию проводят при подкислении или нагревании растворов [76, 177, 270, 295, 935, 1225, 1230]. При осаждении желтые осадки постепенно приобретают оранжевую, красную, а затем красно-фиолетовую окраску. В присутствии тартратов из ацетатных растворов при  $\text{pH} 1\text{--}5$  дитиокарбаматы молибдена осаждаются количественно. Комплексы молибдена с диэтилдитиокарбаматом натрия плохо растворяются в четыреххлористом

углероде [1228]. Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в смеси четыреххлористого углерода и амилового спирта (4 : 1) экстрагирует молибден в виде комплекса красного цвета не количественно [675]. Хлороформные растворы пиразолиндитиокарбаматов (пиразолиндитиокарбамат взят в 50-кратных по отношению к молибдену количествах) лучше всего экстрагируют Mo(V) в виде комплекса красного цвета ( $\lambda_{\max} = 440\text{--}470 \text{ нм}$ ,  $\epsilon \sim 3 \cdot 10^4$ ) из 6 M HCl [71, 85].

Молибден(V), полученный восстановлением молибдатов солянокислым гидроксиламином, при добавлении дитиокарбаматов также со временем образует комплексы красного цвета. Тартраты и оксалаты, присутствующие в больших количествах, препятствуют появлению окраски. Устойчивость окраски во времени, ее оттенок и скорость превращения снова в желтую зависит от природы растворителей и строения реагентов. Наиболее устойчивой красной окраской в растворах хлороформа (в течение 10 и более часов) обладает соединение Mo(V) с 5-фенилпиразолиндитиокарбаматом натрия [76]. Максимум экстракции хлороформом этого комплекса в присутствии тартрата натрия из ацетатных растворов находится в области pH 4,1—5,5 (рис. 16, кривая 2) [111]. В некоторых случаях при экстракции наблюдалось самопроизвольное появление молибденовой сини [295]. Для всех соединений Mo(V) с пиразолиндитиокарбаматами красного цвета характерны максимумы поглощения при 520—540 нм ( $\epsilon \sim 3,5 \cdot 10^3$ ) [148].

Окраска соединений Mo(V) и Mo(VI) изменяется обратимо: в зависимости от pH или кислотности маскирующих веществ, присутствующих в растворах, природы растворителей, температуры, концентрации лигандов и времени. Это указывает на протекание сложных редокс-реакций. Характер кривых экстракции с минимумами при pH 0—1 одинаков независимо от начальной валентности молибдена. Кривая 3 (рис. 16) отвечает экстракции хлороформом диэтилдитиокарбаматов, образующихся в том случае, когда берется исходный раствор Mo(VI), а кривая 4 — Mo(V) [111]. Экстрагируется в данном случае смесь соединений Mo(V, VI). Образование смеси соединений подтверждается тем, что скорость и степень изотопного обмена  $^{99}\text{Mo}$  со стабильным молибденом в соединениях Mo(V) и Mo(VI) практически одинакова [85]. Из смеси соединений, образующихся при экстракции, выделены комплексы Mo(VI) желтого цвета, Mo(V) красного цвета и MoOCl<sub>3</sub>(ПДТК) зеленого цвета; последний образуется в 7 M HCl ( $\lambda = 690 \text{ нм}$ ,  $\epsilon \sim 1,7 \cdot 10^3$ ) [125, 148]. Установлен их состав и строение.

Показано, что при экстракции в кислой среде дитиокарбаматные лиганды меняют свою дентатность. В растворах хлороформа, толуола, диметилформамида и смеси хлороформ—изоамиловый спирт могут существовать, по меньшей мере, восемь различных по составу и строению комплексов Mo(V). Из эмпирического правила аддитивного изменения параметров спектров ЭПР следует, что все комплексы, образующиеся в органической фазе, являются парамагнитными, мономерными и содержащими иловый кислород (комплексы различаются числом атомов хлора и серы в экваториальной плоскости [324, 325]).

## Вольфрам

Галогениды вольфрама в растворах ацетонитрила взаимодействуют с диэтилдитиокарбаматом натрия, образуя мооядерные координационные соединения с четырьмя бидентатными лигандами. В электронном спектре соединения  $W[S_2CN(C_2H_5)_2]_4$  (голубого цвета) максимумы поглощения находятся в области 382, 337, 292, 211 и 182 нм. В ИК-спектрах наблюдаются колебания, характерные для внутрикомплексных дитиокарбаматов [1509]. Мооядерные диамагнитные соединения  $\pi$ -циклопентадиенильвольфрамдикарбонила с дитиокарбаматами пурпурно-красного цвета,  $CrW(CO)_2(S_2CNR_2)$  ( $R_2$  = диметил, диэтил или пиперидил), получены в токе азота при охлаждении до 0 °С. Исследование спектров ПМР и ИК-спектров показывает, что в комплексах атомы W находятся в вершинах квадратной пирамиды и связаны с Cr-кольцом, двумя карбонильными группами и двумя атомами серы с неэквивалентными связями C—S [934, 1384]. Получен мономерный квадратно-пирамидальный комплекс нитрозила вольфрама:  $W(NO)_2[S_2CN(CN_3)_2]_2$  [1081].

В водных растворах ионы вольфрама (VI) при pH 1—5 и концентрации 1 мг/мл образуют белые осадки с диэтил- [670], пирролидин- [1230], морфолин- [638] и пиазолиндитиокарбаматами [112]. Осадок комплекса W(VI) с диэтилдитиокарбаматом при стоянии растворяется [670]. Диэтилдитиокарбамат вольфрама (VI) экстрагируется этилацетатом при pH 1,5 на 80—85% [547]. При pH 6—11 в присутствии фосфатов диэтилдитиокарбамат вольфрама (VI) не экстрагируется хлороформом [757]. Из 0,1 M HCl 0,4%-ный раствор диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата в хлороформе экстрагирует 70% W(VI); из 5,3 M HCl и 4,0 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> экстрагируется всего несколько процентов W(VI) [675].

При pH 0—1 соединение W(VI) с 5-фенилпиазолиндитиокарбаматом экстрагируется хлороформом на 80% [111]. Мольное отношение металл : реагент (1 : 2) установлено радиометрическим методом с использованием изотопа <sup>185</sup>W. Хлороформ является лучшим экстрагентом для комплексов W(VI) по сравнению с циклогексаном и изоамиловым спиртом.

На кривых экстракции хлороформом соединений W(VI) с гексаметилен- (рис. 16), диэтил- и 3,5-дифенилпиазолиндитиокарбаматом наблюдаются максимумы при pH 0—1 и в 5—7 M HCl (экстракцию проводят в течение 1 мин., берут 100-кратный избыток лигандов). При уменьшении концентрации лигандов (ниже 30-кратного избытка) количество экстрагированного вольфрама уменьшается на 15—20%. При pH 0—1 W(VI) экстрагируется в виде соединений с гексаметилен- (на 92%), диэтил- (на 90%) и 3,5-дифенилпиазолиндитиокарбаматом (на 40%). Комплексы W(VI) с дитиокарбаматами из растворов 5—7 M HCl экстрагируются хлороформом на 70%, а из серноокислых растворов — на ~96—98%. Растворы диэтиламмоний и гексаметиленаммоний дитиокарбаматов в хлороформе в этом случае экстрагируют W(VI) на ~60%.

## Уран

Ионы уранила при pH 2—5 в ацетатных растворах, содержащих гартраты, образуют с диэтил- [811], морфолин- [638], пирролидин- [1230] и другими дитиокарбаматами соединения желтого или оранжевого цвета. В зависимости от концентрации реагентов образуются или *бис*-дитиокарбаматы уранила,  $UO_2(ДТК)_2$  [1219], или *трис*-дитиокарбаматы,  $M[UO_2(ДТК)_3]$ , с различными катионами во внешней сфере [14, 364]. Натриевая соль  $Na[UO_2(ДЭДТК)_3]$  красного цвета [230] кристаллизуется с шестью молекулами воды [961]. *трис*-Дитиокарбаматы уранила, содержащие во внешней сфере катионы диэтиламмония [587], калия [1672], рубидия, цезия, кальция, стронция и бария, получены по реакции двойного обмена между насыщенным водным раствором натриевой соли с соответствующими азотнокислыми солями при pH 8 [230].

При термическом разложении *бис*- и *трис*-диэтилдитиокарбаматов в вакууме образуются  $UO_2$  и тиурамдисульфиды, которые в дальнейшем разлагаются на сероуглерод, амины, тиомочевину и др. продукты [1684].

Исследование структуры тетраметиламмоний *трис*-диэтилдитиокарбамата уранила показало, что атомы серы смещены из «средней» плоскости на 0,17—0,30 Å. Расстояния U—S равны 2,80 Å, валентные углы SUS — 73,5°. Координационное число урана — шесть. В *бис*-дитиокарбаматах уранила координационное число урана понижается до пяти: четыре координационных места занимают атомы S дитиокарбаматных лигандов, а пятое — донорный атом кислорода какого-либо нейтрального лиганда [1692].

В воде, этаноле и хлороформе образуются также двойная соль  $UO_2(ДЭДТК)_2 \cdot K_2[UO_2(ДЭДТК)_4]$ . Координационное число урана в этом соединении равно шести. Предполагается, что дитиокарбамат взаимодействует с одним ионом уранила, как бидентатный реагент, а с другим, как монодентатный. Найденные величины константы нестойкости иона *тетраakis*-диэтилдитиокарбамата уранила лежат в пределах от  $1,5 \cdot 10^{-18}$  до  $6,9 \cdot 10^{-18}$  при 25 °C [1672].

В растворах диметилсульфоксида преобладают две разновидности ионов урана —  $UO_2ДЭДТК^+$  ( $E_{1/2} = -0,662$  В) и  $UO_2(ДЭДТК)_3^-$  ( $E_{1/2} = -1,17$  В). Методом циклической вольтамперометрии показано, что катодные процессы являются квази-обратимыми, так как анодная предволна включает в себя необратимый обмен лигандов с ионами Hg(II) [1664].

*бис*- и *трис*-Диэтилдитиокарбаматы (за исключением производного, содержащего диэтиламмоний во внешней сфере) растворимы в воде. В четыреххлористом углероде и петролейном эфире ни один из упомянутых комплексов не растворяется. В эфирах и ароматических углеводородах растворяются только *бис*-дитиокарбаматы уранила [230].

Коэффициент распределения *бис*-диэтилдитиокарбамата уранила между диэтиловым эфиром и водным раствором хлорида натрия ( $c = 1$  моль/л,  $T = 18^\circ C$ ) равен  $5,35 \pm 0,10$ . Первая константа



диссоциации *трис*-диэтилдитиокарбамата уранила равна  $(1,13 \pm \pm 0,12) \cdot 10^3$  [376]. Кривая экстракции *бис*-диэтилдитиокарбамата уранила амилацетатом [391] приведена на рис. 16. *бис*-Диэтилдитиокарбамат уранила количественно экстрагируют хлороформом при рН 6,6—6,8 [542, 886, 904, 1290], метилизобутилкетонем из растворов, насыщенных нитратом аммония, при рН 2,5—3,0 [991], бензолом [903], смесью бензола и изоамилового спирта [905], этиловым эфиром при рН 4—5 [542], амилацетатом [391]. Уран(VI) экстрагируют 0,25%-ным раствором диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата в хлороформе из ацетатных растворов при рН 5,5—6,0 [675, 1290].

Соединение уранила с пирролидиндитиокарбаматом экстрагируют при рН 3 хлороформом. При рН  $\geq 5$  оранжевый комплекс (максимум поглощения при 385 нм) не экстрагируется [1580]. Экстракции не мешает присутствие в растворах нитратов, сульфатов, хлоридов, ацетатов, перхлоратов. Маскируют экстракцию карбонаты, фосфаты, оксалаты и фториды [542]. Дитиокарбаматы уранила экстрагируются количественно в присутствии насыщенного раствора ЭДТА. Из органической фазы рекстракцию проводят азотной кислотой (1 : 20), карбонатом аммония или натрия [14, 15, 364].

Электронные спектры диэтилдитиокарбамата уранила практически идентичны в растворителях различной полярности. При 360—400 нм наблюдается почти горизонтальный участок с незначительным максимумом при 390 нм. Оптическая плотность резко возрастает при длинах волн ниже 360 нм. Коэффициенты светопоглощения при 380 нм равны  $4,17 \cdot 10^3$  (хлороформ),  $3,94 \cdot 10^3$  (этанол),  $4,06 \cdot 10^3$  (вода) [1672]. При высоких концентрациях урана (1—6 мг) хлороформные растворы подчиняются закону Бера при 400—450 нм [1290].

Наряду с комплексами урана в неводной среде получены диэтилдитиокарбаматы четырехвалентных актиния [1712], плутония, нептуния и тория [716].

Все четыре комплекса изоморфны и содержат бидентатные дитиокарбаматные группы. Координационное число металла в этих комплексах равно восьми.

Пирролидиндитиокарбамат аммония с пятивалентным америцием образует комплекс, состав которого отвечает соотношению  $\text{AmO}_2^+ : \text{ПДТК}^- = 1 : 1$  [1694].

## Селен

Дитиокарбаматы не взаимодействуют с ионами селена(VI) [1051]. Селен(IV) с дитиокарбаматами образует в присутствии тартратов или ЭДТА осадки бледно-желтого цвета [638, 935, 1230]. Осаждение количественное при рН 2—6 [510]. Пирролидиндитиокарбаматы осаждают Se(IV) из среды 1—10 М HCl [112]. Показано, что диэтилдитиокарбамат натрия в кислой среде (4 М HCl) может восстанавливать Se(IV) количественно до элементарного состояния при мольных отношениях Se(IV) : ДЭДТК = 1 : 1 [1411].

При взаимодействии растворов селенистой кислоты с диарил-

и диалкилдитиокарбатами образуются эквимольные смеси дитиокарбаматов селена (II) и соответствующих тиурамдисульфидов. Эти продукты разделяют обработкой холодным бензолом [1445]. Диэтилдитиокарбамат селена (II) получен в кристаллическом состоянии при взаимодействии селенопентатионата и диэтилдитиокарбата натрия [892].

Рентгеноструктурное исследование ромбических кристаллов  $\text{Se}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  показало, что атом Se(II) связан с двумя молекулами реагента, каждая из которых координирована по хелатному типу. Атомы селена и серы с точностью до 0,012 Å лежат в одной плоскости. Дитиокарбаматные лиганды связаны с селеном несимметрично, в каждом хелатном цикле имеется одно короткое и одно длинное расстояние Se—S (2,354 и 2,796; 2,236 и 2,701 Å). Соответственно не равны и связи C—S (1,68 и 1,73; 1,68 и 1,76 Å), причем укорочены связи с участием атомов серы, находящихся на более далеких расстояниях от атома селена [775, 1044a]. Химические сдвиги в спектрах ПМР [1329] и расщепление полосы поглощения связи C—S на две компоненты подтверждают несимметричное строение диэтилдитиокарбата селена (II) [709]. В водных растворах ионы Se(II) осаждаются и экстрагируются в виде пиразолиндитиокарбаматов из 1—10 М HCl при pH 3 [112]. При pH > 3 дитиокарбаты селена (II) быстро диспропорционируют с выделением элементарного селена и анионов реагентов [889, 891].

В присутствии диэтилдитиокарбата натрия ионы Se(IV) экстрагируются четыреххлористым углеродом при pH 4—6. Экстракцию маскируют цианиды. Тартраты и ЭДТА не препятствуют экстракции [431, 668]. В среде HCl ионы Se(IV) образуют с диэтилдитиокарбаматом натрия соединение желтого цвета, которое экстрагируется трибутилфосфатом. Получена кривая распределения Se(IV) между водной и органической фазами. Лучше всего Se(IV) экстрагируется из среды 0,05—0,1 М HCl ( $\lg D \geq 2$ ) при соотношениях Se(IV) : реагент от 1 : 4 до 1 : 5 [1051]. Установлено, что процент экстракции Se(IV) 0,01 М раствором диэтиламоний диэтилдитиокарбата в четыреххлористом углероде при pH 5 незначительно уменьшается при понижении концентрации Se(IV). Средний коэффициент распределения при трехкратной экстракции и соотношении фаз 1 : 1 равен 19 [661].

Диэтиламоний диэтилдитиокарбамат (0,04%-ный раствор в четыреххлористом углероде) экстрагирует Se(IV) из среды 4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [675] и из растворов, содержащих не более чем 0,6 М  $\text{HNO}_3$  [673].

Аммоний пирролидиндитиокарбамат не взаимодействует с Se(IV) при pH 7. При pH 4 и времени экстракции от 45 сек. до 2 мин. Se(IV) извлекается хлороформом количественно. Экстракции не мешают фосфаты, сульфаты, сульфиты, ацетаты, бромиды, иодиды, тартраты и ЭДТА [1119]. Соединения Se(IV) с пиразолиндитиокарбатами хорошо экстрагируются дихлорэтаном, четыреххлористым углеродом и хлороформом.

Кривая экстракции комплексов селена с 5-фенилпиразолиндитио-

карбаматом натрия хлороформом, который является лучшим экстрагентом, приведена на рис. 16 (время экстракции — 1 мин.). При pH 1—3 на кривых экстракции наблюдаются минимумы в присутствии стехиометрических количеств реагентов. Если проводить экстракцию при использовании избытка реагентов и перемешивании растворов перед добавлением растворителей в течение 30 сек., минимумы не наблюдаются. Методом радиометрического титрования показано, что экстрагируются соединения с мольными отношениями Se(IV) : лиганд 1 : 2 и 1 : 4. По-видимому, экстрагируются соединения Se(IV), которые частично восстанавливаются в органической фазе до соединений Se(II) [112]. При экстракции Se(IV) растворами пиразолиндитиокарбамовых кислот в хлороформе равновесие экстракции достигается в течение 40 мин. Экстракция Se(IV) осуществляется количественно из среды HCl. Селен (IV) практически не экстрагируется из растворов, содержащих HClO<sub>4</sub>, и при pH 0—6 [117].

Резэкстракцию селена проводят путем обработки органической фазы в течение 1 мин. 5 мл 0,1 M KOH [661], 20 мл 10%-ной HClO<sub>4</sub>, содержащей 1 мл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1051], или 5%-ным KCN [887].

Кривая светопоглощения диэтилдитиокарбамата селена (IV) в хлороформе имеет ряд максимумов в УФ-области спектра [1332]. Ее расшифровка затруднена, так как нет полной уверенности в том, что соединение не содержит Se(II). Кривые светопоглощения пиразолиндитиокарбаматов селена (II) и селена (IV) в хлороформе аналогичны [112]. Пирролидиндитиокарбамат селена (IV) в растворах хлороформа поглощает свет при 303 нм. Оптическая плотность растворов уменьшается в течение 30 мин., а затем сохраняет постоянное значение в течение 40—55 мин. [1199].

## Теллур

Дитиокарбаматы образуют комплексы с ионами двух- и четырехвалентного теллура [112, 406, 951, 997, 1331]. Теллур (VI) не взаимодействует с дитиокарбаматами [1050, 1053].

Красно-оранжевые комплексы теллура (II) получают при добавлении к водному раствору Na<sub>2</sub>Te(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O раствора соли какого-либо дитиокарбамата в незначительном избытке. Осадки отфильтровывают, промывают холодной водой и растворяют в диэтиловом эфире. При добавлении воды снова образуются осадки, которые отфильтровывают, промывают смесью этанол—вода (1 : 1) и высушивают в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [889, 891, 892, 1044, 1331]. Комплексы дитиокарбаматов теллура (II) представляют собой мономеры, в которых вокруг центрального атома Te(II) несимметрично расположены четыре атома серы. Усредненные расстояния Te—S ~ 2,68 Å. В молекулах две коротких и две длинных связи S—S. Каждый атом теллура одной молекулы находится по отношению к граничному атому серы другой молекулы на расстоянии 3,579(5) Å в диэтилдитиокарбамате [864] и 3,67 Å в пирролидиндитиокарбамате [1044].

Спектр ЭПР 0,1 М раствора  $\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  в бензоле при 103 К содержит синглет (с фактором  $g_0 = 1,983$ ) и менее интенсивный дублет линий. Расстояние между компонентами дублета и синглета — 17 Гс. Соотношение интенсивностей синглет : дублет = 12 : 1, поэтому появление дублета связывают с присутствием смеси изотопов  $^{123}\text{Te}$  и  $^{125}\text{Te}$  (0,89 и 7,03%) соответственно. Парамагнетизм комплекса объясняется тем, что угол  $\text{S—Te—S}$  близок к  $90^\circ$  [1331].

Электронные спектры диэтилдитиокарбамата теллура(II) подобны спектрам тетраэтилтиурамдисульфида [1332, 1493] с той разницей, что первый и второй максимумы сдвинуты в сторону больших длин волн. Третий максимум при 337 нм относят к переходам с переносом заряда.

В ИК-спектрах хлороформных растворов валентные колебания связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  наблюдаются при  $1510 \text{ см}^{-1}$ , а связи  $\text{C}=\text{S}$  — при 992 и  $1011 \text{ см}^{-1}$  [1331]. Расщепление колебаний  $\text{C}=\text{S}$  на две компоненты свидетельствует о несимметричном расположении лигандов [709]. Приведенные данные свидетельствуют о том, что оба лиганда в комплексах  $\text{Te}(\text{II})$  — монодентатные.

Пиразолиндитиокарбаматы теллура(II) в растворах хлороформа, в отличие от соединения с диэтилдитиокарбаматом, кроме максимумов в коротковолновой области спектра, имеют интенсивные максимумы поглощения ( $\epsilon \sim 2 \cdot 10^4$ ) при 410—415 нм [78, 95, 96, 109, 112, 117].

Диэтилдитиокарбамат теллура(IV) получают при добавлении к 0,1 М раствору  $\text{K}_2\text{TeO}_3$  (рН 8,4, фосфатно-боратный буферный раствор) 10%-ного раствора натриевой соли реагента. Осадок желто-оранжевого цвета высушивают в вакууме и перекристаллизуют из бензола [1045, 1331]. В электронных спектрах  $\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$  наблюдают ряд максимумов поглощения, отнесение которых произвести не удалось. Предполагают, что максимум при 308 нм характеризует монодентатный лиганд, а при 425 нм — переходы внутри атома теллура [1331].

В электронных спектрах хлороформных растворов пиразолиндитиокарбаматов теллура(IV) максимумы поглощения в области 410—425 нм отсутствуют [112]. Спектры ПМР имеют два  $\text{CH}_2$ -квартета с равной площадью и один  $\text{NH}_3$ -триплет, характерные для двух моно- и двух бидентатных лигандов. В ИК-спектрах полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{S}$ -связей в диэтилдитиокарбамате теллура(II) расщеплены на три, а связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  — на две компоненты [1331]. ИК-спектр пирролиндитиокарбамата теллура(II) аналогичен спектру  $\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$  [1633].

В кристаллах диэтилдитиокарбамата теллура(IV) центральный атом  $\text{Te}$  связан со всеми восемью атомами серы каждой молекулы. Расстояния  $\text{Te—S}$  изменяются от 2,631 до 2,845 Å (усредненное расстояние — 2,744 Å) [1045]. Согласно спектральным и рентгеноструктурным исследованиям, дитиокарбаматы теллура(IV) представляют собой слегка искаженные октаэдры с двумя моно- и двумя бидентатными лигандами, которые

расположены попарно в плоскости двух трапецидов, практически перпендикулярных друг другу [860a]. Тетрахлорид теллура образует с диэтилдитиокарбаматом комплекс, в состав которого входит хлор и диоксан [1838].

Гексаметилен- и пиразолиндитиокарбаматы теллура(II) из водных растворов осаждаются в виде желтых кристаллов и экстрагируются в кислой среде при  $\text{pH} < 6$ . На рис. 16 (кривая 1) показана экстракция хлороформом соединения 3,5-дифенилпиразолиндитиокарбамата теллура(II) (раствор тетрагидрата, содержащий  $^{127}\text{Te}$ ) [112].

Дитиокарбаматы с ионами  $\text{Te(IV)}$  в растворах, содержащих тартраты и фосфаты, образуют осадки желтого цвета при  $\text{pH} 2-10$  [510, 638, 935, 1230] и в  $2-10 \text{ M HCl}$  [78, 95, 96, 117, 1050]. Соединения, образующиеся при добавлении диэтилдитиокарбамата натрия к растворам ионов  $\text{Te(IV)}$ , экстрагируют четыреххлористым углеродом при  $\text{pH} 3$  [1085] и  $\text{pH} 8,2-8,8$  [163, 668-670, 954, 976, 1338], хлороформом при  $\text{pH} 8,5-8,7$  [247, 363, 976], метилизобутилкетонном [741, 1632], амилацетатом [1240] и др. растворителями [1476]. При  $\text{pH} 8,5$  дитиокарбаматы теллура(IV) экстрагируются количественно в присутствии ЭДТА, тартратов и цианидов [146, 669]. Из растворов, содержащих гликоколь и фосфат, при  $\text{pH} 3,5-8,5$  соединения  $\text{Te(IV)}$  экстрагируются на 99% бензолом, хлороформом, четыреххлористым углеродом. Коэффициенты распределения уменьшаются с понижением концентрации теллура [663].

Соединения  $\text{Te(IV)}$  с диэтилдитиокарбаматом натрия полностью экстрагируются гексаном из водной фазы, содержащей  $4 \text{ M HCl}$  или  $3 \text{ M HBr}$  (и те же кислоты большей молярности). Коэффициенты распределения при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  меньше 50 [1561]. Из растворов  $3-6 \text{ M HCl}$  диэтилдитиокарбамат  $\text{Te(IV)}$  экстрагируется на 10% трибутилфосфатом [1050]. При концентрации хлоридов выше  $1 \text{ M}$ , вероятно, экстрагируется комплекс  $\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{Cl}$  [1636]. В присутствии ионов  $\text{Tl(I)}$  при  $\text{pH} 8-8,5$  диэтилдитиокарбамат теллура(IV) экстрагируется четыреххлористым углеродом, а затем восстанавливается, давая комплекс теллура(II), а  $\text{Tl(I)}$  окисляется до  $\text{Tl(III)}$ . В  $1 \text{ M NaOH}$  протекает обратная реакция [665]. Эквимольная смесь диэтилдитиокарбамата теллура(II) и соответствующего тиурамдисульфида образуется при нагревании растворов диэтилдитиокарбамата теллура(IV) [890, 1045].

Пирролидиндитиокарбамат теллура(IV) экстрагируется хлороформом в виде соединения, в котором отношение  $\text{Te(IV)} : \text{регент}$  равно  $1 : 4$ , в таких же условиях, как и диэтилдитиокарбамат [430]. Не мешают экстракции ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  [1200].

Пиразолиндитиокарбаматы теллура(IV) экстрагируются хлороформом при  $\text{pH} 9,5$  из серно- или солянокислых растворов [112] и растворов фосфорной кислоты [8]. При экстракции в присутствии стехиометрических количеств реагентов на кривых экстракции наблюдаются минимумы в области  $\text{pH} 0-1$ . Минимумы на кривых экстракции не наблюдаются в присутствии более чем 50-кратного избытка реагентов и времени экстракции 2 мин. (рис. 16, кривая 2)

[117]. Растворами пиразолиндитиокарбамовых кислот [117] и гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата в хлороформе [97] или диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата в четыреххлористом углероде [675, 1419] ионы  $\text{Te(IV)}$  экстрагируются при  $\text{pH } 8,5$  и из  $1-10 \text{ M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$ . Время достижения равновесия экстракции — 10–20 мин. Реэкстракцию  $\text{Te(IV)}$  проводят растворами азотной кислоты  $1:1$  [363].

Для спектрофотометрических определений  $\text{Te}$  наиболее часто используется максимум поглощения диэтилдитиокарбамата теллура в четыреххлористом углероде при  $428 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 3,6 \cdot 10^3$ ). Желтая окраска комплекса неустойчива на свету [665, 668, 669]. Так, например, в трибутилфосфате оптическая плотность не изменяется в течение 5 мин. За 30 мин. она уменьшается наполовину [1050].

В хлороформных экстрактах пиразолиндитиокарбамата теллура ( $\text{IV}$ ) наблюдаются максимумы поглощения при  $257, 275$  и  $330 \text{ нм}$ . Оптическая плотность экстрактов при  $257 \text{ нм}$  изменяется в течение 45 мин., а затем сохраняет постоянные значения в течение 3 час. [1200].

Оптическая плотность хлороформных растворов пиразолиндитиокарбаматов теллура ( $\text{IV}$ ) при  $410-415 \text{ нм}$  сначала возрастает, а затем сохраняет постоянные значения на свету в течение длительного времени. Изменение окраски органической фазы, содержащей  $\text{Te(IV)}$  в виде соединений с дитиокарбаматами, подтверждает предположения о восстановлении его до  $\text{Te(II)}$ . В зависимости от редокс-свойств реагента, его концентрации и других условий процесс восстановления, а затем и распада комплексов проходит с различной скоростью. Наибольшей стабильностью обладают соединения  $\text{Te(II)}$  и  $\text{Te(IV)}$  с пиразолиндитиокарбаматами.

Методом изомольных серий с использованием радиоактивного изотопа  $^{127}\text{Te}$  показано, что экстрагируются соединения состава  $1:2$  и  $1:4$ . Методом колоночной хроматографии на неорганических солях удалось разделить смеси разновалентных пиразолиндитиокарбаматов теллура, а методом обменных реакций — определить константы экстракции и двухфазные константы устойчивости этих комплексов (табл. 30) [723, 724].

Таблица 30

Константы экстракции и двухфазные константы устойчивости пиразолиндитиокарбаматов теллура( $\text{II}$ ) и теллура( $\text{IV}$ ) (растворитель — хлороформ)

Элемент	Пиразолиндитиокарбамат	$\lg K_{ex}$	$\lg \beta_{л.о}$	Литература
$\text{Te(II)}$	3-Фенил-	1,55	18,03	[723]
	5-Фенил-	4,16	18,68	[723]
	3,5-Дифенил-	4,35	24,35	[723]
$\text{Te(IV)}$	3-Фенил-	—1,03	31,93	[724]
	5-Фенил-	0,77	31,41	[724]
	3,5-Дифенил-	1,42	41,07	[724]

## Марганец

Дитиокарбаматы образуют соединения с марганцем в степени окисления II, III и IV [1002].

Ионы  $Mn(II)$  осаждаются дитиокарбаматами из растворов при  $pH$  2—10 в виде соединений бледно-желтого цвета, различающихся между собой растворимостью в воде [638, 668, 1228, 1230]. Наиболее растворим морфолиндитиокарбамат марганца(II) [935]. При стоянии на воздухе вместе с маточным раствором, содержащим избыток реагента, диэтилдитиокарбамат марганца(II) подвергается окислению и превращается в коричнево-фиолетовый диэтилдитиокарбамат марганца(III), который через двое-трое суток превращается в соединение марганца(IV) [519, 520, 782].

Пиразолиндитиокарбаматы с марганцем(II) образуют бледно-желтые осадки, которые со временем ( $\sim 2$  суток) приобретают буро-зеленый цвет.

Соединения  $Mn(S_2CNR_2)_2$  ( $R_2 =$  диметил, диэтил, ди-*n*-пропил, диизобутил или пирролидин) получают при взаимодействии ацетата марганца(II) с натриевыми солями реагентов (мольное отношение металл : реагент = 1 : 2) в 50%-ном водном растворе ацетона в атмосфере азота [1016] или аргона [1002]. Желтые кристаллические вещества легко окисляются на воздухе до  $Mn(S_2CNR_2)_2OH$ . Дитиокарбаматы марганца(II) в сухом виде пиррофорны на воздухе [867]. Эффективные магнитные моменты этих соединений при комнатной температуре равны соответственно 5,58; 5,61; 4,85; 5,47 и 5,55  $\mu B$ , что соответствует высокоспиновым комплексам [1016].

В водных растворах галогениды марганца(II) в присутствии азотистых оснований (1,10-фенантролина или 2,2-бипиридила) образуют с дитиокарбаматами разнолигандные комплексные соединения  $Mn(ДТК)_2 \cdot B$  (где  $B$  — основание) [1024].

В растворах ацетона или дихлорэтана при контролируемом потенциале +0,48 В при титровании ионов  $Mn(II)$  пирролидиндитиокарбаматом натрия сначала образуется комплекс  $Mn(ПДТК)_2$ , а затем —  $Mn(ПДТК)_3^-$ . Комплекс состава 1 : 3 мало диссоциирован в растворах ацетона, но при избытке ионов  $Mn(II)$  легко превращается в комплекс состава 1 : 2. Дальнейшее превращение в комплекс 1 : 1 не доказано [1002].

Соединение марганца(II) с диэтилдитиокарбаматом натрия экстрагируют при  $pH$  5,2—6,5 хлороформом [825, 1083, 1278, 1518], четыреххлористым углеродом [450], бензолом [338], бутанолом, амилацетатом и метилизобутилкетонем [1238]. Не мешают экстракции ионы хлорида, ацетата, бората, фосфата, тартрата, цитрата. Экстракция количественная при  $pH$  4—11. Однако при экстракции из фосфатных буферных растворов область оптимальной экстракции уже, чем из тартратных растворов. В присутствии тартратов и цитратов необходим 7- или 45-кратный избыток реагента соответственно.

Кривая экстракции диэтилдитиокарбамата марганца(II) в присутствии 0,5 г тартрата аммония в 50 мл водной фазы при избытке

реагента хлороформом (5 мл) в течение 1 мин. приведена на рис. 16 [1083]. При pH 8,6 KCN не препятствует экстракции Mn(II) из растворов, содержащих цитрат натрия [827]. Восстановители, такие как солянокислый гидроксилламин, не оказывают влияния. В присутствии 0,05 M раствора пиррофосфата при pH 7 экстрагируются только следы Mn(II). Маскирует экстракцию ЭДТА. Перекись водорода мешает экстракции, так как разрушает комплекс. Комплекс марганца(II) с диэтилдитиокарбаматом неустойчив в метилизобутилкетоне, а комплекс с пирролидиндитиокарбаматом устойчив только в течение 30 мин. Более устойчивы оба комплекса в эфирах и спиртах (до 90 мин.). Кривые экстракции пирролидиндитиокарбамата марганца(II) спиртами, кетонами и эфирами имеют плато при pH 3—11, которое соответствует количественной экстракции [1650].

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в четыреххлористом углероде [675] или хлороформе [764, 1633] экстрагирует Mn(II) из ацетатных буферных растворов [1449]. Из соляно- или серноокислых сред Mn(II) не экстрагируется [675].

Гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат в хлороформе [97] или бутилацетате экстрагирует Mn(II) количественно при pH 4,5—8,0 [12, 536]. Реэкстракцию Mn(II) из органической фазы проводят 2,5 M HCl [827] или 10 M HCl [887].

Показано, что при pH 7—9 диэтил- и пирролидиндитиокарбаматы образуют с Mn(II) соединения, в которых молярные отношения элемент : реагент равны ~1 : 2, время экстракции — 1 мин., экстрагенты — амилацетат или метилизобутилкетон [1650]. При экстракции диэтилдитиокарбамата марганца(II) четыреххлористым углеродом выделен комплекс аналогичного состава (1 : 2) [1523]. Для некоторых комплексов найдены константы экстракции и вычислены двухфазные константы устойчивости (табл. 31). Зависимость между строением реагентов, природой растворителей и найденными величинами отсутствует.

Следует полагать, что при экстракции образуются вначале комплексы Mn(II), которые в органической фазе со временем окисляются в соединения марганца(III). Об этом свидетельствует перегиб на кривой экстракции Mn(II) гексаметилендитиокарбаматовой кислотой в хлороформе. Для прямолинейного участка кривой, лежащего выше точки перегиба, тангенс угла наклона равен трем [289]. Скорость автоокисления для различных производных не определялась. Отмечено лишь, что темно-фиолетовая окраска хлороформных растворов диэтил-, пирролидин- и пиперидиндитиокарбаматов марганца(III) подчиняется закону Бера при 500  $\mu\text{m}$  [1518].

В чистом виде дитиокарбаматы марганца(III) получают в атмосфере азота или путем осторожного добавления перекиси водорода к водным растворам, содержащим марганец(II) [941, 1002, 1408]. Комплексы Mn(III) относительно устойчивы к действию света и влаги. В растворах бензола они являются мономерами [802, 945, 1393]. Растворимость в воде диэтилдитиокарбамата марганца(III) равна  $3,3 \cdot 10^{-4}$  г-моль/л [519].



Таблица 31

## Константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов марганца(II)

Дитиокарбамат	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$\mu$	$\lg \beta_{n,0}$	$\lg K_{ex}$	Литература
Диэтил-	Четыреххлористый углерод	20,0	0,1	8,0	-4,42	[1523]
	Хлороформ	—	1,0	—	-3,44	[482]
	Четыреххлористый углерод	—	1,0	—	-1,98	[482]
	Бензол	—	2,0	—	-2,46	[482]
	Бутилацетат	—	1,0	—	-1,64	[482]
Гексаметилен-*	Хлороформ	25,0	1,0	18,7	-3,60	[281]
Морфолин-		25,00	0,1	9,10	-3,18	[1458]

\* Предполагается, что происходит образование гексаметилендитиокарбамата  $Mn(III)$ .

Исследования кристаллической и молекулярной структуры  $Mn[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$  показывают, что три бидентатных лиганда расположены вокруг атома  $Mn(III)$  и координируют его через атомы серы. Расстояния  $Mn-S$  равны 2,38—2,55 Å,  $C-S$  1,65—1,77 Å, а углы  $C-S-Mn$  82—90 [927, 998]. Координационное число марганца равно шести.

В ИК-спектрах диалкилдитиокарбаматов марганца(III) наблюдаются полосы колебаний, характерные для внутрикислечных соединений [715]. Полосы валентных колебаний  $C-S$ -связи в пиперидиндитиокарбамате марганца(III) находятся при  $984\text{ см}^{-1}$ , связи  $C=N$  — при  $1492\text{ см}^{-1}$ , а в морфолиндитиокарбамате — при 992 и  $1498\text{ см}^{-1}$  соответственно [802]. Эффективные магнитные моменты пиперидин- и морфолиндитиокарбаматов марганца(III) — 4,90 и 5,01  $\mu B$  соответственно [802, 872, 1016].

Установлена корреляция между положением полос сверхтонкого взаимодействия в спектрах ПМР [941, 942, 945, 1408], величинами потенциалов полуволн восстановления [744, 942, 1002] и строением дитиокарбаматных комплексов  $Mn$ . Электронные спектры диалкилдитиокарбаматов в бензоле и пирролидин- и морфолиндитиокарбаматов марганца(III) в четыреххлористом углероде и хлороформе имеют максимумы при 360—380 ( $\lg \epsilon \sim 4,0$ ) и при 500—530  $\text{нм}$  ( $\lg \epsilon \sim 3,5$ ), которые относят к полосам переноса зарядов. Слабые максимумы при 600—700  $\text{нм}$  относят к  $d-d$ -переходам [802, 822, 1024, 1393].

Соединение марганца(III) с диэтилдитиокарбаматом натрия лучше всего экстрагируется смесью четыреххлористого углерода и изоамилового спирта. Константа нестойкости этого комплекса в этилацетате изменяется (в зависимости от метода определения) в пределах  $(2,8-4,85) \cdot 10^{-5}$  [519]. ЭДТА препятствует экстракции диэтилдитиокарбамата марганца(III), а цианиды не мешают [668].

Спектрофотометрическим методом показано, что в диметилформамиде диалкилдитиокарбаматы марганца(III) подвергаются само-

восстановлению. В процессе самовосстановления образуются сначала промежуточные продукты, а затем  $Mn(II)$  и соответствующие тиурамдисульфиды. Константы скорости этих реакций увеличиваются с повышением концентрации реагентов [358].

Диэтилдитиокарбамат марганца(III) при стоянии с маточным раствором через 2—3 суток превращается в комплекс марганца(IV),  $Mn[S_2CN(C_2H_5)_2]_4$ . Его растворимость в воде  $8,5 \cdot 10^{-5}$  г-моль/л [519]. В растворах органических растворителей (ацетон или бензол) перхлораты или тетрафторбораты марганца(II) взаимодействуют с дитиокарбаматами марганца(III), образуя разнолигандные парамагнитные комплексы марганца(IV):  $Mn(ДТК)_3ClO_4 \cdot CHCl_3$  и  $Mn(ДТК)_3BF_4 \cdot CHCl_3$  [715]. Темно-красные кристаллы растворимы в метиленхлориде, ацетоне, ацетонитриле, нитрометане и мало растворимы в бензоле, циклогексане, пентане, диэтиловом эфире и сероуглероде [1453]. Парамагнитные разнолигандные дитиокарбаматы марганца(IV) получают также при взаимодействии  $VF_3$  с соответствующими дитиокарбаматами марганца(III) в органических растворителях при пропускании воздуха [1002, 1453]. Изучение кристаллической и молекулярной структуры пиперидиндитиокарбамата перхлората марганца(IV) показало, что средние расстояния  $Mn-S$  2,325 и  $C=N$  1,31 Å гораздо короче, чем в дитиокарбаматах марганца(III).

Электронные спектры дитиокарбаматов марганца(IV) в метиленхлориде имеют максимумы при 482 нм ( $\epsilon \sim 13,2 \cdot 10^3$ ), 425 ( $\epsilon \sim 13,2 \cdot 10^3$ ), 406 нм ( $\epsilon \sim 15,0 \cdot 10^3$ ) и при 320, 288, 252 и 235 нм. Эффективные магнитные моменты разнолигандных диалкил- и пиперидиндитиокарбаматов в хлороформе при 293 К составляют 3,95—4,05  $\mu_B$ . Валентные колебания  $M-S$ -связей лежат в области 380—395  $cm^{-1}$ , а полуторной связи  $C=N$  — при 1560—1530  $cm^{-1}$ . Спектры ЭПР, снятые при 113 К, содержат шесть полос сверхтонкого расщепления [715, 1453]. Полярографическое изучение взаимодействия ионов марганца различной валентности с дитиокарбаматами в апротонных растворителях показало, что при ступенчатом окислении и восстановлении на платиновом электроде для *трис*-дитиокарбаматов марганца характерны одноэлектронные процессы [1002].

Получены разнолигандные комплексы  $Mn(IV)$ , содержащие в качестве лигандов дитиокарбамат и ацетилацетон [1826].

## Технеций

Пентакарбонил технеция,  $Tc(CO)_5Cl$ , с диэтилдитиокарбаматом натрия при 50 °С в ацетоне образует комплекс  $\{(CO)_4TcS_2C-N(C_2H_5)_2\}$  [1012]. Ионы пертехната взаимодействуют с диэтил-, 3-фенил- и 3,5-дифенилпиразолиндитиокарбаматами в солянокислой среде; образующиеся комплексы экстрагируются хлороформом. Лучшие всего экстрагируются соединения с 3-фенилпиразолиндитиокарбаматом натрия (рис. 16). Мольное отношение элемент : реагент в этих комплексах равно 1 : 2. Хлороформные растворы имеют максимумы поглощения при 340, 470 и 530 нм [144].

Диэтилдитиокарбамат натрия взаимодействует с ионами перрената в 10—12 М HCl с образованием белых осадков, экстрагируемых этилацетатом [547]. Возможность взаимодействия дитиокарбаматов в столь кислой среде долгое время подвергалась сомнению [670]. Только после исследования экстракции хлороформом соединений диэтил-, гексаметилен- и пиразолиндитиокарбаматов с изотопом  $^{186}\text{Re}$  эти результаты получили подтверждение [110], что позволило в дальнейшем разработать ряд новых методов определения и разделения элементов [111].

Ионы перрената при взаимодействии с водными растворами аммоний пиirroлидиндитиокарбамата [1192] и морфолиний морфолидиндитиокарбамата [1187] образуют в 5—10 М HCl растворимые в воде соединения, поглощающие свет в УФ-области ( $\lambda=243$  нм,  $\epsilon=5,6 \cdot 10^4$  для пиirroлидиндитиокарбаматного комплекса рения и  $\lambda=268$  нм и  $\epsilon=2,95 \cdot 10^4$  для морфолидиндитиокарбаматного). Выход слабоокрашенных продуктов реакции увеличивается при нагревании в течение 2—4 мин. и стоянии растворов в течение 35—40 мин. после добавления реагентов. Соединение рения с пиirroлидиндитиокарбаматом аммония ( $c_{\text{пдтк}}=0,2$  г в 100 мл раствора 1,2 М HCl) экстрагируется метилизобутилкетонем за 2 мин. на 99% [1452].

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат (1%-ный раствор в хлороформе) экстрагирует Re(VII) за 20 сек. из 1 М HCl на 1%, из 5 М HCl на 22,8% и из 10 М HCl на >95%. Реэкстракцию проводят 0,1 М щелочью [887].

Пиразолиндитиокарбаматы взаимодействуют с перренатом в 9—12 М HCl или в смеси 12 М HCl и 12 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, образуя окрашенные в коричневый цвет соединения. Скорость развития окраски зависит от концентрации и природы кислот, экстрагентов, концентрации и способа введения реагентов. Максимальный выход окрашенных продуктов наблюдается в том случае, если в реакцию вводят не менее чем 50-кратный избыток реагентов (1 мл 0,5%-ного раствора реагента на 100 мкг перрената) в смеси растворителей хлороформ—изоамиловый спирт (1 : 1), а не водные растворы. При этом отношения объемов органической и водной фаз 1 : 10 или более. Время контакта фаз при их периодическом перемешивании 35 мин. В дальнейшем проводят экстракцию хлороформом в течение 30 сек. Оптическая плотность хлороформных экстрактов возрастает в течение суток на 5% и не изменяется более месяца.

Кривые экстракции хлороформом окрашенных соединений, полученных при взаимодействии перрената (изотоп  $^{186}\text{Re}$ ) с диэтилдитиокарбаматом (кривая 1) и 3-фенилпиразолиндитиокарбаматом (кривая 2), приведены на рис. 16. Установлено, что в растворах 12 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или 8 N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> окраска проявляется медленно (3—4 сут.) [91]. В том случае, когда соединения экстрагируют после введения водных растворов реагентов, характер кривых экстракции не меняется [111], но окраска развивается неравномерно. Как следует из данных, приведенных в табл. 14, 3-арилзамещенные пиразолиндитио

карбаматы являются наиболее чувствительными реагентами для определения рения из всех реагентов, рекомендованных ранее. Предполагается, что  $\text{Re(VII)}$  восстанавливается и экстрагируется в виде окрашенного соединения  $\text{Re(IV)}$ :  $\text{ReCl(ПДТК)}_3$  [91]. Пиразолин-дителиокарбаматы взаимодействуют также с хлоридами трех-, четырех- и пятивалентного рения. В растворах ацетона 3,5-дифенилпиразолин-дителиокарбамат реагирует с  $\text{Re(III)}$ , образуя кристаллы темно-фиолетового цвета, с  $\text{Re(IV)}$  — темно-зеленого и с  $\text{Re(V)}$  — желтого. Препаративным путем получены мономерные тетраэдрические комплексы  $\text{Re(III)}$  с диалкилдителиокарбаматами красно-коричневого цвета  $\text{Re(ДТК)}_3$  [1441] и  $\text{ReCl}_2\text{ДТК}$  [772]. Валентные колебания полурторной связи  $\text{C}=\text{N}$  в этих соединениях наблюдают при  $1505\text{ см}^{-1}$ , а связи  $\text{C}-\text{S}$  — при  $1000\text{ см}^{-1}$ .

Более изучены диамагнитные димерные комплексы  $\text{Re(V)}$  темно-коричневого цвета,  $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4$ , которые были получены при взаимодействии дителиокарбаматов с  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$  в ацетоне при кипячении в токе азота [1441] или с  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  в водных растворах [737]. Электронные спектры этих комплексов в растворах дихлорэтана имеют максимумы слабой интенсивности при  $500\text{ нм}$ , которые относят к  $d-d$ -переходам. Максимумы высокой интенсивности при  $\sim 261$  и  $384\text{ нм}$  приписывают внутрилигандным переходам. Спектры в ИК-области содержат характерные колебания при  $960-670\text{ см}^{-1}$ , которые относят к граничным и мостиковым колебаниям  $\text{Re}-\text{O}$  [737]. В молекуле диэтилдителиокарбамата рения содержится почти линейный фрагмент  $\text{O}-\text{Re}-\text{O}-\text{Re}-\text{O}$ . Каждый атом рения связан с двумя бидентными дителиокарбаматными лигандами, при этом образуется слегка искаженный восьмиугольник. Среднее расстояние  $\text{Re}-\text{S}$  равно  $2,438\text{ \AA}$ , а расстояния  $\text{Re}-\text{O}$  (мостиковые) и  $\text{Re}-\text{O}$  (концевые) равны  $1,910$  и  $1,722\text{ \AA}$  соответственно. Оба атома рения выходят на  $0,15\text{ \AA}$  из плоскости четырех атомов серы в направлении граничного кислорода [881]. В растворах хлороформа наблюдается парамагнетизм, по-видимому, за счет образования разнолигандных комплексов  $\text{ReCl}_2(\text{ДТК})_2$  [1442] и  $\text{ReO(ДТК)Cl}$ . При попытке выделить комплекс в безводном метаноле получено соединение  $\text{ReO(ДТК)}_2(\text{OCH}_3)$ , которое имеет полосу колебаний  $\text{Re}=\text{O}$  при  $941\text{ см}^{-1}$ . В присутствии воды снова образуется исходный димерный диамагнитный комплекс [737, 1575]. Полярограммы комплексного иона  $\text{Re}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4^+$  в растворах ацетона содержат волну окисления при  $+0,23\text{ В}$  и две волны восстановления при  $-0,65$  и  $-1,14\text{ В}$  [1442]. Получены и детально изучены разнолигандные квадратно-пирамидальные комплексы рения(V) с диэтилдителиокарбаматом, содержащие в качестве второго лиганда азот, карбонил и диметилфосфин [747, 882, 1441, 1442].

## Железо

Дитиокарбаматы образуют с ионами железа комплексы, в которых железо имеет степень окисления II, III и IV. Осадки дитиокарбаматов железа(II), особенно во влажном состоянии, быстро окисляются кислородом воздуха. В сухом виде они несколько более стабильны по сравнению с диэтилдитиокарбаматами хрома(II) и марганца(II) [867]. Быстрое окисление дитиокарбаматов железа наблюдается также в присутствии серосодержащих соединений [1381] и при взаимодействии с органическими растворителями [809].

Комплексы  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$  (где  $\text{R}_2$  = диметил, диэтил, ди-*n*-пропил, ди-*n*-бутил и пирролидин) получены в водных растворах без доступа воздуха в атмосфере азота [880]. Образующиеся осадки темно-коричневого цвета очень плохо фильтруются. Магнитные моменты этих комплексов при 295 К составляют 4,66—4,86  $\mu\text{B}$ , а при 89 К — 3,97—4,16  $\mu\text{B}$ . Мёссбауэровские спектры комплекса  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$  при 80 К представляют собой квадрупольные дублеты, причем для диэтил-, дипропил- и дибутилдитиокарбаматов железа(II) квадрупольное расщепление наблюдается в интервале 3,93—4,20  $\text{мм/сек}^{-1}$ , а для диметил- и пирролидиндитиокарбаматов — в интервале 2,56 и 2,27  $\text{мм/сек}^{-1}$  соответственно. При 4,2 К в мёссбауэровских спектрах диэтил-, дипропил- и дибутилдитиокарбаматах железа(II) сохраняются дублеты, а в спектрах комплексов диметил- и пирролидиндитиокарбаматов наблюдается магнитная сверхтонкая структура. На основании этого полагают, что диалкилдитиокарбаматы железа(II) ( $\text{Alk} = \text{Et}, \text{Pr}$  и т. д.) являются димерами, в которых каждый пятикоординационный атом железа имеет квадратно-пирамидальное окружение, а диметил- и пирролидиндитиокарбаматы — полимерами с октаэдрической структурой.

Знак градиента электрического поля на ядрах железа в комплексах  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$  положительный [880]. Аномально высокий градиент электрического поля в диэтилдитиокарбамате железа(II) объясняется, главным образом, ковалентным эффектом. Наблюдаемый в мёссбауэровском спектре изомерный сдвиг при комнатной температуре равен 1,16  $\text{мм/сек}^{-1}$  [810].

При взаимодействии галогенидов железа(II) с дитиокарбаматами в присутствии оснований (2,2-бипиридила и 1,10-фенантролина) образуются комплексы голубого цвета  $\text{Fe}(\text{ДТК})_2\text{В}$  (где В — основание) [1024].

Дитиокарбаматы железа(III) изучались методами магнетохимии, начиная с 30-х годов [731, 732]. Их получают при смешивании гидроксида железа(III) и сероуглерода с соответствующими аминами, или при взаимодействии солей железа и дитиокарбаматов в подходящих растворителях [854, 1611]. Комплексы железа(III), черного цвета  $\text{Fe}[\text{S}_2\text{CNR}_2]_3$  ( $\text{NR}_2$  = морфолин, 2-метилпиперидин, 3-метилпиперидин [1138], тиоморфолин или пиперидин [1242]), мономерны в бензоле. Детально изучены УФ- [862, 1174], ИК-спектры [378, 725, 748, 938, 1242] и мёссбауэровские спектры диал-

кил- [158, 848, 948, 1276], пирролидин- [1427] и многих других гетероциклических дитиокарбаматов железа(III) [154а, 854]. Определены магнитные свойства [849, 862, 872, 1138, 1611] индивидуальных дитиокарбаматов железа(III) и их смесей с шифовыми основаниями [1505]. В соответствии с теорией поля лигандов дитиокарбаматы железа(III) имеют октаэдрическую симметрию с  $3d^5$ -конфигурацией. В кристаллическом состоянии и растворах изменения магнитной восприимчивости и магнитных моментов в зависимости от температуры для этих комплексов не в полной мере подчиняются закону Кюри. Температурные аномалии указывают на то, что существует термическое равновесие между магнитоизомерными высокоспиновыми ( $s=5/2$ ,  $\mu \approx 5,9 \mu_B$ ) и низкоспиновыми ( $s=1/2$ ,  $\mu_{\text{эф}} = 2,0 \mu_B$ ) формами соединений [725, 1357]. Установлена линейная зависимость возрастания величин эффективных магнитных моментов с увеличением основности исходных вторичных аминов [849].

Величины химических сдвигов в спектрах ПМР [947] и квадрупольное расщепление в мёссбауэровских спектрах [849] изменяются в зависимости от природы заместителей в молекулах реагентов и температуры. Например, в диэтилдитиокарбамате железа(III) изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление составляют  $0,53 \text{ мм/сек}$  при температуре жидкого азота, а при комнатной температуре квадрупольное расщепление равно  $0,25 \text{ мм/сек}$ . В диизопропилдитиокарбамате железа(III) изомерный сдвиг равен  $0,62 \text{ мм/сек}$  и не зависит от температуры. Аномальное поведение диэтилдитиокарбамата железа(III) является следствием преобразования сферически симметричной электронной конфигурации  $t_{2g}^5 e_g^2$ , преобладающей при комнатной температуре, в  $t_{2g}^5$ -электронную конфигурацию с высоким значением градиента поля [1600] или смещением равновесия с уменьшением температуры в сторону изомера с промежуточной между  $s=1/2$  и  $s=5/2$  величиной спина [156].

Температурная зависимость спектров ПМР N-этил-N-фенил- [943], N-метил-N-фторфенил- [946], диалкил-, морфолин-, пиперидин- и пирролидиндитиокарбаматов железа(III) объясняется изменением соотношения долей низко- и высокоспиновой форм комплексов [963]. Значительные парамагнитные сдвиги на протонах  $\alpha$ -углеродного атома в диметил- и диэтилдитиокарбаматах железа(III) обусловлены, в основном, низкоспиновой формой комплексов [228]. Установлена зависимость между константами изотопного протонного обмена и потенциалами  $E_{1/2}$  для дитиокарбаматов металлов [942].

Исследование кристаллической структуры и магнитных свойств комплексов  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$  ( $\text{R}_2$  = диэтил, дибутил, метилфенил, пирролидин) [157, 1296] показало, что в этих комплексах [с искаженной октаэдрической координацией атома Fe(III)] магнитные моменты возрастают с увеличением расстояний Fe—S (измерения проведены при 297 и 79 К). Межатомные расстояния Fe—S составляют 2,357 и 2,306 Å, а расстояния C—S и C—N (усредненные по химически эквивалентным связям) составляют 2,357 и 1,720; 1,337 и 1,323 Å соответственно. Все три типа углов S—Fe—S в октаэдрах равны 90°. Межатомные расстояния S...S в металлоциклах практически не зави-

сят от температуры, а внециклические расстояния в пределах одной грани и между гранями изменяются. Искажения октаэдров при понижении температуры уменьшаются, и преобладают структуры с бóльшим отрицательным зарядом на атомах серы, отвечающие более сильному полю лигандов [1182].

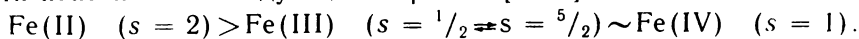
При облучении дибензилдитиокарбамата железа(III) в хлороформе и других галогенсодержащих растворителях происходит изменение окраски растворов от коричневой до зеленой. Установлено, что при этом образуются комплексы  $\text{Fe}(\text{ДБЗДТК})_2\text{Cl}$ . При дальнейшей фотолитизе растворы приобретают оранжевую окраску, что свидетельствует о дальнейшем фоторазложении [1477].

Пятикоординационные комплексы  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{X}$  ( $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ag}$  или  $(-\text{CH}_2-)_n$ ;  $\text{X} = \text{Hal}, \text{CNS}$  или  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2$ ) получают при взаимодействии галогенидов железа(III) с тиурамдисульфидами и солями дитиокарбаматов или  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$  с галогенводородными кислотами и галогенидами железа(III). В кристаллическом состоянии и растворах комплексы являются мономерами [853, 1250, 1316, 1617]. В растворах ацетонитрила и диметилформамида комплексы ведут себя, как слабые электролиты, и диссоциируют на  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2^+$  и  $\text{X}^-$  [809]. В электронных спектрах в области 230—700 нм имеется не менее шести максимумов поглощения. Максимумы поглощения при 510—585 нм выражены слабо. Характерно, что производные, содержащие иод, имеют максимум поглощения при 420—427 нм, а содержащие бром — при 332—357 нм. Максимумы поглощения при этих длинах волн характерны для комплексов с переносом заряда. Максимумы поглощения, связанные с  $d-d$ -переходами, которые должны наблюдаться в длинноволновой области спектра, не обнаружены. Валентные колебания связей  $\text{Fe}-\text{Cl}$ ,  $\text{Fe}-\text{Br}$  и  $\text{Fe}-\text{S}$  в ИК-спектрах локализованы при 309, 225 и 353  $\text{cm}^{-1}$ . Изомерные сдвиги в мёссбауэровских спектрах [922, 1231—1233, 1347, 1617] галогенсодержащих комплексов примерно одинаковы (0,64 мм/сек относительно нитропруссиде натрия) при комнатной температуре. Квадрупольное расщепление в этих комплексах изменяется от 2,4 до 3,0 мм/сек [810, 853] и мало зависит от природы амина, так же как и характер спектров ЭПР [1250, 1372, 1616]. Между наблюдаемыми в спектрах ПМР изотопными сдвигами  $\text{CH}_2$ -групп в дейтероформе (в основном, определяемыми константами взаимодействия) и электроотрицательностью  $\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) существует линейная зависимость [746, 817, 830]. Атомы  $\text{Fe}$  в комплексах имеют квадратно-пирамидальную конфигурацию и спин  $s=3/2$ . Межатомные расстояния  $\text{Fe}-\text{Cl}$  и  $\text{Fe}-\text{S}$  в диэтилдитиокарбаматном комплексе равны 2,27 и 2,32 Å соответственно [1250].

При взаимодействии дитиокарбаматов железа(III) с перхлоратами [938, 1622], газообразными галогенами или трифторидом бора [1249, 1366] в органических растворителях в присутствии кислорода воздуха образуются комплексы железа(IV). Комплексы  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3 \cdot \text{BF}_4$  ( $\text{R}_2$  диметил, диэтил, циклогексил, пирролидин) в дихлорэтаноле имеют шесть максимумов поглощения при 479, 487, 448, 456, 351, 359, 309, 312, 260, 269 и 241, 244 нм.

Спектры этих комплексов отличны от спектров  $\text{Fe}(\text{ДТК})_3$ . Полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{N}$ -связи смещены на 30–40  $\text{см}^{-1}$  в область высоких частот. Координационный полиэдр атома  $\text{Fe}(\text{IV})$  в комплексе — промежуточный между идеальным октаэдром и тригональной призмой. Изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление при комнатной температуре равны 0,45—0,48  $\text{мм/сек}$  и 2—2,3  $\text{мм/сек}$  соответственно.

Изучение температурной зависимости спектров ПМР дитиокарбаматов  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$  и  $\text{Fe}(\text{IV})$  в некоординирующих растворителях показало, что все комплексы стереохимически нежесткие. Скорость оптической инверсии изученных комплексов зависит от валентности иона железа следующим образом [1357]:



В анализе дитиокарбаматы были впервые применены для определения железа еще Делепине [811]. Ионы железа(II) осаждаются количественно в виде дитиокарбаматов из растворов, содержащих тартраты, при  $\text{pH} \sim 8$  в присутствии сильных восстановителей (ронгалит) [935]. В отсутствие восстановителей желтые, зеленые или коричневые осадки образуются при  $\text{pH} 3\text{—}10$  [112],  $\text{pH} 1\text{—}6$  [638] и  $\text{pH} 8\text{—}14$  [1230]. При фильтровании на воздухе осадки постепенно чернеют, происходит окисление ионов  $\text{Fe}(\text{II})$  в  $\text{Fe}(\text{III})$ . Процесс автоокисления протекает быстро в соединениях железа(II) с диалкилдитиокарбаматами и более медленно в соединениях с морфолин- и пирролидиндитиокарбаматами. Дитиокарбаматы железа(II) не экстрагируются из кислых растворов в присутствии восстановителей [498, 1208].

Количественная экстракция возможна при  $\text{pH} 3\text{—}8$ . На рис. 16 (кривая 1) показана экстракция ионов  $\text{Fe}(\text{III})$   $5 \cdot 10^{-3}$   $\text{M}$  раствором гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата в хлороформе при соотношении фаз 1 : 1 в течение 2 мин. В табл. 32 приведены константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов железа(II) и железа(III) [281, 1458].

Следует заметить, что после растворения в органических растворителях в большинстве случаев кривые светопоглощения дитиокарбаматов железа(II) и железа(III) совпадают. По-видимому, процесс автоокисления в этом случае ускоряется.

Таблица 32

Константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов железа

Дитиокарбамат	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$\mu$	$\lg \beta_{\text{л.н}}$	$\lg K_{\text{ex}}$	Литература
Диэтил-*	Четыреххлористый углерод	20	0,1	13,42	1,20	[1523]
Гексаметилен-*	Хлороформ	25	1,0	15,0	—0,61	[281]
Морфолин-*	»	25	0,1	15,48	3,22	[1458]
Диэтил-**	Метанол—вода (3 : 1)	25	0,3	11,34	—	[1359, 1360]
Пирролидин-**	То же	25	0,3	12,69	—	[1359, 1360]

\* Комплексы железа(II); \*\* железа(III).



Ионы Fe(III) осаждаются дитиокарбаматами в 3—5 М HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> среде и при pH 1—10 в присутствии тартратов в виде осадков черного цвета [638, 935, 1230]. Диэтилдитиокарбамат железа (III) экстрагируют количественно хлороформом в течение 10 мин. при pH 6,5 из растворов, содержащих тартраты [969], четыреххлористым углеродом при pH 2—10 [668, 1174, 1473].

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в четыреххлористом углероде [675, 1203, 1208] или хлороформе [1634] экстрагирует Fe(III) количественно при pH 3—10 и частично из серноокислой среды. Соединение Fe(III) с аммоний пирролидиндитиокарбаматом экстрагируют метилизобутилкетоном при pH 2—8 [1120] и ацетоном из растворов, насыщенных хлоридом кальция [1255].

Гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат в бутилацетате количественно экстрагирует Fe(III) при pH 3—7 [12, 536], а в хлороформе — при pH 2—10 и частично из серно- и солянокислых сред [97]. При концентрации реагента  $9,6 \cdot 10^{-3}$  М и времени 2 мин. экстракционная кривая (рис. 16, кривая 2) имеет минимум в среде 2—4 М HCl и максимум в 7 М HCl. Минимумы отсутствуют, если экстракцию проводить из серноокислой среды.

Мольные отношения элемент : реагент (1 : 2), установленные методами сдвига равновесия и изомольных серий, и наклоны кривых экстракции при pH 1,5—4 совпадают независимо от валентности исходных растворов железа. Предполагается, что Fe(III) сначала восстанавливается до Fe(II), а реагент окисляется до соответствующего тиурамдисульфида [281]. В других случаях доказано существование комплексов состава 1 : 3 [1359, 1360].

Константы устойчивости этих соединений Fe(III) представлены в табл. 32. Тартраты и цитраты не препятствуют экстракции Fe(III) из растворов при pH 2—10, если их концентрация < 1 М. При использовании для маскировки 15 мг Fe(III) 20 мл 1 М раствора тартрата аммония (при pH 8) удерживается в водной фазе 99,17% Fe, при применении 15 мл 25%-ного цитрата аммония — 99,97% Fe, а при использовании 20 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты — 98,9% Fe [92]. Фториды [833, 1203], фосфаты, ЭДТА и цианиды [668 675] маскируют экстракцию Fe(III). Интересно, что Fe(III) не реэкстрагируется растворами NaOH, KCN, Na<sub>2</sub>S и HCl [887].

Соединения железа (III) с диалкил- [862], тиоморфолин-, метилпиперазин- [1242] и пиразолидиндитиокарбаматами [76] имеют максимумы поглощения в органических растворителях при 350 ( $\epsilon \sim 6,03 \cdot 10^3$ ), 390 ( $\epsilon \sim 5,49 \cdot 10^3$ ), 510 ( $\epsilon \sim 1,8 \cdot 10^3$ ) и 590 нм ( $\epsilon \sim 1,43 \cdot 10^3$ ). Поскольку интенсивность поглощения этих комплексов [670] в видимой области невысокая, они редко используются для фотометрических определений [811]. Чаще всего экстракция дитиокарбаматов железа (III) применяется при его концентрировании и отделении.

## Кобальт

Кобальт в соединениях с дитиокарбатами находится в состоянии окисления II, III и IV.

Пиперидин-, тиоморфолин- и N-метилпиперазиндитиокарбаты при взаимодействии с водными растворами  $\text{CoCl}_2$  образуют соединения с мольным отношением  $\text{Co} : \text{ДТК} = 1 : 2$ . Выпавшие осадки (темно-зеленого цвета) немедленно промывают холодной водой и высушивают над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Магнитные моменты этих соединений при комнатной температуре равны 2,00; 2,03; 1,60  $\mu\text{B}$  соответственно. Электронные спектры имеют максимумы при 625 и 490  $\text{нм}$ . По другим данным, в органических растворителях пирролидиндитиокарбат кобальта (II) поглощает свет при 324  $\text{нм}$  ( $\epsilon \sim 2,4 \cdot 10^4$ ) [1096, 1189], а диэтилдितिокарбат — при 271 и 281  $\text{нм}$  [521]. В ИК-спектрах наблюдаются валентные колебания связей  $\text{N}=\text{C}$  при 1485—1490  $\text{см}^{-1}$ ;  $\text{C}-\text{S}$  — при 985—1010 и  $\text{Co}-\text{S}$  — при 358—360  $\text{см}^{-1}$ . На основании магнитных и спектроскопических данных предполагается квадратно-пирамидальная структура четырехкоординационных комплексов [1242].

Кобальт (II) в соединениях с дитиокарбатами самопроизвольно окисляется до кобальта (III) [867]. Скорость этого процесса в заметной степени не изменяется, даже если в растворах присутствуют восстановители (гидразин-гидрат) или окислители (перекись водорода). Скорость автоокисления в водных растворах зависит от строения лигандов и уменьшается в ряду: диэтил->пирролидин->морфолин->пиперазиндитиокарбат [935]. При комплексообразовании в разбавленных метанольных растворах  $\text{Co(II)}$  окисляется до  $\text{Co(III)}$  даже в атмосфере водорода [1359, 1360]. Для получения *n*-галогенфенилдितिокарбатов кобальта (III) через реакционную смесь необходимо пропускать воздух [268].

Показано нами, что скорость автоокисления в органических растворителях, таких как ацетон [1423] или хлороформ, зависит от величины формальных редокс-потенциалов  $E'_0$  (лиганд — тиурамдисульфид), которые, как известно, изменяются от природы лигандов и pH (см. табл. 13). Чем меньше положительные значения потенциалов  $E'_0$ , тем больше скорость автоокисления. Скорость автоокисления возрастает в ряду: 3,5-дифенилпиразолин- < 3-фенилпиразолин- < 5-фенилпиразолин- < диэтил-, гексаметилендитиокарбат. Для двух последних реагентов ( $E'_0 = 0,08$  и  $0,06$  В) автоокисление протекает практически мгновенно\*.

Электронные спектры диэтилдितिокарбата кобальта (III) в растворах четыреххлористого углерода содержат три максимума [670, 1174]. В производных *n*-галогенфенилдितिокарбатов максимумы светопоглощения наблюдаются при 425—430; 470—480 и 615—635  $\text{нм}$ . Более объемные заместители приводят к увеличению интенсивности *d*—*d*-переходов [268]. Диэтилдितिокарбат кобальта (III)

\* Данные взяты из дипломной работы А. И. Серова, МГУ (1976 г.).

в водно-этанольных растворах имеет максимумы поглощения при 322 и 640  $\mu\text{м}$  [643], в хлороформе — при 367 и 410  $\mu\text{м}$  [1185]. В водно-ацетоновых растворах дипропилдитиокарбамат кобальта (III) имеет интенсивный максимум при 300  $\mu\text{м}$  ( $\lg \epsilon = 4,3$ ) и слабые максимумы при 335, 365, 370 и 410  $\mu\text{м}$  [1423]. Пирролидиндитиокарбамат кобальта (III) в водно-метанольных растворах (1 : 3) имеет максимумы поглощения при 323 ( $\epsilon = 31 \cdot 10^3$ ) и 400  $\mu\text{м}$  ( $\epsilon = 25 \cdot 10^3$ ) [1359, 1360], а морфолидиндитиокарбамат — при 428 и 467  $\mu\text{м}$  [966, 1753, 1780].

Исследования температурной зависимости спектров ПМР [940, 1329, 1357], ИК-спектров [268, 709, 938, 1347] молекулярной и кристаллической структуры диэтилдитиокарбамата кобальта (III) свидетельствуют о несимметричном строении хелатного узла с искаженной псевдооктаэдрической геометрией атома Co [704а]. В комплексах  $\text{Co}(\text{NO})_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  существует координационная связь между двумя группами NO [735]. При  $-5^\circ\text{C}$  получены сине-фиолетовые разнолигандные диамагнитные комплексы кобальта (III)  $\text{Co}(\text{S}_2\text{COC}_2\text{H}_5)[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ , которые поглощают свет при 640—560  $\mu\text{м}$  [705].

При пропускании газообразного трифторида бора в растворы дитиокарбаматов кобальта (III) в органических растворителях образуются разнолигандные комплексы кобальта (IV). Электронные спектры  $[\text{Co}(\text{ДТК})_3]\text{BF}_4$  имеют максимумы при 619, 419, 319, 277 и 230  $\mu\text{м}$ . Валентные колебания  $\text{C}=\text{N}$ -связи в комплексах Co(IV) на 30  $\text{см}^{-1}$  сдвинуты в сторону высоких частот по сравнению с соединениями Co(III) [1453].

В водных растворах ионы Co(II) осаждаются дитиокарбаматами при pH 1—11 в виде малорастворимых в воде соединений зелено-коричневого цвета [269, 638, 728, 811, 935, 1230, 1462]. Соединения, которые образует Co(II) с дитиокарбаматами, хорошо растворимы в органических растворителях [39а, 98, 281, 483, 500, 1224]. Диэтилдитиокарбамат кобальта наиболее растворим в хлороформе и пиридине [1480], а пирролидиндитиокарбамат — в четыреххлористом углероде и толуоле [233]. После взаимодействия с диэтилдитиокарбаматом натрия ионы Co(II) количественно экстрагируются четыреххлористым углеродом из растворов, содержащих тартраты, при pH 4—11 [428, 668, 1299, 1473]; при pH 6,0—7,0 — в присутствии цитратов [662] и пирофосфатов [756]; при pH 14 — из аммиачных растворов в присутствии тартратов [865]; этилацетатом в присутствии пирокатехин-3,5-дисульфоновой кислоты [1398—1400]. ЭДТА препятствует экстракции [668]. Интересно, что Co не реэкстрагируется из органической фазы растворами KCN [1398], NaOH,  $\text{Na}_2\text{S}$  и концентрированной HCl. Реэкстракция возможна только при обработке органической фазы HCl, содержащей  $\text{KClO}_3$  [887].

При стехиометрических соотношениях Co и ДЭДТК диэтилдитиокарбамат кобальта хорошо экстрагируется. При десятикратном избытке реагента комплекс экстрагируется количественно только этилацетатом и диэтиловым эфиром; хлороформом, четыреххлористым углеродом и бензолом комплекс экстрагируется плохо. При

стократном избытке диэтилдитиокарбамата натрия экстракция органическими растворителями снова улучшается в следующей последовательности: бензол < четыреххлористый углерод < хлороформ < диэтиловый эфир < бутилацетат < этилацетат [1482]. Смесью *n*-гептана и этилацетата (1 : 1) экстрагируется комплекс состава 1 : 2 [521]. Кинетическим методом показано, что хлороформом экстрагируется комплекс  $\text{Co}(\text{ДЭДТК})_3$  [1170].

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в виде 0,4%-ного раствора в четыреххлористом углероде [675] или 1%-ного раствора в хлороформе экстрагирует количественно  $\text{Co}(\text{II})$  из цитратных растворов при pH 4,6—8 и 1 *M* растворов  $\text{HCl}$ . Из 4*M* растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кобальт не экстрагируется.

Аммоний пирролидиндитиокарбамат в виде 0,005%-ного водного раствора применяется при экстракции  $\text{Co}(\text{II})$  ацетоном из растворов, насыщенных хлоридом кальция. При pH 2—9 экстрагируется 99,5% кобальта. Равновесие экстракции устанавливается в течение двух часов [1254, 1255]. При экстракции  $\text{Co}(\text{II})$  хлороформом

Таблица 33

Константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов кобальта

Дитиокарбамат	Растворитель	<i>T</i> , °C	$\mu$	$\lg \beta_{n,0}$	$\lg K_{ex}$	Литература
Диэтил-	Четыреххлористый углерод	20	0,1	14,35	2,33	[1523]
			1,0	—	6,34	[482]
	Метанол—вода (3 : 1)	25	0,3	14,40	—	[1359]
	Бензол	—	1,0	—	6,48	[482]
	Бутилацетат	—	1,0	—	7,04	[482]
Дибутил-*	Четыреххлористый углерод	—	1,0	—	5,84	[482]
		—	1,0	—	8,14	[482]
		—	1,0	—	8,20	[482]
		—	1,0	—	8,36	[482]
Пирролидин-	Метанол—вода (3 : 1)	25	0,3	15,90	—	[1359]
		24	0,1	—	9,25	[1189]
		20	0,1	15,20	—	[966]
Морфолин-	Метанол—вода	25	0,1	13,60	1,33	[1458]
		25	1,0	22,0	—0,18	[281]
Гексаметилен-	»	25	1,0	22,0	—0,18	[281]
5-Фенилпиразолин-	»	20	0,1	18,23	3,71	[102]
3-Фенилпиразолин-	»	20	0,1	16,0	—0,48	[102]
3-Фенил-5-(фурил-2)-пиразолин-	»	20	0,1	19,45	0,91	[102]
3,5-Дифенилпиразолин-	»	20	0,1	21,48	1,68	[102]

\* Авторы полагают, что экстрагируется кобальт(II).

в виде соединения с пирролидиндитиокарбаматом при pH 3–9 [1225] из растворов, содержащих 0,1 M уксусную кислоту и ацетат натрия, выделяется комплекс состава 1 : 2 [1189].

Гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат в виде 0,5%-ного раствора в хлороформе экстрагирует Co(II) за две минуты на 70% из растворов 4 M HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [97]. Этот же реагент в бутилацетате экстрагирует Co(II) количественно при pH 2–7 [12, 536]. Кривая экстракции Co(II) 0,1%-ным раствором реагента в метилизобутилкетоне при соотношении водной и органической фаз 5 : 1 и времени экстракции 15 мин. приведена на рис. 16 [92].

Найдены константы устойчивости и константы распределения диалкилдитиокарбаматов кобальта (см. табл. 19) [500]. Константы устойчивости и экстракции ряда дитиокарбаматов кобальта приведены в табл. 33. Следует заметить, что на процессы автоокисления кобальта в органической фазе при определении констант экстракции не обращалось достаточного внимания. В тех случаях, когда в органической фазе доказано существование Co(III) в соединениях с дитиокарбаматами, в водной фазе всегда присутствуют ионы Co(II).

## Никель

Дитиокарбаматы вторичных аминов образуют с Ni(II) диамагнитные комплексы [1222, 1242] планарной конфигурации [1376], не имеющие изомерных форм [740]. Исследование кристаллической и молекулярной структуры комплексов Ni(S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (R<sub>2</sub>-диэтил [682, 895, 1378], диметил [1802], дипропил [1324], метилфенил [1248], пирролидин [1323]) показало, что атом никеля расположен в центре симметрии и имеет плоскую квадратную координацию с гибридизацией валентных *dsp*<sup>2</sup>-орбиталей [566].

В мономерном комплексе диизобутилдитиокарбамата никеля(II) имеются довольно сильные водородные связи S...H и Ni...H [1417]. Водородные связи S...H ответственны за положение заместителей в лигандах относительно их главной плоскости [1417]. Анализ нормальных колебаний в ИК-спектрах [268, 378, 545, 709, 782a], исследования спектров ПМР [868, 940] и электронных спектров [782a, 823, 866, 1095] показали, что в четырехкоординационных комплексах Ni(II) с дитиокарбаматами неподеленные пары *d*-электронов металла образуют дативные связи со свободными *d*-орбиталями атомов серы. Предполагается также сильное взаимодействие неподеленной пары электронов атома азота со свободными *d*-орбиталями атома серы [565].

Дитиокарбаматы никеля(II) устойчивы при нагревании до 250 °C [1212]. В растворах ацетона с избытком пиридина они образуют аддукты 1 : 1 Ni(ДТК)Py [782a], а с 1,10-фенантролином (А) комплекс [NiA]ДТК [1024]. При взаимодействии в органических растворителях с ацетилацетоном, оксехинолином и кунфероном, дитиокарбаматы никеля(II) образуют разнولیгандные комплексы с мольными соотношениями реагирующих компонентов 1 : 1 : 1. Полу-

чены дитрифторэтилдитиокарбамат никеля [1731] и его аддукт с льюновскими основаниями [1732]. Разнолигандные галогенсодержащие комплексы диалкилдитиокарбаматов никеля Ni(ДТК) Br(PPh<sub>3</sub>) [1260], как показали исследования спектров ПМР, имеют несимметричное строение [868].

При окислении дитиокарбаматов никеля(II) иодом [706], бромом [1655] и другими окислителями [707] в хлороформе образуются катионные комплексы Ni(IV) [615, 938].

Ионы Ni(II) в растворах, содержащих тартраты, при pH 1—10 с дитиокарбаматами образуют желто-зеленые осадки [248, 638, 935]. Осадки образуются при добавлении избытка реагентов также в 2—4 M HCl и 5 M NaOH, однако через 2—3 часа они растворяются [1230]. Образующиеся соединения с мольным отношением металл : реагент = 1 : 2 мало растворимы в воде [369, 606, 1035]. Величины произведения растворимости диэтил- и пирролидиндитиокарбаматов никеля(II) приведены в табл. 15. Скорость изотопного обмена <sup>64</sup>Ni в диалкилдитиокарбаматах незначительна [1082]. Эти данные подтверждают, что образуются внутрикмоплексные соединения [248]. Методом ЯМР изучена кинетика и механизм реакции между Ni(II) и дитиокарбамат-ионами в диметилсульфоксиде, отмечается диссоциативный механизм взаимодействия [1821, 1867].

Диэтилдитиокарбамат никеля экстрагируется при pH 4—11 четыреххлористым углеродом [431, 668, 1292, 1473], хлороформом [41, 1299, 1388], ацетатом [1174] и изоамиловым спиртом [766]. При экстракции из 0,1 M HCl приливают 1%-ный раствор реагента к раствору соли никеля и через две минуты экстрагируют комплекс Ni(II) 5 мл хлороформа [1225]. Лучшей экстрагирующей способностью обладают эфиры уксусной кислоты и полярные растворители типа спиртов [483, 1482]. Степень и скорость экстракции увеличиваются в присутствии избытка реагента и солей электролитов (особенно 0,1—0,3 M ацетата натрия) [529]. Экстракция диэтилдитиокарбамата никеля сульфированным керосином сопровождается флотацией [401].

Дибутилдитиокарбамат никеля экстрагируется бутилацетатом из щелочных сред в 1—7 M HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [479]. При увеличении концентрации реагента на кривых экстракции появляются минимумы при pH 7,0—9,0. Введение в раствор электролитов (KCl, NaCl, BaCl<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и др.) приводит к исчезновению минимумов и улучшает экстракцию [464].

Пирозолиндитиокарбаматы никеля хорошо экстрагируются хлороформом и при избытке реагентов [102]. Соединение никеля с аммоний пирролиндитиокарбаматом экстрагируется из смеси вода—метанол—хлороформ (1 : 1 : 1) при pH 7—9 [1431], ацетоном при pH 1—7 из растворов, насыщенных хлоридом кальция [1255], хлороформом при pH 4—11 и из растворов ~6 M HCl, ~1 M HClO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [1225].

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в четыреххлористом углероде [675] или хлороформе [767, 1576] экстрагирует никель количественно при pH 4,6—8.

Таблица 34

## Константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов никеля

Дитиокарбамат	Растворитель	T, °C	$\mu$	$\lg \beta_{n,0}$	$\lg K_{ex}$	Литература
Диметил-	Диметилформамид	25	0,1	12,59 *	—	[457]
Диэтил-	»	25	0,1	12,88 *	—	[457]
	Метанол—вода (3 : 1)	25	0,3	8,56 **	—	[1360]
	Четыреххлористый углерод	20	0,1	24,0	11,58	[1524]
	»	—	1,0	—	6,12	[482]
	Хлороформ	22	0,01	12,9	—	[1467]
	»	—	1,0	—	5,08	[482]
	Бензол	—	1,0	—	5,80	[482]
Дипропил-	Диметилформамид	25	0,1	12,99 *	—	[457]
	»	25	0,1	13,06 *	—	[457]
Дибутил-	Хлороформ	—	1,0	—	6,74	[482]
	Бензол	—	1,0	—	8,04	[482]
	Бутилацетат	—	1,0	—	7,83	[482]
	Четыреххлористый углерод	—	1,0	—	8,06	[482]
	Хлороформ	22	0,01	13,2	—	[1467]
Пирролидин-	Метанол—вода (3 : 1)	25	0,3	11,0 **	—	[1359]
	Диметилформамид	25	0,1	12,89 *	—	[457]
	»	25	0,1	12,60 *	—	[457]
Пиперидин-	Хлороформ	22	0,01	13,9	—	[1467]
Морфолин-	»	25	0,1	14,70	—	[1458]
Гексаметилен-	»	22	0,01	14,3	—	[1467]
	»	25	1,0	14,7	—0,84	[281]
5-Фенилпиразолин-	»	20	0,1	16,92	2,42	[102]
3-Фенилпиразолин-	»	20	0,1	15,91	—0,57	[102]
3-Фенил-5-(фурил-2)-пиразолин-	»	20	0,1	19,12	0,58	[102]
3,5-Дифенилпиразолин-	»	20	0,1	21,0	1,30	[102]

\* Приведены константы устойчивости  $\beta_2$ , полученные полярографическим методом.

\*\* Константы устойчивости получены спектрофотометрическим методом.

Гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат в хлороформе [97] и бутилацетате [12] экстрагирует никель количественно при pH 1—9 из растворов, содержащих тартраты и цитраты. Кривая экстракции гексаметилендитиокарбамата никеля метилизобутилкетонем при концентрации реагента 0,1%, соотношении водной и органической фаз 5:1 и времени 15 мин. представлена на рис. 16 [92]. ЭДТА и KCN маскируют экстракцию никеля при pH > 5 [668]. Никель не рэкстрагируется 0,1 M NaOH и 10 M HCl. Никель рэкстрагируется KCN из кислых растворов [887]. При фотометрических определениях

никеля используют поглощение окрашенных растворов при 325  $\mu\text{м}$  ( $\epsilon \sim 3,7 \cdot 10^4$ ) в изоамиловом спирте [766], при 328 и 393  $\mu\text{м}$  ( $\epsilon \sim 6,5 \cdot 10^3$ ) в хлороформе [588, 1321, 1388] и при 436  $\mu\text{м}$  ( $\epsilon \sim 1,72 \cdot 10^3$ ) в четыреххлористом углероде [756].

По данным растворимости диалкилдитиокарбаматов никеля в органических растворителях (см. табл. 16 и 17) найдены константы экстракции [482], вычислены константы распределения и константы устойчивости [500] (см. табл. 19). Для определения констант устойчивости применяли методы спектрофотометрии [1359, 1360] и конкурирующей экстракции [1458, 1467]. Полярнографическим методом в растворах диметилформамида показано, что прочность связи никель—лиганд возрастает для реагентов, содержащих более сильные электронодонорные группы, увеличивающие электронную плотность на атоме серы [455, 457]. Значения констант экстракции и устойчивости ряда дитиокарбаматов никеля приведены в табл. 34. Ближайшие значения констант устойчивости диэтил-, пирролидин-, пиперидин- и гексаметилендитиокарбаматов никеля получены полярнографическим методом на фоне 1 М КСl при 25 °С [1467]. Корреляция между константами устойчивости комплексов и константами диссоциации реагентов отсутствует.

### Палладий

При взаимодействии растворов дитиокарбаматов в метаноле с водными растворами  $\text{PdCl}_2$  образуются соединения  $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$  ( $\text{R}_2$  = диметил, диэтил, циклогексил, тетрагидрохиолин). В растворах хлороформа и диметилформамида электронные спектры этих комплексов имеют максимумы поглощения при 444—458  $\mu\text{м}$  и плечо при 305—302  $\mu\text{м}$ . В ИК-спектрах (таблетки КВг) наблюдаются характерные полосы поглощения при 548—568, 441, 347—361, 270, 163 и 82  $\text{см}^{-1}$ . Полосы при 300—400  $\text{см}^{-1}$  относят к валентным колебаниям связи  $\text{Pd}—\text{S}$  [1464]. Проведено точное отнесение полос поглощения связи  $\text{C} \equiv \text{N}$  в диметил- и диэтилдитиокарбаматах палладия (II) [378, 748, 866, 1347].

При взаимодействии циклопентадиенилов хлорида палладия с диалкилдитиокарбаматом натрия и с основаниями Льюиса образуются димерные разнолигандные комплексы [779]. Изучены спектры ПМР разнолигандных несимметричных планарных комплексов, содержащих в своем составе трифенилфосфин и галогены [558а, 868].

Диалкилдитиокарбаматы палладия (II) окисляются иодом и другими окислителями, образуя разнолигандные комплексы  $\text{Pd}(\text{IV})$  [1618]. Показано, что в диметилдисульфиде на ртутном электроде дитиокарбаматные комплексы  $\text{Pd}(\text{II})$  восстанавливаются одноступенчато, квазиобратимо, с переносом одного электрона [1709].

Дитиокарбаматы осаждают ионы  $\text{Pd}(\text{II})$  из водных растворов при рН 2—14 [270, 638, 935, 1218, 1228, 1230] и в соляно- или серноокислой средах [72, 112]. Гексаметилендитиокарбамат калия осаждает  $\text{Pd}(\text{II})$  количественно в виде соединений желтого цвета при рН 5 и из растворов 1 М  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [495, 518]. При осаждении образуются соеди-



нения с молярным отношением металл : реагент = 1 : 2 [655]. Эти соединения являются одними из наименее растворимых в воде (см. табл. 15) [489].

Пиразолиндитиокарбаматы на холоду быстро осаждают Pd(II) из нитритных и сульфитных растворов. В среде 6—10 M HCl осаждение замедленное, окраска осадков исчезает через 2—3 часа. Соединения палладия с пиразолиндитиокарбаматами экстрагируются хлороформом количественно как в кислой, так и в щелочной средах (рис. 16). Изучена скорость экстракции соединения палладия с 3-фенил-5-(фурил-2)-пиразолиндитиокарбаматом (см. рис. 17, кривые 2 и 2'). Равновесие устанавливается в течение 5 мин. Соединения палладия с пиразолиндитиокарбаматами, содержащие арильные или  $\alpha$ -фурильные радикалы в положениях 3 и 5, имеют высокие коэффициенты молярного погашения. Эти величины гораздо выше, чем в случае соединений с диэтилдитиокарбаматом,  $\alpha$ -фурилдиоксимом, тиоксимом и другими реагентами, применяемыми для определения палладия [87, 112].

Диэтилдитиокарбамат палладия хорошо экстрагируется четыреххлористым углеродом [670], бензолом [1390], метилизобутилкетонем [438, 860] и хлороформом из кислых сред [250, 1407]. Не мешают экстракции тартраты и ЭДТА. Маскируют экстракцию цианиды [668]. Изоамиловым спиртом диэтилдитиокарбамат палладия извлекается практически полностью как из 2 M HCl, так и из аммиачной среды. Экстракции не мешают присутствующие в растворах восстановители, такие как иодид калия [527, 1488] и хлорид олова [1390].

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в четыреххлористом углероде (0,04%-ный раствор) [675] и гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат в хлороформе (1%-ный раствор) экстрагируют палладий количественно из растворов HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [97]. Палладий реэкстрагируется только концентрированный HCl, содержащий KClO<sub>3</sub> [887]. Исследование кинетики экстракции соединений палладия с диэтилдитиокарбаматом показало, что при высокой концентрации ионов водорода и хлора образуется Pd[S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ( $\lambda_{\text{max}} = 297 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 7,3 \cdot 10^3$ ), а при высокой концентрации ионов хлора и низкой концентрации ионов водорода — PdCl[S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] ( $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 6,10 \cdot 10^3$ ). Определены коэффициенты распределения этих комплексов палладия между хлороформом и водой, константы экстракции и устойчивости:  $\lg K_D = 4,9$ ;  $\lg K_{\text{ex}} = 69,8$ ;  $\lg \beta_2 = 64,9$  для первого и  $\lg K_D = 2,5$ ;  $\lg K_{\text{ex}} = 47,2$ ;  $\lg \beta_2 = 44,6$  для второго соединений [712].

## Платина

Платина образует с дитиокарбаматами соединения, в которых она имеет степень окисления II и IV.

Диалкилдитиокарбаматы платины(II) получают, перемешивая в течение суток растворы калий тетрахлориплатината в минимальном количестве теплой воды с избытком натриевых солей реагентов в этаноле. Образующиеся кристаллы желтого цвета промывают водой и

этанолом, сушат на воздухе [588a, 1095, 1618]. Отмечается высокая термическая устойчивость диалкилдитиокарбаматов платины(II) [1791].

В мономерных centrosимметричных молекулах  $Pt[S_2CN(C_2H_5)_2]_2$  диэтилдитиокарбаматные группы с ионом Pt(II) образуют четырехчленные металлоциклы. Все атомы в комплексе лежат в одной плоскости, кроме групп  $CH_2CH_3$ . Расстояния Pt—S практически одинаковы (2,32 и 2,29 Å), что свидетельствует о ковалентном характере связей в комплексе. Угол S—Pt—S равен  $75^\circ 30'$  [13, 390].

Частоты валентных колебаний Pt—S в комплексах наблюдаются при  $\sim 378\text{ см}^{-1}$  [1318, 1347], а связи  $C \equiv N$  — при 1516—1529  $\text{см}^{-1}$  [378, 748]. Исследование спектров ПМР метилфенилдитиокарбамата платины(II) при  $0^\circ\text{C}$  в дейтероформе [868] показало, что комплекс содержит магнитно-неэквивалентные группы [866, 1239, 1620] и представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

При взаимодействии дитиокарбаматов платины(II) с окислителями и третичными фосфинами образуются устойчивые разнолигандные комплексы платины(IV) [868, 1618]. В этих четырехкоординационных комплексах, содержащих моно- и бидентатные лиганды, в присутствии избытка третичных фосфинов катализируется реакция между ионами дитиокарбаматов с дихлорметаном. При этом образуется  $CH_2(S_2CNR_2)_2$  и разнолигандные комплексы платины, содержащие в своем составе хлор, третичный фосфин и дитиокарбамат [588a].

В растворах ионы гексахлорплатины(IV) осаждаются с дитиокарбаматами при pH 2—10. Хорошо коагулирующие желтые осадки образуются через 5—10 мин. [87, 112, 638, 1230]. Диэтилдитиокарбамат платины(IV) экстрагируется четыреххлористым углеродом при pH 5—11 в присутствии ЭДТА не полностью. Мешает экстракции цианид [668]. Восстановление Pt(IV) дитиокарбаматами протекает медленно, для восстановления в растворы добавляют иодид калия, аскорбиновую кислоту, сульфит натрия и другие восстановители. Ионы Pt(IV) осаждаются в тех же условиях, что и ионы Pt(II).

Диэтилдитиокарбамат платины(II) образуется быстро и хорошо экстрагируется хлороформом [1080, 1488], бензолом [1390], метил-изобутилкетонем [527] из растворов 0,5—3 M HCl [1391]. Из растворов 4 M HCl и более кислых количественно экстрагируются хлороформом лишь дифенил- и дибензилдитиокарбаматы платины(II) [1407].

Платина(II) экстрагируется 0,004%-ным раствором диэтиламинной диэтилдитиокарбамата количественно как в кислой, так и в щелочной средах [675].

Изучена экстракция хлороформом лишь соединений Pt(II) с пиразолиндитиокарбаматами, так как при экстракции Pt(IV) в экстрактах появляется некоторое количество Pt(II). Кривая экстракции комплекса 3-фенил-5-(фурил-2)-пиразолиндитиокарбамата ( $5 \cdot 10^{-3}$  M) с платиной(II) ( $4 \cdot 10^{-4}$  M) приведена на рис. 16. Равновесие экстракции устанавливается в течение 10 мин. при pH 9,75. Скорость экстракции из кислой среды ниже (см. рис. 17).

Соединения Pt(IV) с пиразолиндитиокарбаматами в растворах хлороформа имеют один максимум поглощения, совпадающий с максимумом поглощения реагентов, а пиразолиндитиокарбаматы платины (II) имеют еще и второй максимум при 412—420 нм (см. табл. 14) [87].

### Родий

Дитиокарбаматы родия (III) осаждаются при pH 1—4 [638] или pH 2—14 [1230] при комнатной температуре медленно и не полностью [935]. Осаждение ускоряется при нагревании. При нагревании в течение двух часов в солянокислой среде в присутствии  $\text{SnCl}_2$ , Rh(III) с диэтилдитиокарбаматом натрия образует окрашенное в оранжево-красный цвет соединение, которое не экстрагируется бензолом. Соединение с пирролидиндитиокарбаматом частично экстрагируется хлороформом и полностью — дихлорэтаном из растворов 0,7—1,2 M HCl [394].

Пиперидиндитиокарбамат родия (III) осаждается при нагревании из растворов комплексных нитритов [395]. В присутствии метилвиолета как коагулятора осаждение количественное. Пиперидиндитиокарбамат родия (III) экстрагируется дихлорэтаном. Предполагается, что образуется соединение, валовый состав которого соответствует формуле  $2\{\text{Rh}(\text{ПДТК})_2\}$  [522]. Взаимодействием  $\text{RhCl}_3$  с *m*-толилэтилдитиокарбаматом получено соединение  $\text{Rh}(\text{ДТК})_3$  [1791].

Диэтилдитиокарбамат родия (III) в чистом виде получают взаимодействием растворов  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  с реагентом в 10%-ном этаноле при нагревании не выше 50 °C. В случае кипячения растворов оранжевые кристаллы содержат ионы гидроксидов и хлора [1095].

Изучение температурной зависимости спектров ПМР дитиокарбаматов родия (III) показало, что до 200 °C в растворе  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{NO}_2$  эти комплексы стереохимически жесткие. Скорость оптической инверсии зависит от температуры [1357].

В растворах ацетона в атмосфере азота образуются монодентатные разнолигандные комплексы Rh(I) [792, 1340, 1793] и Rh(III) [692, 1101] с трифенилфосфином и дитиокарбаматами.

### Иридий

Комплексы  $\text{Ir}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$  ( $\text{R}_2$  = диметил, диэтил, диизобутил, диизопропил, пиперидин или морфолин) получены при взаимодействии водных растворов хлориридата натрия с избытком соответствующих лигандов в метаноле. Все соединения сублимируются в вакууме в различной степени, наиболее летучи диалкилдитиокарбаматы [1791].

Полосы валентных колебаний связи  $\text{C} \equiv \text{N}$  наблюдаются в области 1474—1531  $\text{cm}^{-1}$ ; отмечается аномально сильное смещение этой полосы в комплексах иридия с диметилдитиокарбаматом по сравнению с остальными комплексами.

Электронные спектры мало зависят от природы бидентатных дитиокарбаматных лигандов. Наблюдается интенсивный максимум при 270 нм; максимумы при 318 и 333 нм связывают с переносом заря

да (последний максимум можно использовать при аналитическом определении  $\text{Ir}$  [1463]).

Получены гидридные комплексы иридия(III) с дитиокарбама-тами. Осмометрическим методом доказано их мономерное строение в бензоле. На основании изучения ИК- и ПМР-спектров соединениям приписывается структура с гексакоординированным атомом  $\text{Ir}$ , атомы водорода находятся в *цис*-положении друг к другу [1395].

В атмосфере азота получены разнолигандные комплексы  $\text{Ir}(I)$  с диэтилдитиокарбаматом [792].

Дитиокарбаматы осаждают  $\text{Ir}(III)$  [112] и  $\text{Ir}(IV)$  при  $\text{pH}$  1—4 [638, 935] из растворов комплексных хлоридов и нитритов медленно и не полностью [522]. Комплексы иридия являются кинетически инертными и экстрагируются в виде соединений с диэтилдитиокарбаматом четыреххлористым углеродом при нагревании в течение 20 мин. на 30%. Лучшим растворителем является дихлорэтан. Диэтилдитиокарбамат натрия при взаимодействии с растворами, содержащими  $\text{Ir}(IV)$  и  $\text{Ir}(III)$ , образует экстрагируемые дихлорэтаном комплексы. Вопрос о валентности иридия в этих комплексах остается открытым. Учитывая восстановительные свойства реагента, предполагается, что образуется, скорее всего, диэтилдитиокарбамат иридия(III). Интересно, что иридий не реэкстрагируется из органической фазы при промывании водой 3—9 М  $\text{HCl}$ , 0,3—3 М  $\text{KOH}$ , 0,1 М раствором ЭДТА [398].

Соединение  $\text{Ir}(III)$  с гексаметилендитиокарбаматом калия экстрагируется количественно дихлорэтаном при  $\text{pH}$  6,8—8,5. Для извлечения 5  $\mu\text{г}$   $\text{Ir}(III)$  после 10-минутного нагревания на кипящей водяной бане и экстракции дихлорэтаном в течение 5 мин. достаточно 0,3 мл 10%-ного раствора реагента. Кривая экстракции гексаметилендитиокарбамата иридия(III) дихлорэтаном значения коэффициентов распределения металла (300—500) почти на порядок выше величин, полученных при использовании четыреххлористого углерода или хлороформа. Экстракция понижается в ряду растворителей дихлорэтан > хлороформ > четыреххлористый углерод [115].

## Рутений

Дитиокарбаматы рутения(III),  $\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$  ( $\text{R}_2$  = диметил, диэтил, метилбензил или метилфенил), имеют симметрию, промежуточную между тригонально-призматической и тригонально-антипризматической. Спектры ПМР в дейтероформе показывают, что комплексы стереохимически лабильны. Эффективные магнитные моменты  $\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$  лежат в пределах 1,78—1,88  $\mu\text{B}$ . Для инверсии комплекса  $\text{Ru}(III)$  принят тригонально-вращательный механизм. Геометрическая изомеризация лигандов обусловлена вращением вокруг связи  $\text{C}=\text{N}$  [842].

Препаративным путем получены дитиокарбаматы фенилфосфина [791] и нитрозила рутения [1330]. В диэтилдитиокарбамате нитрозила рутения валентные колебания связи  $\text{C}=\text{N}$  наблюдаются при 1470  $\text{cm}^{-1}$  [834].

Пентахлорид рутения взаимодействует с дитиокарбаматами в водных растворах медленно, при этом образуются осадки коричневого цвета. Изучение кинетики экстракции рутения в зависимости от кислотности показало, что скорость экстракции Ru выше в том случае, когда используется водный раствор реагента, чем в случае использования растворов реагента в органических растворителях. При прочих равных условиях скорость экстракции с повышением pH увеличивается. Кривые зависимости процента экстракции от времени имеют максимум, так как с увеличением времени экстракция сначала увеличивается, а затем при продолжительном контакте фаз ухудшается. При этом в щелочной области (pH 9,75) с течением времени устанавливается равновесие, т. е. на кривых процент экстракции — время имеется прямолинейный участок, параллельный оси абсцисс. При экстракции из 3—6 М HCl равновесие не достигается, поскольку рутений склонен к образованию координационно-ненасыщенных соединений, гидратированных в водной фазе. Рутений при добавлении реагентов в водную фазу (как в кислой, так и в щелочной среде) экстрагируется за 40 мин. не более чем на 30% (рис. 16, кривая 1) [87].

Для увеличения степени экстракции рутения его растворы предварительно обрабатывают 0,2 г солянокислого гидроксилamina при кипячении в течение 10 мин., добавляют 0,1 М раствор пиперидиндитиокарбамата натрия, а затем после охлаждения экстрагируют хлороформом в течение 5 мин. (см. рис. 16, кривая 2). В этом случае за один цикл экстрагируется ~98% рутения. Если экстракцию проводить дважды, можно извлечь ~99% рутения [25].

### Осмий

Препаративным путем получены разнолигандные комплексы осмия с дитиокарбаматами и трифенилфосфином [791]. Диэтилдитиокарбамат осмия (VI),  $\text{OsO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  [514], образуется при pH 9 и в 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Соединение мало растворимо в воде ( $-\lg \text{ИП} = 34,3$ ) [560]. Реакцией  $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$  с дитиокарбаматами, взятыми в отношении 1 : 5, в водно-этанольной среде получены мономерные в бензоле соединения  $\text{Os}(\text{ДТК})_4$  [1791].

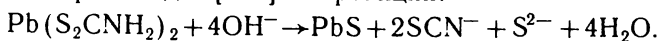
Пиразолиндитиокарбаматы взаимодействуют с осматом калия лишь при нагревании в течение двух часов (ацетатно-аммиачный буферный раствор, pH 7—8, реагент берется в 50-кратном избытке). Образующиеся соединения после охлаждения экстрагируются хлороформом на 74%. Хлороформные растворы пиразолиндитиокарбамата осмия не имеют максимумов светопоглощения в видимой области спектра [115].

### ДИТИОКАРБАМАТЫ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ

Дитиокарбаматы первичных аминов и аммиака взаимодействуют с большинством элементов группы сероводорода и сульфида аммония. Однако лишь для небольшого числа реагентов этого класса детально изучены реакции с ионами элементов.

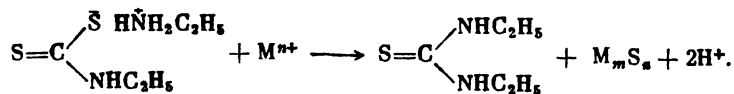
Дитиокарбамат аммония осаждает при pH 3 - 9 ионы Fe(II, III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Bi(III), Cd(II), Pb(II) и ряд других катионов, а при pH 9 ионы Mn(II). Ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{UO}_2^{+}$  осаждаются при  $\text{pH} < 3$ . Образующиеся комплексы мало растворимы в воде, хлороформе, бензоле, этилацетате; частично растворимы в метаноле и этаноле [296]. При взаимодействии с ионами Ga(III) и In(III) дитиокарбамат аммония и другие моноалкилдитиокарбаматы образуют бесцветные осадки, которые растворяются в ацетоне и плохо растворяются в воде, этаноле, эфирах и хлороформе. При нагревании комплексы разлагаются с выделением соответствующих гидроксидов в случае галлия и сульфидов в случае индия [813].

Вычислена энтальпия образования, определены параметры кристаллической решетки и магнитная восприимчивость дитиокарбаматов Zn(II), Cd(II) и Pb(II). В водных щелочных растворах эти соединения неустойчивы и распадаются на соответствующие сульфиды и роданиды [629] по реакции:



Дитиокарбаматы Co(III), Cr(III) и Ni(II) в растворах этанола имеют два максимума поглощения в видимой области электронного спектра [1095, 1117].

Этилдитиокарбамат этиламмония в полярных растворителях осаждает ионы Hg(I, II), Pb(II), Bi(III), Cd(II), Zn(II), As(III), Sb(III), Sn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) в виде окрашенных сульфидов по реакции:



Предполагается, что вначале образуются кислые сульфиды, которые затем превращаются при нагревании или стоянии в сульфиды [1487].

Бутилдитиокарбамат натрия при взаимодействии с ионами Au(III) в 0,1 M HCl образует комплексы состава 1 : 2 и 1 : 3. Показано, что Au(III) восстанавливается до Au(I), а реагент окисляется до изотиоцианата или сульфеновой кислоты. Комплекс золота (I) с бутилдитиокарбаматом (1 : 1) из растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или HCl экстрагируется четыреххлористым углеродом, хлороформом и бутилацетатом [479]. На кривых светопоглощения отмечаются максимумы при 285 и 315 нм. При увеличении кислотности растворов и при 3-кратном (и более) избытке максимум при 315 нм исчезает, а при 285 нм увеличивается [173, 174, 512].

Для моноалкилдитиокарбаматов ртути(II), палладия(II) и серебра(I) значения отрицательных логарифмов ионных произведений ( $-\lg \text{ИП}$ ) изменяются на одну и ту же величину в зависимости от числа  $\text{CH}_2$ -групп в углеводородном радикале при атоме N молекул реагентов. Наличие зависимости между числом  $\text{CH}_2$ -групп и значением  $-\lg \text{ИП}$  позволило оценить величины ИП для еще не полученных моноалкилдитиокарбаматов металлов. Усредненные значения  $-\lg \text{ИП}$  моноалкилдитиокарбаматов Hg(II), Pd(II) и Ag(I) приведены в табл. 35 [489]. Экспериментальные значения  $-\lg \text{ИП}$  неко-

Таблица 35

## Усредненные значения — lg ИП моноалкилдитиокарбаматов ртути(II), палладия(II) и серебра(I)

Дитио-карбамат	—lg ИП			Дитио-карбамат	—lg ИП		
	Hg(ДТК) <sub>2</sub>	Pd(ДТК) <sub>2</sub>	Ag(ДТК)		Hg(ДТК) <sub>2</sub>	Pd(ДТК) <sub>2</sub>	Ag(ДТК)
Метил-	35,9	34,2	18,5	Амил-	42,5	40,7	21,2
Этил-	37,7	35,8	19,1	Гексил-	44,1	42,3	21,9
Пропил-	39,3	37,5	19,8	Гептил-	45,8	43,9	22,9
Бутил-	41,0	39,0	20,5	Октил-	47,4	45,4	23,4

торых моноалкилдитиокарбаматов серебра(I) (которые практически не отличаются от вычисленных теоретически) приведены в работе [474].

Гексил- и циклопентилдитиокарбаматы осаждают ионы Te(IV) при pH 4—5,5 [463], а в 1—3 M HCl Se(IV) и Te(IV) осаждаются совместно [513].

Бензилдитиокарбамат калия образует с Au(III) соединения состава 1 : 2 и 1 : 3. Неполлярными органическими растворителями экстрагируется соединение с мольным отношением золото : реагент = 1 : 1 [173, 512]. Молибден(VI) с бензилдитиокарбаматом калия в условиях амперометрического титрования, как с одним так и с двумя (платиновый и графитовый) индикаторными электродами, образует малорастворимое соединение красного цвета при pH 2—4. Соединения красного цвета с молибдатами образуют и другие дитиокарбаматы первичных аминов [295].

Показано, что комплексы Mo, полученные при pH ≥ 2, не дают сигналов ЭПР. Сигналы ЭПР появляются у комплексов, полученных из 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl и HClO<sub>4</sub>. Это свидетельствует о появлении иона Mo(V) за счет внутримолекулярного окислительно-восстановительного превращения. Так как бензилдитиокарбамат калия с молибденом(VI) при охлаждении до 0 °C образует вначале соединение желтого цвета, то красная окраска осадков приписывается примесям соединения Mo(V). Установлен состав (1 : 2) комплекса MoO<sub>2</sub>(ДБЗДТК)<sub>2</sub> и найдено ионное произведение (29,05 ± 0,88) [168].

Циклогексилдитиокарбамат натрия образует окрашенные в зеленый цвет соединения с ионами Ni(II) при pH 5—6 и с ионами Co(II) при pH 3,4—10, а с ионами Zn(II) и Sb(III) — бесцветные соединения при pH 4—8,4 и 5—9,6 соответственно. Уранил-ион при pH 6,6—7,2 образует с циклогексилдитиокарбаматом натрия растворимый в воде комплекс желтого цвета, имеющий два максимума поглощения при 392 и 394 мк. Комплекс выпадает в осадок при pH 8—9. Выделена двойная соль циклогексилдитиокарбамата уранила и калия K(UO<sub>2</sub>)(S<sub>2</sub>CNHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O [1404, 1405].

Бензолсульфонилдителиокарбамат калия образует растворимые в воде окрашенные комплексы с ионами Fe(II, III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и  $UO_2^{2+}$ . Малорастворимые в воде осадки образуются с ионами Ag(I), Hg(II), Pb(II), Pd(II), Sn(II, IV), Sb(III), Bi(III), Au(III) и As(III). Окраска соединения с Co(II) устойчива во времени даже при нагревании в области pH 1—9,25. Стехиометрическое отношение кобальт : лиганд (1 : 2) определено методом амперометрического титрования при  $-1,6 В$ . Константа устойчивости комплекса бензолсульфонилдителиокарбамата кобальта(II) равна  $1,392 \cdot 10^{-11}$ . Комплекс экстрагируется только аминоацетатом при pH 1—9 на 87,9% [1565].

Дителиокарбаматы (0,25%-ные водные растворы) первичных ароматических аминов (*n*-толуидина, *o*-метоксифенила, *n*-, *m*-, *o*-фенилена, *n*-карбоксо- и *n*-нитрофенила) при взаимодействии с ионами Cu(II) при pH 4—10 дают коричневые осадки. Образующиеся в этом случае комплексы с ионами Bi(III), Zn(II), Ni(II), Co(II), Hg(II) и Ag(I) при слабом нагревании в нейтральной среде растворяются частично или полностью, а с ионами Cu(II) не растворяются. В хлороформе, амиловом спирте и других органических растворителях дителиокарбаматы Bi, Zn, Ni, Co, Hg и Ag плохо растворимы. Соединения с Cu(II) также не растворимы в указанных растворителях, но растворимы в этиловом спирте и уксусной кислоте. При высушивании соединения разлагаются с образованием сульфидов [1574].

Избирательность реакции *o*-, *m*- и *n*-аминофенилдителиокарбаматов аммония зависит от положения заместителей в их молекулах относительно функционально-аналитической группы. В отличие от других дителиокарбаматов эти реагенты не взаимодействуют с ионами Cr(III), W(VI), Mn(VII), Re(VII), Ru(III), Rh(III), Os(VIII). Кроме того, *o*-аминофенилдителиокарбамат не взаимодействует с V(V), U(VI), Fe(II), Sn(II), Sb(III, V), *m*-аминофенилдителиокарбамат — с As(III, V), Sn(IV), Ga(III), Mn(II), а *n*-аминофенилдителиокарбамат — с Cr(VI), Ga(III), Sb(III, V). Окраска осадков с ионами металлов изменяется при изменении pH, что указывает на возможность образования различных по составу соединений. Соединения хорошо растворимы в хлороформе и плохо растворимы в спиртах. При нагревании они разлагаются с выделением соответствующих сульфидов металлов [919].

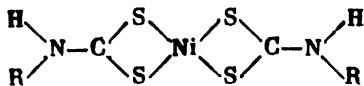
В дальнейшем было показано, что *n*-аминофенилдителиокарбамат аммония, так же как и другие реагенты этого класса, взаимодействует с рутением, родием и иридием при нагревании в кислой среде. Полнота осаждения достигается только при добавлении коагулятора метилвиолета. Образуются соединения состава 1 : 3. Экстракция этиловым эфиром, амилацетатом и хлороформом сопровождается флотацией, и осадки собираются на поверхности раздела фаз, в силу чего не достигается полнота извлечения [393].

Исследование ИК-спектров соединений Pt(II), Pb(II), Ni(II), Co(III), Cr(III) с моноалкилдителиокарбаматами и дителиокарбаматом аммония в области  $4000\text{—}28\text{ см}^{-1}$  показало, что валентным колеба-



ниям связи металл—сера отвечает поглощение в области ниже  $400\text{ см}^{-1}$ , в частности, колебания Pt—S лежат при  $375$  и  $288\text{ см}^{-1}$  [1318].

Изучена кристаллическая и молекулярная структура метил- [1324] и *цис*-изопропилдитиокарбаматов никеля(II). Последнее соединение является примером квадратно-планарных комплексов с *цис*-конформацией различных заместителей:



Отмечается искажение во фрагменте  $\text{NiS}_4$  и возникновение сильной водородной связи между водородом NH-группы и атомами серы соседней молекулы [1417].

### ДИТИОКАРБАМАТЫ АЗИДА И ГИДРАЗИНОВ

Взаимодействие азидодитиокарбоновой кислоты [989, 1513] и ее щелочных солей [717, 1510] с ионами металлов и свойства образующихся соединений изучены недостаточно.

Установлено, что ионы Hg(II), Zn(II) и Cd(II) образуют мало-растворимые в воде осадки белого цвета, которые растворяются в разбавленных кислотах и гидроокиси аммония. Соединение с Ag(I) растворяется в разбавленных кислотах, но не растворяется в гидроокиси аммония. Азидодитиокарбаматы Pb(II) и Bi(III) (осадки желтого цвета) растворяются только в разбавленных кислотах, а азидодитиокарбамат Cu(II) (желто-зеленый осадок) — в разбавленных кислотах и гидроокиси аммония [1514]. Эти соединения при высушивании взрываются [1512].

Дитиокарбаматы гидразинов, содержащие в молекулах по два донорных атома серы и азота, обладают восстановительными свойствами и потенциальной возможностью образовывать координационные соединения с участием как атомов серы, так и азота. Кроме того дитиокарбазиновые кислоты в слабокислых и нейтральных растворах существуют преимущественно в виде цвиттер-ионов [603, 604], а в щелочных растворах в результате таутомеризации в виде двухзарядных анионов сопряженных оснований [1306]. Это обстоятельство и изменение свойств соединений с изменением кислотности указывают на принципиальное отличие состава, строения и механизма образования гидразиндитиокарбаматов по сравнению с другими реагентами этого класса.

Проведены качественные реакции гидразиндитиокарбамата гидразония ( $10^{-3}\text{ M}$ ) [127, 258], фенолгидразиндитиокарбамата аммония (2%-ый раствор) [1306] с ионами металлов (0,1–1 мг/мл) в различных средах.

В среде 2–8 M HCl или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  осаждаются Cu(II), Ag(I), Au(III), Hg(I, II), Pb(II), Mo(VI), Se(IV), Te(IV), Pd(II), Pt(II, IV), а Co(II) образует растворимые комплексы желтого цвета. При pH 1–6 осаждаются указанные выше элементы и еще Cd(II),

Zn(II), Tl(I), Bi(III), Sb(III), Fe(III), Os(IV). Ионы Fe(II), Co(II), Ni(II),  $UO_2^{2+}$ , Mo(VI) образуют суспензии или окрашенные растворимые комплексы. При  $pH > 8$  Cu(II), Co(II), Ni(II), Bi(III) дают растворимые комплексы, а ионы  $UO_2^{2+}$ , Mo(VI), V(V), Se(IV) и Te(IV) не реагируют. В области  $pH$  10—12 не растворяются только комплексы Zn(II), Cd(II), Hg(II). Следует отметить, что Os, Hg, Se и Te при взаимодействии с гидразиндителиокарбаматами довольно быстро восстанавливаются до элементного состояния. Ионы Mo(VI) с гидразиндителиокарбаматами образуют буро-красные осадки или растворы, которые в результате восстановления Mo(VI) быстро приобретают зеленую, а затем синюю окраску. Ионы As(III), Mn(II), W(VI) и Cr(III) не образуют окрашенных осадков или растворов.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что кривые светопоглощения растворимых в щелочах или гидроокиси аммония комплексов металлов с гидразиндителиокарбаматами по положению максимумов и их интенсивности отличаются от хорошо изученных комплексов с моно- и дизамещенными дителиокарбаматами, особенно для соединений Fe и V. В соединениях Cu(II) отсутствуют характерные максимумы в области 430—440 *нм*. Максимум светопоглощения гидразиндителиокарбамата никеля(II) сдвинут в коротковолновую область спектра, а висмута(III) и палладия(II) — в видимую область по сравнению с диэтилдителиокарбаматами. В органических растворителях, таких как хлороформ, осадки растворяются не полностью. Осадки, полученные в кислой среде, растворяются в присутствии равных объемов слабых растворов HCl и спиртов.

Ионы Ag(I) в зависимости от концентрации фенилгидразиндителиокарбамата аммония образуют соединения различного состава и окраски. В присутствии стехиометрических количеств реагента образуются комплексы состава 1 : 1 в виде белого и желтого осадков. При двукратном избытке реагента в осадок выпадает комплекс красного цвета (отношение элемент : реагент = 2 : 1), предполагаемая формула которого  $C_6H_5NH-N=C(SAg)_2$ . Свинец независимо от концентрации реагента осаждается в виде пригодного для гравиметрических определений соединения с мольным отношением элемент : реагент = 1 : 2 [1306].

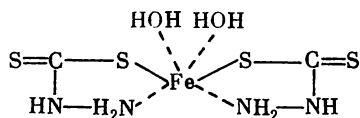
Соединения гидразиндителиокарбамата гидразония с Fe(III) окрашены в зеленый цвет, с Fe(II) — в фиолетовый [1307], а с V(V) — в красный.

Максимальная оптическая плотность водных растворов комплексов ванадия(V) достигается в присутствии 20-кратного, а для железа(II) — 10-кратного избытка реагента при  $pH$  4—6. Оптическая плотность растворов сначала возрастает в течение 2—10 мин., остается постоянной в течение 30 мин., а затем уменьшается. Для предотвращения помутнения растворов комплексов ванадия в них добавляют 0,5%-ный раствор желатина. В этом случае растворы остаются прозрачными в течение 40 мин. Закон Бера соблюдается при концентрации V(V) 30—50 *мкг/мл* ( $pH$  5), Fe(II) 10—300 *мкг/мл* ( $pH$  6). Оптическую плотность измеряют в области максимального светопоглощения комплекса ванадия при 460 *нм*

( $\epsilon = 11 \cdot 10^2$ ) и железа при 570—580 нм ( $\epsilon = 28 \cdot 10^2$ ) относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме металла. Мольные отношения реагирующих компонентов (1 : 2) найдены методом насыщения. Зеленая окраска раствора соединения Fe(III) крайне неустойчива, и спектр получить не удастся.

Изменение валентного состояния элементов в комплексах с гидразиндитиокарбаматами в зависимости от pH среды можно проследить на примере комплексов железа по спектрам Мёссбауэра, полученным для комплексов в замороженном состоянии. Мёссбауэровский спектр комплекса зеленого цвета, образующегося при pH 2—4, показывает степень окисления железа, равную 3.

Спектр Мёссбауэра препаратов в первые моменты не имеет каких-либо сигналов, но с течением времени появляются сигналы (рис. 18), свидетельствующие о появлении соединения железа (III) со сложной структурой, в которых железо (III) имеет искаженную октаэдрическую структуру. Комплексы фиолетового цвета, образующиеся при pH 5—7, не дают сигналов ЭПР, характерных для соединений железа (III). Таким образом, можно считать, что валентность железа в фиолетовом комплексе равна 2. На основании полученных данных строение комплекса железа (II) можно представить следующим образом:



т. е. в комплексе ион железа (II) образует валентную связь с тиольным атомом серы и координационную — с атомом азота.

Гораздо сложнее обстоит дело с комплексами ванадия. Ионы

V(IV) не образуют окрашенного соединения с реагентом. В спектрах ЭПР соединений ванадия с гидразиндитиокарбаматами красного цвета нет сигналов, характерных для V(IV). Учитывая это обстоятельство, а также то, что в комплексе мольное отношение V : R = 1 : 2, следует признать, что в комплексообразовании принимает участие V(V). Окрашенные соединения ванадия(V) и железа(II) пригодны для использования в анализе [127].

Кобальт(II) образует с гидразиндитиокарбаматом гидразония комплекс, максимум поглощения которого лежит при 390 нм ( $\epsilon \sim 8 \cdot 10^3$ , измерения оптической плотности проводились относительно 0,2%-ного раствора реагента). В водно-этанольных растворах (3 : 5), содержащих 1—3,6 М HCl, оптическая плотность сохраняется постоянной в течение 30 мин. Состав и строение комплекса не установлены [972].

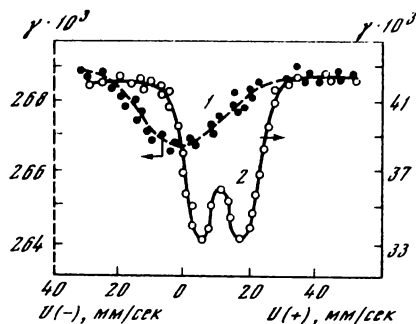


Рис. 18. Мёссбауэровский спектр соединений Fe(II) (кривая 1) и Fe(III) (кривая 2) с гидразоний гидразиндитиокарбаматом

Никель(II) образует с гидразиндитиокарбаматом гидразиния комплекс, в котором, как предполагают, атом металла в четырехзвенном цикле связан с атомом азота и сульфгидрильной серой. Это соединение красного цвета с мольным отношением металл : реагент = 1 : 2. Комплекс растворяется в щелочах с образованием двухзарядных анионов [1075]. Растворение в щелочи и последующее осаждение исходного вещества кислотой могут быть повторены много раз [189].

Дальнейшие исследования показали, что образующиеся соединения никеля (II) с дитиокарбаматами гидразинов можно разделить на два типа: «низкоспиновые»  $Ni(DTK)_2$  и «высокоспиновые»  $Ni(DTK)_3$  [620]. В спектрах отражения и электронных спектрах поглощения в воде и растворах метанола, диметилсульфоксида или хлороформа различают три области поглощения. Полосы поглощения в видимой области при 1000—417 нм относят к  $d-d$ -электронным переходам в атоме никеля, при 417—330 нм — к полосам переноса заряда, при 345 и 250 нм (УФ-область) — к внутрелигандным переходам.

Низкоспиновые комплексы Ni(II) независимо от их видимой красной или зеленой окраски имеют слабые максимумы поглощения при 1000—900 нм и 680—588 нм. Предполагается, что никель в квадратно-планарных комплексах с лигандами  $RR'NNHCS_2^-$  ( $R=H$ ,  $R'=C_6H_5$ ;  $R=R'=C_6H_5$ ;  $R=R'=CH_3$ ;  $R=CH_3$ ,  $R'=C_6H_5$ ) координирует только атомы серы, а в комплексах с лигандами  $NH_2NRCS_2^-$  ( $R=H$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $n-C_3H_7$ ,  $n-C_4H_9$ ) и  $RNHNRCs_2^-$  ( $R=CH_3$ ) координирует атомы серы и азота. Не установлено, какой из атомов азота координирует никель. Наиболее вероятно координация азота в третьем положении, так как в этом случае может образоваться устойчивый пятизвенный цикл.

Различия в окраске низкоспиновых комплексов двух типов объясняются *цис-транс*-изомеризацией. В ИК-спектрах комплексов зеленого цвета обнаружены валентные колебания  $NH_2$ -группы при  $3125\text{ см}^{-1}$  и  $1580\text{ см}^{-1}$ , в то время как в спектрах комплексов красного цвета отмечаются две полосы в области  $1600-1570\text{ см}^{-1}$ . Эти данные подкрепляют предположение о координации атомом никеля азота в положении 3 в комплексах типа  $Ni[S_2CN(CH_3)NH_2]_2$ . Сильная полоса при  $1550\text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $N=C$ -колебаниям, наблюдается в комплексах, в которых никель координирует атомы серы. S,S-Координация никеля подтверждается также наблюдаемыми антисимметричными и симметричными деформационными колебаниями при  $1000$  и  $680\text{ см}^{-1}$  соответственно, как было показано на примере комплексов  $Ni[S_2CNHN(CH_3)_2]_2$  [603].

Высокоспиновые комплексы  $\{Ni[S_2CNHN(CH_3)_2]_3\}N(n-C_4H_9)_4$  и  $Ni(S_2CNHNH_2)_2 \cdot NH_2NHCS_2NH_3NH_2$  в твердом состоянии, в отличие от диамагнитных низкоспиновых комплексов, обладают парамагнетизмом. Их магнитные моменты (3,3 и 3,7  $\mu B$ ) соответствуют наличию двух неспаренных электронов. Высокие значения магнитных моментов могут быть обусловлены также ферромагнитными примесями, образующимися при синтезе. Характер спектров

отражения и поглощения в растворах предполагает октаэдрическую конфигурацию комплексов. Различие в величинах волновых чисел  $\nu$  ( $\approx \Delta_{oct}$ ) двух комплексов указывает на различный тип координации. Первому комплексу приписывается S,S-координация, а второму — N,S. При растворении в пиридине низкоспиновые комплексы образуют аддукты 1 : 2 псевдооктаэдрической конфигурации. Координационное число никеля (II) в низкоспиновых комплексах равно четырем, оно возрастает до шести в высокоспиновых комплексах и аддуктах с основаниями [620].

Соли платины (II) с гидразиндителиокарбаматом аммония образуют комплексные соединения *цис*- и *транс*-конфигурации, в которых металл связан с атомами азота и серы. Например, при взаимодействии трихлороамминплатоата аммония с реагентом выделено комплексное соединение желтого цвета, состав которого отвечает формуле  $[(NH_3, N_2H_3CS_2)(S_2CNH_2)Pt]$ . Хлоротриамминплатохлорид образует комплексы желтого и зеленого цвета: *транс*-  $[(NH_2NHCS_2)_2Pt]$  и *цис*-  $[(NH_2NHCS_2)_2Pt]$ . Для этих комплексов характерна «гидразо-реакция», обусловленная обратимой миграцией протона во внешнюю сферу. Комплексы растворяются в водно-щелочной среде, а при действии кислот снова выпадают в осадок [555, 556].

Учитывая результаты наших опытов и сопоставляя их с результатами, опубликованными в литературе, можно предположить, что взаимодействие с солями других двухвалентных металлов без изменения валентности последних протекает аналогично [127].

### ДИТИОКАРБАМАТЫ АМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Наличие в молекулах дитиокарбаматов аминокарбоновых кислот и аминоспиртов наряду с функциональной группой —C(S)SH гидрофильных групп —COOH, —OH увеличивает растворимость образующихся при их взаимодействии с ионами металлов комплексов и позволяет использовать дитиокарбаматы аминокарбоновых кислот для маскировки при комплексонометрических, фотометрических и других определениях, а также для прямых фотометрических и титриметрических определений в присутствии металлохромных индикаторов. От других тиопроизводных маскирующих реагентов (например, унитиола) они выгодно отличаются способностью маскировать ионы в более кислой среде [75]. Впервые дитиокарбаминокарбоновые кислоты (ДТКК) и родственные соединения (диэтанолдитиокарбамат) были применены для фотометрического определения меди [928, 1626] и для маскировки мешающих элементов при определении цинка дитизоном [1243, 1491, 1527].

Большинство изученных реагентов взаимодействуют с ионами металлов одинаково. На примере саркозин- [82, 83], глицин- [51, 975], аланин-, валин-, лейцин- [1308], иминодиацетат- [1037] и диэтанолдитиокарбаматов [466, 974] показано, что в зависимости от pH существует определенное группы элементов, которые взаимодействуют с ними.

При  $\text{pH} \approx 1-10$  окрашенные соединения образуют ионы  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Au(I, III)}$ ,  $\text{Hg(I, II)}$ ,  $\text{Tl(I, III)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Te(II, IV)}$ ,  $\text{Fe(II, III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Pd(II)}$ ; при  $\text{pH} \approx 4-8$   $\text{As(III)}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{V(IV, V)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ; при  $\text{pH} 2-5$   $\text{Mo(V, VI)}$ ,  $\text{Os(VI)}$ . Ионы  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ga(III)}$ ,  $\text{In(III)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  образуют бесцветные комплексы. Ионы  $\text{Cr(VI)}$  восстанавливаются дитиокарбаминокарбоновыми кислотами до  $\text{Cr(III)}$ , а ионы  $\text{Hg(II)}$  и  $\text{Se(II, IV)}$  со временем восстанавливаются до элементного состояния. Взаимодействие ионов других металлов не изучалось. Несмотря на то, что в молекулах реагентов имеются две солеобразующие группы, противоположные по своему функциональному характеру, не наблюдается увеличения числа реагирующих ионов за счет щелочноземельных элементов или элементов III группы [89, 90].

При добавлении реагентов к растворам изучаемых ионов металлов сначала выпадают осадки, которые при последующем добавлении избытка реагентов растворяются [471, 719, 1447].

Соединения ионов металлов с реагентами (за исключением  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ ) образуются также в присутствии ЭДТА [1687]. Другие элементы, по-видимому, дают более прочные соединения с ДТКК, чем с ЭДТА и металлоиндикаторами.

Ионы меди(II) в зависимости от  $\text{pH}$ , состава буферных смесей и концентрации лигандов образуют с дитиокарбатами иминодиуксусной кислоты и саркозина несколько окрашенных комплексов, растворимых в воде. Возможные равновесия в процессе комплексобразования описывают схемой:



Как видно из данных, приведенных ниже, комплексы отличаются положением максимумов и величинами коэффициентов светопоглощения [133, 1108].

Комплекс	Значения $\epsilon \cdot 10^{-3}$ при $\lambda_{\text{max}}$ (нм)		
	370	380	436
$\text{Cu(ДТКК)}^+$	—	4,1	1,0
$\text{Cu(ДТКК)}_2$	—	2,0	14,0
$\text{Cu(ДТКК)(NH}_3)_2^+$	4,8	—	1,0

При низких  $\text{pH}$  в отсутствие избытка лигандов, когда концентрация их меньше, чем стехиометрическая, гидратированные ионы меди имеются в избытке, и равновесие сдвигается в сторону образования комплексов 1:1 (константа устойчивости  $\beta_1$ ).

Повышение концентрации лигандов и  $\text{pH}$  растворов до 7 приводит к образованию комплексов состава 1:2 (константа устойчивости  $\beta_2$ ). Для вычисления констант устойчивости комплексов 1:2, которые характеризуются высокой прочностью, используют метод

конкурирующих реакций. В качестве вспомогательного компонента применяют ЭДТА.

В аммиачных буферных растворах образуются разнолигандные тройные комплексы с участием аммиака. Комплексы характеризуются константой устойчивости  $\beta_m$ . Найдено, что в состав комплекса входят две молекулы аммиака, и образуется соединение  $\text{Cu}(\text{ДТКК}) \cdot (\text{NH}_3)_2^+$ . Константы устойчивости комплексов  $\text{Cu}(\text{ДТКК})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{ДТКК})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{ДТКК})(\text{NH}_3)_2^+$  приведены ниже:

Дитиокарбамат	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_m$
Саркозин-	8,6	19,1	15,4
Иминодиацетат-	10,8	20,9	17,4

В растворах, содержащих ионы  $\text{Cu}(\text{II})$ , дитиокарбамат иминодиуксусной кислоты и 8-оксихинолин-5-сульфокислоту, образуются разнолигандные комплексы 1:1:1 ( $\lg \beta_m = 22,2$ ) [921].

Ионы золота (III) с диэтанолдитиокарбаматом образуют в кислых средах комплексы с максимумами поглощения при 275 нм ( $\epsilon = 3,4 \cdot 10^4$ ) и 315 нм ( $\epsilon = 4,8 \cdot 10^4$ ). В щелочной среде взаимодействие реагента с  $\text{Au}(\text{III})$  приводит к образованию комплекса  $\text{Au}(\text{I})$ . Этот комплекс характеризуется единственным максимумом поглощения при 275—285 нм ( $\epsilon = 3 \cdot 10^4$ ) [467, 511].

Для соединений  $\text{Hg}(\text{II})$  с дитиокарбаминокарбонowymi кислотами отмечается ступенчатое комплексообразование. Комплексы имеют максимумы поглощения при  $\lambda = 263$  нм, которые смешаются в длинноволновую область и фиксируются при 270 нм при отношении  $\text{ДТКК}:\text{Hg} \geq 2$ . Комплексы  $\text{Hg}(\text{ДТКК})_n$  могут иметь состав 1:1, 1:1,5 и 1:2 [473, 475, 477, 676].

Кривые светопоглощения  $\text{Tl}(\text{III})$  с дитиокарбаминокарбонowymi кислотами имеют два четко выраженных максимума при 330 ( $\epsilon = 5 \cdot 10^3$ ) и при 260 нм ( $\epsilon = 6 \cdot 10^4$ ). Состав образующихся комплексов  $\text{Tl}(\text{ДТКК})_n$  — 1:2 и 1:3. Реагенты с двумя карбоксильными группами образуют с ионами таллия растворимые в воде комплексы желто-зеленого цвета, устойчивые во времени. Реагенты с одной карбоксильной группой дают окрашенные комплексы, которые быстро теряют окраску [362, 462].

Кривые светопоглощения соединений  $\text{Bi}(\text{III})$  с различными дитиокарбаминокарбонowymi кислотами отличаются мало и имеют два максимума поглощения. Первый из них появляется при 250—255 нм [ $\epsilon = (4,1 \div 4,45) \cdot 10^4$ ], второй максимум наблюдается при 315—320 нм и характеризуется меньшей интенсивностью [ $\epsilon = (7,0 \div 9,0) \cdot 10^3$ ]. Отмечено последовательное образование соединений  $\text{Bi}(\text{ДТКК})$ ,  $\text{Bi}(\text{ДТКК})_2$ ,  $\text{Bi}(\text{ДТКК})_3$ . Дитиокарбокленлаты состава  $\text{Bi}(\text{ДТКК})_2$  и  $\text{Bi}(\text{ДТКК})_3$  близки по оптическим свойствам.

Молибден (VI) с диэтанолдитиокарбаматом дает окрашенный комплекс состава 1:3 в 6 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [470] и при pH 1—7 [468]. Теллур и селен образуют комплексы состава 1:2 и 1:4 [1710].

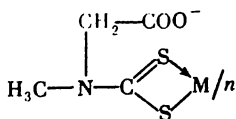
Кривые светопоглощения соединений  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  имеют по три четко выраженных максимума поглощения.

Никель		Кобальт	
$\lambda, \text{нм}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda, \text{нм}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
240	4	245	2,15—3,26
325	4	270—275	2,5—3,75
380—390	0,6	315—320	1,5—2,0

Как правило, положение первого и второго максимумов для замещенных дитиокарбоксилатов кобальта смещено по сравнению с монозамещенными в более длинноволновую область спектра [52, 471, 487, 618, 648, 1322, 1383, 1652].

Палладий(II) с дитиокарбаминокарбоновыми кислотами образует ряд окрашенных соединений при различном насыщении металла лигандом. При ДТКК: Pd  $\leq$  1 кривые светопоглощения не имеют четко выраженных максимумов, а сами комплексы поглощают свет как в УФ, так и в видимой части спектра. Увеличение количества реагента (ДТКК: Pd = 2:1) приводит к появлению максимума при 300 нм ( $\epsilon = 8 \cdot 10^2$ ) и полному исчезновению у соединений способности поглощать свет в видимой части спектра. Анализ кривых светопоглощения и кривых насыщения при 300—500 нм указывает на образование комплексов состава 2:1, 2:2, 2:3, и 1:2 [451, 452, 485].

Осмий взаимодействует с диэтанолдитиокарбаматом при pH 5 и в 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Независимо от исходной степени окисления (VI или VIII) образует окрашенное соединение Os(ДТКК)<sub>3</sub> [558] (осмий(III) не реагирует [492]). При взаимодействии реагентов производных *n*-аминосалициловой кислоты [1228] и карбоксициклопентаметилена [1066] с ионами металлов образуются соединения, менее растворимые в воде, чем соединения производных ациклических аминокрбонновых кислот [1070]. Константы устойчивости (табл. 36) комплексов металлов с дитиокарбаминокарбаматами определялись различными методами: спектрофотометрическим [52, 1687] с использованием конкурирующих реакций лигандов в водной [133, 1066] и органической фазах [721, 1044], потенциметрическим [362, 462, 473, 511], полярографическим [455, 720]. Наиболее точные величины концентрационных констант получены потенциметрическим методом [403, 718], разработанным и усовершенствованным О. Будевским [51]. Несмотря на различия в строении реагентов, величины последовательных концентрационных констант устойчивости комплексов отличаются друг от друга незначительно. Предполагается, что при избытке реагентов взаимодействие идет только по группе C(S)SH [362, 462]. Образуются анионные комплексы, в которых карбоксильная группа кислотного характера находится в несвязанном состоянии [89, 90, 133—135]:



Такие комплексы не экстрагируются неполярными растворителями. Это обстоятельство послужило основой для маскировки некоторых элементов при экстракции другими хелатообразующими реа-



Таблица 36

## Константы устойчивости дитиокарбаминкарбоксилатов металлов

Дитиокар- бамаг	Элемент	T, °C	$\mu$ (среда)	Ме- тод	lg $\beta_1$	lg $\beta_2$	lg $\beta_3$	Лите- ратура
Глицин-	Zn (II)	25	0,1 (KNO <sub>3</sub> )	ПМ	3,4	6,6	8,9	[720]
		25	0,2 (KNO <sub>3</sub> )	Пл	3,8	6,4	9,3	[721]
	Cd (II)	25	0,1 (KNO <sub>3</sub> )	ПМ	5,4	9,3	13,7	[720]
		25	0,2 (KNO <sub>3</sub> )	Пл	5,4	9,3	13,6	[721]
	Hg (II)	20	1,0 (pH 7,5)	ПМ	—	32,0	33,72	[473]
	Pb (II)	25	0,1	ПМ	7,32	13,03	—	[718]
		25	0,2	Пл	7,3	13,0	—	[1447]
	Sb (III)	20	1,0	ПМ	8,01	15,6	22,8	[362]
	Bi (III)	20	1,0	ПМ	9,89	18,99	25,15	[362]
	Co (III)	40	(0,1 M KNO <sub>3</sub> )	СФ	3,3	7,8	13,3	[52]
	Ni (II)	40	(0,1 M KNO <sub>3</sub> )	СФ	—	8,5	—	[721]
		20	1,0	ПМ	5,0	9,72	—	[362]
	Иминоди- ацетат-	Cu (II)	20	(0,1 M KNO <sub>3</sub> )	МР	—	21,46	—
20			1,0	ПМ	10,87	20,92	—	[362]
Ag (I)		20	1,0	ПМ	14,12	16,34	—	[362]
Zn (II)		20	(0,1 M KNO <sub>3</sub> )	МР	—	4,5	—	[1040]
CD (II)		20	(0,1 M KNO <sub>3</sub> )	МР	—	11,24	—	[1040]
		20	1,0	ПМ	7,49	13,85	—	[362]
Hg (II)		20	1,0 (pH 7,5)	ПМ	—	30,9	32,33	[473]
Tl (III)		20	1,0	ПМ	12,4	24,35	33,77	[362]
Pb (II)		20	(0,1 M KNO <sub>3</sub> )	МР	—	15,45	—	[1040]
		20	1,0	ПМ	7,42	13,66	—	[362]
Sb (III)		20	1,0	ПМ	8,97	17,61	25,99	[362]
Bi (III)		20	1,0	ПМ	10,94	21,36	31,05	[362]
Ni (II)		20	1,0	ПМ	6,6	12,52	—	[362]
	20	(0,1 M KNO <sub>3</sub> )	МР	—	7,93	—	[1040]	
$\alpha$ -Аланин-	Cu (II)	20	1,0	ПМ	10,75	20,46	—	[362]
	Ag (I)	20	1,0	ПМ	14,17	16,10	—	[362]
	Cd (II)	20	1,0	ПМ	6,14	11,05	—	[362]
	Hg (II)	20	1,0	ПМ	—	31,48	33,77	[362]
	Pb (II)	20	1,0	ПМ	6,56	12,16	—	[362]
	Sb (III)	20	1,0	ПМ	8,53	16,36	22,32	[362]
	Bi (III)	20	1,0	ПМ	9,53	18,6	25,66	[362]
	Ni (II)	20	1,0	ПМ	5,15	9,58	—	[362]
$\beta$ -Аланин-	Zn (II)	25	1,0 (NaClO <sub>4</sub> )	ПМ	3,55	6,47	—	[403]
	Cd (II)	25	1,0 (NaClO <sub>4</sub> )	ПМ	6,35	12,1	16,96	[403]
	Pb (II)	25	1,0 (NaClO <sub>4</sub> )	ПМ	8,2	15,59	—	[403]
	In (III)	25	1,0 (NaClO <sub>4</sub> )	ПМ	7,44	14,19	19,87	[403]
Глутамин-	Cu (II)	20	1,0	ПМ	10,23	20,07	—	[362]
	Ag (I)	20	1,0	ПМ	14,52	16,02	—	[362]
	Cd (II)	20	1,0	ПМ	6,8	12,77	—	[362]
	Hg (II)	20	1,0	ПМ	—	30,16	32,47	[362]
	Pb (II)	20	1,0	ПМ	5,68	10,64	—	[362]
	Sb (III)	20	1,0	ПМ	8,70	16,73	24,64	[362]
	Bi (III)	20	1,0	ПМ	9,78	18,81	25,05	[362]

Таблица 36 (продолжение)

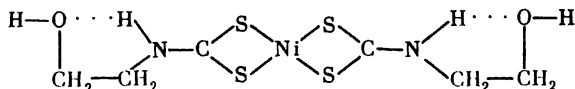
Дитиокарбамат	Элемент	T, °C	$\mu$ (среда)	Метод	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	Литература
Моноэтанол-	Hg(II)	20	1,0 (рН 7,5)	ПМ	---	33,7	36,4	[473]
Диэтанол-	Hg(II)	20	1,0 (рН 7,5)	ПМ	---	33,04	36,27	[473]
	Zn(II)	25	ДМФА	Пл	5,5	10,47	---	[455]
	Ni(II)	25	ДМФА	Пл	6,67	13,11	---	[457]
4-Карбокси-пиперидин-	Cu(II)	20	0% этанола	СФ	11,9	22,4	---	[1066]
		20	89% этанола	СФ	16,2	31,0	---	[1070]

Примечание. В таблице приняты следующие сокращения названий методов: ПМ — потенциометрический, Пл — полярографический, СФ — спектрофотометрический, МР — метод распределения.

гентами (дитизон в  $\text{CCl}_4$ ) и для исследования равновесий, возникающих при конкурирующих процессах экстракции [719, 721, 1040, 1044, 1447].

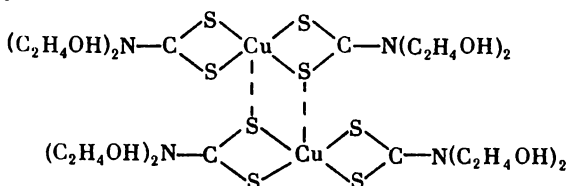
Анионные комплексы, образующиеся при взаимодействии дитиокарбаминокарбоновых кислот с ионами металлов, можно экстрагировать с трибутилфосфатом [1652] и кислородсодержащими растворителями [90, 134]. Нами показано, что при введении в раствор крупного гидрофобного органического катиона [дифенилгуанидиния (ДФГ)] комплексы с саркозиндитиокарбаматом хорошо экстрагируются хлороформом в виде ионных ассоциатов  $M(\text{СДТК})_n \cdot (\text{ДФГ})_m$  [135].

Исследование ИК-спектров (таблетки КВг) моноэтанолдитиокарбамата никеля(II) и диэтанолдитиокарбаматов никеля(II) и меди(II) показало, что колебания полярной двойной связи  $\text{C}=\text{N}$  лежат при 1540, 1510 и 1490  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Поглощение при 1450—1350  $\text{см}^{-1}$  относят к вырожденным симметричным и маятниковым колебаниям метильных групп. Полосы поглощения в области 3050—2850  $\text{см}^{-1}$  относят к колебаниям  $\text{C}-\text{H}$ -групп. Все три комплекса имеют ряд интенсивных полос поглощения в области 1450—750  $\text{см}^{-1}$ , которые в равной степени можно отнести к валентным колебаниям фрагмента  $\text{N}-\text{C}=\text{S}$  или  $\text{C}=\text{S}$ - и  $\text{C}-\text{S}$ -связей. Сильную полосу поглощения при 395  $\text{см}^{-1}$  в комплексах никеля относят к валентным колебаниям  $\text{Ni}-\text{S}$ , а при 340  $\text{см}^{-1}$  в диэтанолдитиокарбамате меди — к валентным колебаниям  $\text{Cu}-\text{S}$ . Очень четкая полоса поглощения при 3180  $\text{см}^{-1}$ , наблюдаемая только у моноэтанолдитиокарбамата никеля, относится к валентным колебаниям  $\text{N}-\text{H}$ , характерным для внутримолекулярной водородной связи в структуре:



Полосы поглощения при 3400  $\text{см}^{-1}$  у комплексов никеля относят к валентным колебаниям  $\text{OH}$ -группы, участвующей в образовании внутримолекулярных водородных связей в полимерных комплексах квадратно-планарной структуры. Этим объясняется ограниченная

растворимость соединений в ацетоне и других органических растворителях. Измерения магнитных моментов и изучение электронных спектров в растворах ацетона указывают на то, что диэтанолдителиокарбамат меди представляет собой пятикоординационный квадратно-пирамидальный комплекс:



Однако возможность образования водородных связей свободными гидроксильными группами не исключается [602].

### ДИТИОКАРБАМАТЫ ДИАМИНОВ

Дитиокарбаматы диаминов с ионами металлов образуют хелатные полимеры [400] и используются, главным образом, как инсектофунгициды [411, 412, 843, 983, 1113, 1114, 1129]. Наиболее полная информация имеется по термодинамическим характеристикам соединений [165, 444, 445, 449], разделению их смесей [256, 257] и определению спектральными [879] или полярографическими методами [54, 58, 316, 698, 699, 984, 987].

Изучено взаимодействие *бис*-дитиокарбаматов натрия с ионами металлов в зависимости от pH и природы маскирующих веществ [152, 297, 935]; данные для пиперазин-*бис*-дитиокарбамата приведены в табл. 37 [1041].

Таблица 37

Реакции осаждения ионов металлов пиперазин-*бис*-дитиокарбаматом

Ион	pH осаждения	Маскировка	Цвет осадка
Ag(I)	1—14	KCN	Желтый
Cu(II)	1—14	KCN	Желто-красный
Ni(II)	1—14	KCN, ЭДТА	Желто-зеленый
Co(II)	~1; ~11 4—9	— ЭДТА	Зеленый Темно-зеленый
Pb(II)	1—14	ЭДТА	Белый
Cd(II)	1—14	ЭДТА	»
Zn(II)	1—9	ЭДТА, KCN	»
Sn(II)	1—6	ЭДТА, цитрат	»
Bi(III)	1—14	—	Желтый
Fe(II)	~1; ~11 4—9	— ЭДТА, цитрат	» Темно-коричневый
Fe(III)	1—9	ЭДТА, цитрат, пиро- фосфат	»
Sb(III)	1—9	ЭДТА, цитрат	Бледно-желтый
As(III)	1—6	ЭДТА, цитрат	Белый
Mn(II)	1—9	ЭДТА	Фиолетовый

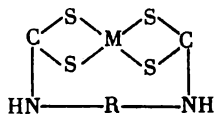
Показано, что этилен- и гексаметилен-*бис*-дитиокарбаматы натрия осаждают ионы Cu(II), Ag(I), Au(III), Bi(III), Pb(II), As(III), Sb(III), Pb(II), Pt(II) не только при pH 1—14, но и в 2—10 M HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ионы Os(IV), Hg(I, II), Se(IV), Te(IV) в течение ~15 мин. восстанавливаются до элементного состояния. При взаимодействии этих реагентов с ионами Mo в среде 2—10 M HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуются осадки красного, а при pH 1—4 — желтого цвета [152]. При pH 2—6 осаждаются ионы вольфрамата, ванадата и уранила (осадки желтого цвета) [297]. Ионы Mn(II) с этилен- и гексаметилен-*бис*-дитиокарбаматами образуют желтые осадки, в то время как при реакции с пиперазин-*бис*-дитиокарбаматом Mn(II) окисляется, и осадок приобретает фиолетовый цвет. Автоокисление ионов Co(II) протекает медленно.

В водно-этанольных растворах *бис*-дитиокарбаматы V(V), Cr(III), Mn(II) образуют соединения, окрашенные в зеленый, красный и розовый цвета соответственно.

*бис*-Дитиокарбаматы металлов мало растворимы в воде и растворяются в смеси HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [935]. В кислой среде (pH 4) этилен-*бис*-дитиокарбаматы Cu(II), Zn(II) и Mn(II) в результате гидролиза разлагаются с образованием этилентиураммоносульфида, этилентиомочевины и серы. В нейтральной и щелочной средах выделяются этилентиомочевина, сероуглерод и элементная сера. Наиболее устойчиво соединение с Cu(II) [257]. *бис*-Дитиокарбаматы металлов практически не растворяются в большинстве органических растворителей. Только в ацетоне и диметилформамиде соединения частично растворимы.

Показано, что из растворов, насыщенных CaCl<sub>2</sub>, соединения металлов с этилен- и гексаметилен-*бис*-дитиокарбаматами экстрагируются ацетоном при pH 2—8 более чем на 70% [152a].

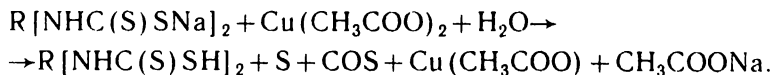
Дитиокарбаматы диаминов представляют собой полидентатные лиганды, так как содержат две пары атомов серы. С ионами металлов они могут образовывать полиядерные хелатные циклы больших размеров за счет донорно-акцепторных связей. Строение и свойства таких хелатных полимеров зависят от природы атомов металлов. В тех случаях, когда атомы металлов не изменяют свою валентность в процессе взаимодействия с реагентами, вероятно, образуются 9- или 13-звенные циклы следующего строения:



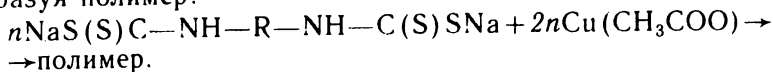
M = Ni(II), Zn(II), Co(II);

R = —(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—, —(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—.

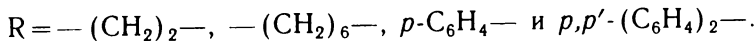
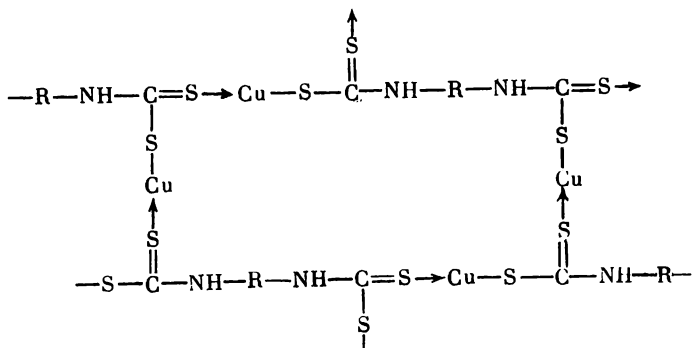
При взаимодействии реагентов с ацетатом меди(II) происходит восстановление Cu(II) до Cu(I):



Ацетат меди(I) реагирует далее с новыми молекулами реагента, образуя полимер:



Наиболее вероятна сетчатая структура полимера Cu(I):



Молекулярные веса полихелатов лежат в пределах 53 000—67 000, а коэффициент полимеризации меняется от 160 до 215 [444, 449]. В других случаях предполагают образование полимерных цепей с участием галогенидов меди [944].

В растворах диметилформамида, ацетона или поливинилового спирта с добавками для стабилизации 0,1%-ного раствора желатина соединения бис-дитиокарбаматов поглощают свет примерно так же, как и соединения с дитиокарбаматами. Пиперазин-бис-дитиокарбамат меди(II) имеет максимум поглощения при 286 ( $\lg \epsilon = 4,42$ ) и 640 нм ( $\lg \epsilon = 3,98$ ). Мольное отношение лиганд : металл, найденное спектрофотометрическим методом в растворах и химическим анализом осадков, равно  $\sim 1:1$  (5:4, 7:6, 10:11) [1041].

В ИК-спектрах этилен- и гексаметилен-бис-дитиокарбаматов Cu(I), Ni(II), Co(II), Fe(III) при 1500—1535  $\text{см}^{-1}$  наблюдается сильное поглощение тиоурейдной группы (связь C—N укорочена) за счет ассоциации с предположительно электростатически полярной C—S-связью. Максимум при 2850—3000  $\text{см}^{-1}$  относят к C—H-колебаниям в метиленовой группе (—CH<sub>2</sub>—), а в области 3200—3350  $\text{см}^{-1}$  — к валентным колебаниям O—H- и N—H-групп. Максимум при 1600—1630  $\text{см}^{-1}$  наблюдается в спектрах лигандов и отсутствует в спектрах соединений с металлами. Его относят к H—O—H-колебаниям связанной в кристаллической решетке воды. Максимум при 930—970  $\text{см}^{-1}$  с осторожностью относят к колебаниям молекулярной H<sub>2</sub>O. Колебания S—H, обычно наблюдаемые при 2400—2700  $\text{см}^{-1}$ , не обнаружены. Измеренные магнитные моменты этилен-бис-дитиокарбамата железа(III) хорошо согласуются с вычисленными теоретически для соединений с тремя неспаренными электро-

намн [1569]. Наблюдаемые в ИК-спектрах бис-дитиокарбама-  
тов V(IV), Cr(III) и Mn(II) максимумы поглощения при 359  
371 см<sup>-1</sup> относят к валентным колебаниям M—S. Значения эффектив-  
ных магнитных моментов этих соединений изменяются от 1,8 до  
5,75  $\mu_B$  [1173].

### ЭФИРЫ ДИТИОКАРБАМОВЫХ КИСЛОТ

Сложные эфиры дитиокарбамовых кислот представляют собой  
новый класс нейтральных серосодержащих реагентов-экстрагентов  
[145, 270, 296] и применяются, как инсектофунгициды, протекторы  
для радиационной защиты [453] и других целей [216, 301, 544,  
1001, 1026, 1183, 1474]. В анализе реагенты такого типа применялись  
редко [137—139, 218, 557]. Систематически изучена экстракция эле-  
ментов из галогенидных и псевдогалогенидных растворов лишь  
этиловыми эфирами диэтил-, гексаметилен- и 3,5-дифенилпиразолин-  
дитиокарбамовой кислот (ЭДЭДТК, ЭГМДТК, ЭПДТК) [123]. Пер-  
вые два эфира являются жидкостями, не смешивающимися с водой,  
а последний — кристаллическое вещество, растворимое в неполяр-  
ных растворителях, которые выступают в качестве инертных раз-  
бавителей. Результаты исследования экстракции ряда элементов  
этими эфирами приведены на рис. 19.

Из галогенидных растворов (2—10 M HCl) хорошо экстра-  
гируются переходные элементы первого, второго и третьего рядов  
и послепереходные элементы Hg(II), Ga(III), In(III), Tl(I, III),  
Sn(IV), As(III), Sb(III), Se(IV), Te(IV), [за исключением Ti(IV),  
Zr(IV) и Hf(IV), которые в этих условиях экстрагируются незначи-  
тельно (18—20%)]. Величины коэффициентов распределения этих  
элементов непостоянны [144, 144a]. При pH 2—7 экстрагируются  
ионы Ag(I), Pb(II), Bi(III) и W(VI). Ионы Ga(III), In(III), Tl(III),  
Sn(IV), Sb(III) и As(III) экстрагируются лучше из растворов, содер-  
жащих HBr (см. рис. 19, кривые I'), чем из хлоридных растворов  
(кривые I). Ионы Tl(III), Sn(IV) и Sb(III) лучше всего экстра-  
гируются из растворов, содержащих HJ (кривые I''), а Te(IV)  
и Se(IV) лучше экстрагируются из хлоридных растворов, чем из  
иодидных или бромидных.

Из роданидных растворов (1%-ный раствор NH<sub>4</sub>SCN в области  
от pH 6 до 1 M HCl) экстрагируются Fe(III), Co(II), Zn(II),  
Co(II) и Pb(II). Такие элементы, как Cu(II), Au(III), Nb(V),  
Ta(V) и W(VI), экстрагируются из более кислых (1—10 M HCl)  
роданидных растворов. При соотношении объемов органической  
и водной фаз, равном 1:50, достигается удовлетворительная степень  
извлечения ( $\lg D < 2$ ). Разбавители, такие как хлороформ и изоами-  
ловый спирт (1:1), не влияют на экстракцию. При больших раз-  
бавлениях хлороформом экстракция некоторых послепереходных  
элементов ухудшается. Высокая степень извлечения ( $\lg D > 2$ ) дости-  
гается при экстракции ионов Hg(II), As(III), Pd(II), Os(VIII);  
при этом Hg(II) хорошо экстрагируется из хлоридных и роданидных  
растворов как в кислой, так и в щелочной среде.

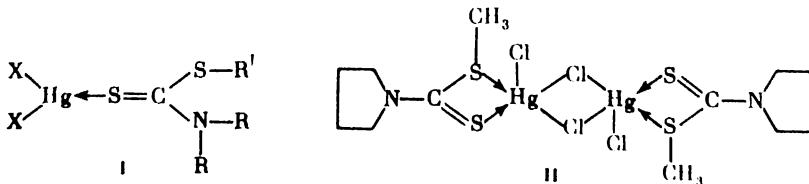
Золото практически полностью извлекается при экстракции из хлоридных (см. рис. 19, кривая 1), сернокислых (2—8 M), роданидных (кривая 2; 1%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , от pH 6 до 6 M HCl), 0,1%-ных растворов тиомочевины (кривая 4) и цианида (кривая 3, pH 6—9). Из роданидных, цианидных и тиомочевинных растворов экстрагируется Au(I).

Осмий(IV) хорошо экстрагируется только из растворов с высокой концентрацией HCl или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (~10 M). Экстракционное равновесие устанавливается медленно в течение 2—6 час. Спектр поглощения окрашенного в красный цвет соединения имеет два максимума при 420 ( $\epsilon = 5,3 \cdot 10^3$ ) и 530 нм ( $\epsilon = 2,4 \cdot 10^2$ ). Осмий(VI) экстрагируется из растворов в области от pH 5 до 10 M HCl. Равновесие экстракции устанавливается за 5 мин., спектр поглощения имеет максимумы при 400 и 480 нм. Осмий(VIII) хорошо экстрагируется из растворов HCl и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2—10 M) и при pH 1—5. Скорость установления равновесия экстракции — 10 мин. Спектр поглощения имеет максимум при 500 нм ( $\epsilon = 4 \cdot 10^3$ ).

Эфиры дитиокарбамовых кислот экстрагируют также внутрикомплексные дитиокарбаматы металлов при pH 1—12. Во всех случаях экстракционная способность нейтральных эфиров дитиокарбамовых кислот убывает в ряду ЭГМДТК > ЭДЭДТК > ЭПДТК. Наиболее эффективен ЭГМДТК [145]. Определены сольватные числа некоторых экстрагирующих соединений с использованием в качестве инертных разбавителей хлороформа и бензола.

При экстракции ионов металлов эфирами дитиокарбамовых кислот из галогенидных (см. рис. 19, кривые 1) или роданидных растворов (кривые 2), по-видимому, образуются координационно-сольватированные соединения. Так, например, мольное отношение металл : реагент при экстракции этиловым эфиром гексаметилендитиокарбамовой кислоты из галогенидных растворов составляет для Tl(III) — 1 : 3; для Zn(II), Hg(II), Cu(II), In(III), Os(IV), Mo(V) — 1 : 2, а для Fe(III), Au(III), Tl(I) и Te(IV) — 1 : 1. При экстракции золота из цианидных растворов в органическую фазу переходит соединение Au(I), в котором отношение Au : CN : ЭГМДТК равно 1 : 1 : 1. Из роданидных растворов Zn и Cd экстрагируются в виде соединений с отношением M : CNS : ЭГМДТК, равным 1 : 2 : 2.

Исследования ИК-спектров, спектров Рамана и ПМР соединений дигалогенидов ртути(II) с эфирами диалкилдитиокарбамовых кислот общей формулы  $\text{HgX}_2[\text{SC}(\text{SR}')\text{NR}_2]$ , выделенных в кристаллическом состоянии из этанола, позволили предположить, что образуются необычные трехкоординационные соединения типа I [708]:



Однако исследования кристаллической структуры комплекса  $\text{HgCl}_2$  с метиловым эфиром пирролидиндитиокарбамовой кислоты показывают, что образуется соединение типа II [714].

Сложное строение имеют соединения оксомолибдена [1809] и других элементов с дитиоэфирами [1852]. Предполагается, что в соединениях эфиров гидразина с Ni(II) имеется N,S-координация [1055]. Вопрос о строении экстрагируемых соединений полностью не решен.

### Тиурамдисульфиды

Тиурамдисульфиды (нейтральные молекулы) получают окислением дитиокарбаматов (при восстановлении они снова переходят в анионы дитиокарбаматов). Тиурамдисульфиды более избирательны по сравнению с исходными анионными формами реагента, легко синтезируются, устойчивы при хранении и в кислых средах. Их свойства и применение описаны в обзорах [77, 1619, 1678, 1852]. В анализе они применяются, главным образом, как селективные реагенты для меди.

Возможность взаимодействия элементов с тиурамдисульфидами (ТДС) и направление реакции во многом определяются кислотностью среды, соотношением величин редокс-потенциалов систем  $M^{n+}/M^{m+}$  (элементы в различных степенях окисления) и тиурамдисульфид—анион реагента.

Можно выделить несколько типов реакций тиурамдисульфидов как аналитических реагентов (включая реакции окисления внутрикомплексных дитиокарбаматов галогенами и другими окислителями, так как образующиеся при этом тиурамдисульфиды взаимодействуют с элементами и входят в состав соединений):

1. **Реакция восстановления.** Тетраметилтиурамдисульфид в хлороформе восстанавливает Se(IV) в 3—6 M HCl до элементного состояния. Дипиразолинтиурамдисульфиды восстанавливают ионы Se(IV) до Se(II), которые образуют соответствующие дитиокарбаматы и экстрагируются хлороформом [111, 117].

2. **Реакции окисления тиурамдисульфидами.** Взаимодействием тетраалкилтиурамдисульфидов, растворенных в хлороформе или бензоле, с водными суспензиями порошков [898], окислов [730] или солей [580] переходных металлов получен ряд полимерных диалкилдитиокарбаматов —  $R_2\text{NCS}_2M$  ( $M = \text{Cu(I)}$  [580, 582],  $\text{Ag(I)}$  и  $\text{Au(I)}$  [582]). Нагреванием цинковой пыли с тетраметилтиурамдисульфидом при 140 °C получен легко возгоняющийся диметилдитиокарбамат цинка [786]. Изучено влияние ZnO и диметилдитиокарбамата  $^{65}\text{Zn}$  на реакцию обмена между атомами S в тетраметилтиурамдисульфиде и  $^{32}\text{S}$  элементной серы [432].

При взаимодействии тетраэтилтиурамдисульфида, растворенного в хлороформе, с избытком медного порошка сначала образуется соединение Cu(I) (желтое окрашивание), а затем Cu(II) окисляется до Cu(II) (коричневое окрашивание). Если реакцию прервать в момент достижения максимального светопоглощения раствора (коричневый цвет), отфильтровать избыток порошка меди и подейст-



вовать на органическую фазу лигроином, то выпадают темно-бурые кристаллы  $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2Cu$  с температурой плавления  $192-193^\circ C$  [898]. Для подтверждения состава соли она была получена, исходя из диэтилдитиокарбамата натрия [763] и сульфата меди. Молекулярный вес соли при криоскопическом определении в бензоле соответствует мономерному строению комплекса [730].

При кипячении в бензоле тетраэтилтиурамдисульфида и металлической меди получена смесь диэтилдитиокарбаматов  $Cu(I)$  и  $Cu(II)$  [1560].

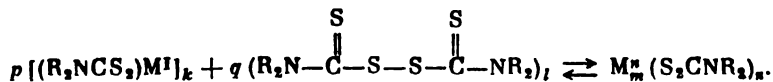
Диэтилдитиокарбамат меди(II) количественно образуется при взаимодействии тетраэтилтиурамдисульфида, растворенного в органических растворителях (хлороформ, бензол, четыреххлористый углерод и др.), с водными суспензиями галогенидов  $Cu(I)$  [832, 1195] или с  $Cu_2O$  в атмосфере азота [730]. Ионы  $Cu(I)$ , полученные восстановлением гидроксиламином, окисляются 0,2%-ным этанольным раствором тетраметилтиурамдисульфида, образуя диметилдитиокарбамат меди(II) [330].

При взаимодействии бромида  $Cu(I)$  с тетраметил- или тетраэтилтиурамдисульфидами в дихлорэтаноле при комнатной температуре и с тетрабутилтиурамдисульфидом при кипячении выделены диамагнитные комплексы  $Cu_5(S_2CNR_2)_2Br_5$  и  $Cu_7(S_2CNR_2)_2Br_7$ , не растворимые в обычных растворителях [1181].

В растворах этанола хлориды  $Co(II)$  и  $Fe(II)$  образуют с тетраметилтиураммоносульфидом диметилдитиокарбаматы  $Co[S_2CN(CH_3)_2]_3$  и  $FeCl[S_2CN(CH_3)_2]_2$  [1347]. Морфолин- и дициклогексилтиурамдисульфиды (растворы в бензоле) с перхлоратом  $Cu(II)$  (раствор в ацетоне) образуют комплексы  $Cu(III)$  [1781].

Если дитиокарбаматы  $Cu(I)$  или  $Ag(I)$  обработать соответствующими алкилтиурамдисульфидами [583] в подходящих органических растворителях (бензол или хлороформ), то немедленно появляется коричневая окраска дитиокарбамата  $Cu(II)$ , а серебро дает голубую окраску за счет образования дитиокарбамата  $Ag(II)$ . При взаимодействии  $Au(I)$  с тиурамдисульфидами медленно получается соответствующее соединение  $Au(III)$ , причем на промежуточной стадии образуется соединение  $Au(II)$ .

Реакции, приводящие к стабилизации высоких окисленных состояний элементов, описываются уравнением



Для раствора серебра в хлороформе  $k=5$ ,  $l=1$ ,  $p=1/5$ ;  $q=1/2$ , значения  $m=1$  и  $n=2$  аналогичны значениям  $m$  и  $n$  для меди (для золота  $n=3$ ). Для установления эмпирических формул и коэффициентов в реакциях образования этих соединений применялся логарифмический метод и метод непрерывных серий. Для реакций образования соединений  $Ag(II)$  вычислены константы равновесия. Устойчивость комплексов повышается с увеличением

индуктивного эффекта алкильных заместителей в молекулах тиурамдисульфидов.

Заместитель	$C_2H_5$	$n-C_3H_7$	$i-C_3H_7$	$i-C_4H_9$	$i-C_5H_7$
$K \cdot 10^4$	3,8	5,5	8,3	12,4	112

Необычные валентные состояния Ag(II) и Au(II) в соединениях с дитиокарбаматами подтверждены методом ЭПР [1375, 1588].

Дитиокарбаматы двухвалентных селена и теллура не окисляются тиурамдисульфидами [890].

Показано, что при взаимодействии тетрабутиламмоний тетрабромаурата с тремя эквивалентами дибутилдитиокарбамата в тетрагидрофуране образуется соединение золота(III) и соответствующий тиурамдисульфид. Реакция дитиокарбаматов серебра(I) с 0,5 M растворами тиурамдисульфидов приводит к дитиокарбаматам серебра(II), а с 1 M растворами тиурамдисульфидов (на воздухе) — к соединениям Ag(III)  $[Ag(ДТК)_2]^+$  — красного цвета]. Спектры ЭПР соединений золота и серебра подобных (имеют по 4 линии). Их интенсивность увеличивается вдвое в отсутствие воздуха и уменьшается при добавлении тиурамдисульфидов. Предполагается, что дитиокарбаматы этих элементов в трехвалентном состоянии имеют сходное строение [627].

При взаимодействии металлического таллия с диалкилтиурамдисульфидами в хлороформе образуются димеры дитиокарбаматов таллия(I). Дитиокарбамат таллия(I) в бензольном растворе окисляется диалкилтиурамдисульфидами в том же растворителе до дитиокарбамата таллия(III) [581, 583]. При смешивании этанольных растворов тетрабутилтиурамдисульфида и нитрата никеля при комнатной температуре можно получить соединение  $Ni(ДБДТК)_3 \cdot NO_3$ , в котором никель формально четырехвалентен [707].

Циклопентадиенил титана(III) при взаимодействии с избытком тетраметил- или тетраэтилтиурамдисульфида при комнатной температуре в атмосфере азота окисляется, давая гидролитически устойчивые комплексы  $SrTi(ТДС)X_2$  ( $X=Cl, Br$ ) [785].

Окислительная декарбонизация карбониллов металлов наблюдается при нагревании и в фотохимических реакциях при взаимодействии с тиурамдисульфидами. Реакции этого типа протекают с расщеплением связи S—S в тиурамдисульфиде, окислением карбонила металла и образованием соответствующего дитиокарбаматного комплекса. Таким путем получены  $Mo(ТМТДС)_2$  и  $SrMo(CO)_2 \cdot [S_2CN(CH_3)_2]$  [781, 1093].

Реакция тетраэтилтиурамдисульфида с пентакарбонилхлоридом рения приводит к парамагнитным комплексам красного цвета —  $ReCl_2(ДЭДТК)$  и  $[Re(ДЭДТК)_4][Re(CO)_3Cl(ДЭДТК)]$  [1442]. С рутением, иридием и осмием образуются окрашенные соединения, состав которых полностью не установлен [79]. Окрашенные соединения, получают также при окислении дитиокарбаматов в присутствии энзимов [902].

**3. Реакции окисления галогенами и другими окислителями.** Для окисления комплексов дитиокарбаматов чаще всего применяют под

[200, 1122, 1123, 1496, 1598]. В последнее время для окисления используют также другие галогены и перхлораты металлов. Реакции окисления могут протекать по-разному.

а) Реакции, в которых формальное окисленное состояние элементов возрастает. При взаимодействии дитиокарбаматов золота(I) с галогенами центральный атом металла окисляется, и образуются соединения, отвечающие формуле  $X_2Me^{III}$  (ДТК) [631, 634]. Дитиокарбаматы  $Cu(I, II)$  в хлороформе окисляются иодом, давая соединения  $[Cu^{III}(ДТК)_2]^+ J_3^-$  [635, 706]. Получены комплексы  $[Au(ДТК)_2]^+ [CuBr_2]^-$  [633].

В зависимости от стехиометрических соотношений и температуры при окислении дитиокарбаматов  $Ni(II)$  образуются катионные комплексы формально трех- или четырехвалентного никеля  $[Ni^{III}(ДТК)_2]J$  [1621],  $[Ni^{IV}(ДТК)_3]X$  ( $X=Cl$  или  $Br$ ) [706, 707],  $[Ni^{IV}(ДТК)_3]J_4$  [705],  $[Ni^{IV}(ДТК)_2]Br_2$  [1618, 1655].

В растворах ацетонитрила или пиридина коричневая окраска комплекса дибутилдитиокарбамата никеля  $Ni(ДТК)_3Br$  исчезает на свету, а в растворах толуола — при нагревании. Фотохимическое и термическое обесцвечивание растворов ингибируется добавлением тиурамдисульфидов. Во влажном воздухе и ацетоне, содержащем воду, катионный комплекс превращается в дитиокарбамат  $Ni(ДТК)_2$ , [865]. Межатомные расстояния  $Ni-S$ , равные 1,41 Å, в катионном комплексе соответствуют теоретически рассчитанным для катиона  $Ni(IV)$ , в котором центральный атом окружен симметрично тремя формально отрицательно заряженными лигандами в трех различных резонансных состояниях [615].

При охлаждении до  $-10^\circ C$  в эфире дитиокарбаматы  $Pt(II)$  и  $Pd(II)$  окисляются иодом, при этом образуются катионные комплексы четырехвалентных элементов  $M(ДТК)_2J_2$ . Взаимодействие  $Pt(II)$  и  $Pd(II)$  с тетрабутилтиурамдисульфидом в хлороформе приводит к комплексам  $M(ДТК)_2X$  или  $M(ДТК)_2X_3$  [1618, 1620].

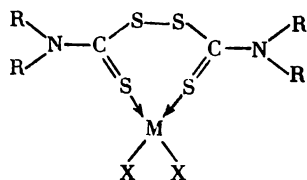
Дитиокарбаматы оксомолибдена в растворах сухого бензола окисляются стехиометрическими количествами  $Br_2$  или газообразным  $NBr$ , образуя желтые комплексы  $OMoBr(ДТК)_2$  [1325].

При взаимодействии дитиокарбаматов  $Cu(II)$ ,  $Fe(III)$  и  $Ni(II)$  с перхлоратами меди или железа образуются диамагнитные катионные комплексы  $Cu^{III}(ДТК)_2X$ ,  $Fe^{IV}(ДТК)_3X$  и  $Ni^{IV}(ДТК)_3X$ , где  $X$  — некоординированные анионы перхлората или тетрахлорферрата. Величины химических сдвигов в спектрах ПМР свидетельствуют о том, что дитиокарбаматные лиганды не окисляются. Валентные колебания  $M-S$  лежат в области  $385-370\text{ см}^{-1}$ , а полуторной  $C=N$  — при  $1570-1525\text{ см}^{-1}$ . Электронные спектры этих соединений в растворах хлороформа содержат интенсивные полосы переноса зарядов при  $625-250\text{ нм}$  [938].

б) Реакции, в которых лиганды окисляются до тиурамдисульфидов. Взаимодействие галогенов с дитиокарбаматами  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Hg(II)$  приводит к образованию комплексов  $MX_2(ГДС)$  [1394]. Изучение ИК-спектров и спектров ПМР комплексов и свободных тиурамдисульфидов показывает,

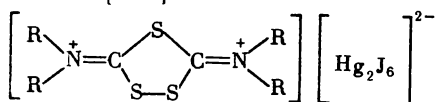
что два лиганда окисляются, образуя тиурамдисульфиды, которые далее координируются с ионами металлов (Zn, Cd, Hg) [709]. Торможение вращения вокруг связи  $S_2C-NR_2$  возникает за счет магнитно-неэквивалентных N-алкильных групп [1102, 1428].

Атомы металла в комплексах имеют тетрагональное окружение из двух атомов серы и двух галогенов [710]:



Кинетика и механизм образования комплекса дибутилдитиокарбамата цинка с иодом [707] в циклогексане изучались методом останавливающейся струи. Показано, что реакция протекает через стадию образования комплекса с переносом заряда и имеет второй порядок по концентрации исходного дитиокарбамата цинка [1123]. Комплекс с переносом заряда получается также при электрофильной атаке атомами  $J_2$  атомов серы лиганда в диэтилдитиокарбамате диметилолова (IV) [1122].

в) Реакции, в которых лиганды окисляются до двухзарядных ионов тритиолатов. Галогениды ртути (II) с тиурамдисульфидами образуют комплексы, представленные ниже [632]:



В растворах хлороформа получены комплексы двухвалентных платины, палладия и никеля [1618]. При взаимодействии дифенилдитиокарбаматов вольфрама и молибдена с галогенами образуются комплексы, в которых валентность металлов и строение лигандов, по-видимому, не меняются [1328]. Мономерные комплексы  $BgM(DTK)_2$  в четыреххлористом углероде можно синтезировать реакцией дитиокарбаматов Sb(III), As(III) и Bi(III) с бромом [1237]. Тетратиураммоносульфиды в этаноле легко превращаются в анионы дитиокарбаматов и с ионами переходных элементов дают соответствующие соединения [1347].

**4. Реакции без изменения валентности.** Тиурамдисульфиды в органических растворителях взаимодействуют с водными растворами ионов металлов без изменения валентности последних, образуя внутрикомплексные дитиокарбаматы (связь S—S в тиурамдисульфиде расщепляется) или продукты присоединения. В уксуснокислой среде при нагревании тетраэтилтиурамдисульфид в этаноле при pH 5—7 [335, 650, 730, 1284, 1285, 1601] с ионами Cu(II) дает диэтилдитиокарбамат меди(II) [1, 213, 214]. Тетраметилтиурамдисульфид [818] и дипиразолинтиурамдисульфид [80] в хлороформе хорошо экстрагируют ионы Cu(II). Комплексы Cu(II) в органической фазе поглощают свет при тех же длинах волн, что и дитиокарбаматы [73, 74, 129, 1321]. Ионы Cu(II) в комплексах с дитиокарбаматами в растворах бензола, толуола и хлороформа обмениваются

с ионами Ag(I) и Hg(II), находящимися в водной фазе [155, 178—180, 1280, 1283].

В водно-этанольных растворах тетраэтилтиурамдисульфид взаимодействует с ионами Ag(I), образуя соответствующий дитиокарбамат [1184]. Диморфолинтиурамдисульфид в этаноле, диоксане и других растворителях с ионами Cu(II) в 3—8 М HCl дает соединение, в котором отношение медь:реагент=6:4 [1310]. В среде HCl тетраэтилтиурамдисульфид с Te(IV) образует желтый комплекс, растворимый в хлороформе и четыреххлористом углероде [493]; с хлоридом железа(III) образуется FeCl(ДТК)<sub>2</sub> [1617].

Соединения, образующиеся при взаимодействии этанольного раствора тетраэтилтиурамдисульфида в 0,5—6 М HCl с ионами Te(IV), Fe(III), Ni(II), Bi(III) и Cu(II), экстрагируются хлороформом. В 3 М HCl коэффициенты распределения соответственно равны  $5,1 \cdot 10^2$ ;  $1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,1 \cdot 10^{-2}$  и  $\sim 10$  [240].

Ионы Re(IV) и Re(V) экстрагируются из 6—12 М HCl дипиразолинтиурамдисульфидами в хлороформе [111]. Тетраэтилтиурамдисульфид в ацетоне, взаимодействуя с ионами Re(VII), в присутствии SnCl<sub>2</sub> образует соединение с максимумом поглощения при 355—360 нм ( $\epsilon = 7,8 \cdot 10^3$ ) [303].

В смесях растворителей галогенидные соли Zn, Cd, Hg, Ni, Cu образуют продукты с одной молекулой тиурамдисульфида. Отношение металл : тиурамдисульфид в случае Sb(III) и Bi(III) равно 2:3. Продукты распадаются при контакте с водой, образуя устойчивые дитиокарбаматы соответствующих металлов [1394]. В щелочной среде [Pt(ТДС)Cl<sub>2</sub>] и [Pt(ТДС)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] превращаются в дитиокарбаматы платины(II) [26]. Растворы безводного CrCl<sub>2</sub> в абсолютном этаноле взаимодействуют с тетраалкилтиурамдисульфидами в хлороформе или ацетоне, образуя соединения [Cr(ТДС)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl [777]. Продукты аналогичного состава получают с CoCl<sub>2</sub> в абсолютном этаноле [776].

В смеси хлороформа и этанола (1:1) выделены комплексы HgJ(ТДС) и HgJ<sub>2</sub>(ТДС) [754]. При взаимодействии метилртутьхлорида с тетраэтилтиурамдисульфидом в хлороформе или этаноле выделяются два соединения: Hg(ДТК)<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>Hg(ДТК) [755].

## ПОЛИДИТИОКАРБАМАТНЫЕ ХЕЛАТНЫЕ СМОЛЫ

В последнее время большое внимание привлекают работы, в которых положено начало исследованиям свойств хелатных сорбентов, содержащих дитиокарбаматные группы.

Полидитиокарбаматная смола на основе полиэтиленimina количественно сорбирует в статических условиях *p*- и *d*-элементы. Емкость смолы по отношению к ионам металлов уменьшается в ряду Ag(I) > Hg(II) > Cu(II) > Sb(III) > Pb(II) > Cd(II) > Ni(II) > Zn(II) > Co(II). Высокая емкость сорбции смолы по отношению к серебру объясняется отсутствием стерических затруднений при образовании хелатов однозарядных элементов с молярными отноше-

ниями 1:1. Однако наличие стерических факторов, вызванных полимерной структурой матрицы, ограничивает образование комплексов состава 1:2 и 1:3. Найденная экспериментально емкость смолы при сорбции  $Sb(III)$  значительно ниже расчетной (опыты проводились при pH 4,5 и 9,7). Равновесие сорбции в статических условиях устанавливается за 24 часа. Показано, что в динамических условиях при использовании колонок сорбция  $Ni$ ,  $Co$  и  $Zn$  возрастает [824]. Щелочные и щелочноземельные элементы не сорбируются полидителиокарбаматными смолами на основе полиэтиленimina [1717, 1752].

Изучение комплексообразующих свойств полидителиокарбаматной смолы на основе поперечно сшитого полиэтиленimina и полиметилленполифенилизотиоцианата показало, что на этих смолах сорбируются >50 ионов металлов, в том числе  $Fe(III)$ ,  $Cr(VI)$ ,  $V(IV, V)$ ,  $Ti(IV)$ ,  $Mo(VI)$ ,  $W(VI)$ ,  $Th(IV)$ , 14 редкоземельных элементов и  $Os$ . Отмечается, что в динамических условиях при использовании колонок время сорбции уменьшается. При этом оптимальное значение pH для извлечения металлов остается таким же, как и в статических условиях. Элементы в высших окисленных состояниях  $V(V)$ ,  $Ce(IV)$  сорбируются лучше, чем  $V(IV)$ ,  $Ce(III)$ . Более того,  $Fe(III)$  и  $Cr(VI)$  образуют комплексы со смолой, в то время как  $Fe(II)$  и  $Cr(III)$  не реагируют совсем [1815]. В этом значительное различие свойств мономерных дителиокарбаматов и полидителиокарбаматных смол [1816].

Тозицеллюлоза при взаимодействии с анилином, бензиламином, *n*-бутиламином и пиперазином дает четыре различных аминокеллюлозы, которые после обработки сероуглеродом образуют соответствующие дителиокарбаматцеллюлозы. Равновесие сорбции в статических условиях устанавливается за 30 мин. Для всех четырех смол сорбция  $Ag(I)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$  и  $Pb(II)$  максимальна в нейтральной области. В кислой среде (pH 2—4) максимум сорбции наблюдается для  $Cr(VI)$ ,  $As(V)$ ,  $Sb(V)$ ,  $Se(IV)$ ,  $Te(IV)$ . Ионы  $Hg(II)$  сорбируются как в кислой, так и щелочной средах. Одна из этих четырех смол применяется для концентрирования ионов  $Hg(II)$  [1812, 1869]. Пиперазиндителиокарбаматцеллюлоза содержит большее по сравнению с другими смолами этого класса число дителиокарбаматных групп и обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к  $Ag(I)$ ,  $Cr(VI)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Pb(II)$  и  $Se(IV)$  (от 9,5 до 370 мг элемента на 1 г смолы).

При взаимодействии с 0,1—2 М HCl в течение часа полидителиокарбаматные смолы частично разрушаются [1770]. Ионы  $Hg(II)$  хорошо сорбируются также 5-(2-N-дителиокарбоксаминэтил)карбамоилцеллюлозой [1759].

Тяжелые металлы хорошо сорбируются на силикатах с привитыми дителиокарбаматными группами. Материалы такого вида подвергаются гидролизу в концентрированных кислотах и щелочах. Исследуемые растворы при контакте с такими смолами при pH 2—5 мутнеют за 15 мин. Это обстоятельство ограничивает возможности практического применения силикатов с привитыми дителиокарбаматными группами [1762, 1796].

Иммобилизованная дитиокарбаматами фильтровальная бумага сорбирует при pH 5,3 Fe(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II) [1750], при pH 6,8 — Hg(II), U(VI), W(VI) и другие ионы *p*- и *d*-элементов [1720]. Поскольку перечисленные выше хелатные смолы применяются сравнительно недавно, работы, посвященные механизму сорбции и строению образующихся комплексов, отсутствуют.

## РЕАКЦИИ ОБМЕНА

Обменные реакции с участием дитиокарбаматов служат основой многих методов определения элементов, концентрирования и очистки веществ [423]. Исследование обменных равновесий, в свою очередь, открывает перспективный путь для определения различного рода констант ( $K_{ex}$ ,  $\beta_m$  и др.), получить которые другими способами часто невозможно [194, 205].

Применение обменных реакций в анализе позволяет повысить избирательность реагентов, так как в реакции обмена в заданных условиях вступают не все элементы и лиганды, а лишь некоторые из них [70].

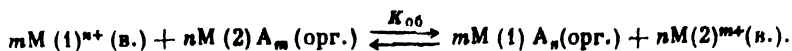
Первоначально исследовались реакции обмена между ионами в растворах и в твердой фазе (осадки диалкилдитиокарбаматов металлов) [762, 1221]. В дальнейшем на основе реакций обмена были разработаны титриметрические [1485], экстракционно-фотометрические [1483, 1484, 1591] и экстракционно-радиометрические методы определения элементов [70]. Реакции обмена протекают не только в гетерогенных, но и в гомогенных системах.

## Гетерогенные системы

Реакции обмена в гетерогенных системах раствор—осадок детально не изучались. Последовательность обмена в общем случае зависит от положения элементов в ряду растворимости [957, 1221, 1612, 1613].

Предметом большинства исследований были реакции обмена в гетерогенных системах раствор дитиокарбамата металла в несмешиваемом с водой органическом растворителе—водный раствор соли другого металла. Такого рода обменные экстракционные реакции рассматривались в ряде работ [329, 422, 423, 664, 674, 845, 847, 1523, 1713, 1714, 1719, 1804, 1844, 1867, 1868, 1873].

В общем случае обменные реакции при экстракции возможны, если комплексы металлов  $M(1)A_n(I)$  и  $M(2)A_n(II)$  ( $A$  — дитиокарбаматный лиганд) различаются константами устойчивости ( $\beta$ ) и константами распределения ( $K_D$ ). Когда  $(\beta_1 K_{D1})^m \gg (\beta_{II} K_{DII})^n$  и в системе отсутствует свободный реагент, ионы элемента  $M(1)$ , присутствующие в водном растворе, замещают ионы элемента  $M(2)$ , входящие в состав дитиокарбаматного комплекса  $nM(2)A_n$ , находящегося в органической фазе. Таким образом, ионы  $M(1)^{n+}$  переходят в органическую фазу, а ионы  $M(2)^{m+}$  переходят в водную фазу согласно схеме:



Если система обратима и установилось равновесие, константа реакции обмена при экстракции равна:

$$K_{об} = \frac{[M(1)A_n]_{орг.}^m [M(2)^{m+}]_в.^n}{[M(1)^{n+}]_в.^m [M(2)A_m]_{орг.}^n}$$

Здесь  $m$  и  $n$  — стехиометрические коэффициенты реакции (коэффициенты активности не учитываются). Теоретически рассчитанные и найденные экспериментально величины  $K_{об}$  диэтилдитиокарбаматов и гексаметилендитиокарбаматов металлов приводятся в работах [98, 281, 1523]. Константу обмена (т. е. константу равновесия обменной реакции) можно выразить через константы устойчивости и распределения соответствующих комплексов:

$$K_{об} = \beta_I^m K_{D_I}^m / \beta_{II}^n K_{D_{II}}^n.$$

Если ионы металлов имеют равные заряды и в органической фазе преобладают комплексы  $M_n A_m$ , то константа обмена численно равна фактору разделения элементов  $K_{об} = S_{I-II} = D_I / D_{II}$  ( $D_I$  и  $D_{II}$  — коэффициенты распределения соответствующих комплексов I и II) [232, 235]. Путем простейших математических преобразований показано, что полнота обмена зависит от соотношения констант экстракции индивидуальных комплексов  $K = K_{ex}^m / K_{ex}^n$ .

Таким образом, константами экстракции можно пользоваться для оценки возможности применения той или иной обменной реакции [423]. Зависимость констант обмена от констант экстракции позволила рассчитать  $K_{ex}^m$  при известной величине  $K_{ex}^n$  (или наоборот) в ряде сложных случаев [102, 149, 723, 724]. Константы обмена определяют экспериментально. Приведенные выше уравнения справедливы, если найдено пороговое значение рН, начиная с которого систему можно считать обменной.

Пороговое значение рН находят экспериментально [70, 846] или рассчитывают по формуле:

$$pH = \frac{1}{n} \lg \frac{R_A c_A}{n} - \frac{1}{n} \lg \left( c_M - \frac{V_{орг} R_A c_A}{V_n} \right) - \frac{1}{n} \lg K_{II} - \lg (1 - R_A) c_A,$$

где  $R_A$  — доля реагента, связанная в комплексе с  $M(2)$ , которая принимается равной 0,99 или 0,999, а  $K_{II}$  — константа экстракции комплекса  $M(2)A_m$ . Если  $nc_M = c_A$ , то для расчета по этой формуле необходимо принять, что в системе есть небольшой избыток ионов  $M(2)$ , например,  $nc_M = 1,1c_A$  [422]. Для экстракционных обменных систем многочисленных дитиокарбаматов чаще всего величины  $\beta_n K_n$  и  $K_{ex}$  неизвестны, и не ясно, устанавливается ли равновесие



за время, необходимое для анализа, поэтому способность вступать в реакции обмена оценивается на основе опытных данных, полученных в сравнимых экспериментальных условиях.

Чтобы определить место элемента в обменном ряду, раствор комплекса  $M(2)A_n$  в органическом несмешивающемся с водой растворителе встряхивают поочередно с равным объемом водного раствора изучаемого элемента  $M(1)$ , концентрация которого составляет 0,01 от концентрации  $M(2)A_n$  при оптимальном значении pH, установленном опытным путем или рассчитанном по формуле, приведенной выше. Контроль количества обменивающихся ионов проводят спектрофотометрическим методом по окраске соответствующего комплекса; когда образуются неокрашенные комплексы, прибегают к другим методам, в частности спектральному [677], атомно-абсорбционному [12, 97], или используют радиоактивные изотопы [723]. Если найденный коэффициент распределения элемента  $M(1)$  больше 10, то полагают, что  $M(1)$  стоит в ряду обмена перед  $M(2)$ , а если меньше 0,1, то  $M(1)$  стоит после  $M(2)$ . В эмпирически найденных рядах обмена (вытеснения) стоящий слева элемент вытесняет последующий из его соединений в органических растворителях.

Ряд обмена Бодэ и Туше для диэтилдитиокарбаматов при pH 11 и 8,5 (растворитель —  $CCl_4$ ) выглядит следующим образом: Hg(II), Ag(I), Cu(II), Ni(II), Bi(III), Pb(II), Co(II), Tl(I), Zn(II), In(III), Sb(III), Fe(III), Te(IV) [677]; Ряд Викболда при pH 9 и 12 (растворитель —  $CHCl_3$  в присутствии тартрата) — Hg(II), Ag(I), Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Bi(III), Cd(II), Sb(III), Zn(II), Fe(III) [1612]; ряд Эккерта при pH 5—6 (растворитель —  $CHCl_3$ ) — Hg(II), Ag(I), Cu(II), Ni(II), Bi(III), Pb(II), Cd(II), Fe(III), Zn(II), As(III) [847]; ряд Виттенбаха и Байо в 0,1 N  $H_2SO_4$  (растворитель —  $CHCl_3$ ) — Hg(II), Ag(I), Cu(II), Ni(II), Bi(III), Sb(III), Te(IV), Mo(VI), Se(IV), In(III), As(III), Cd(II), Zn(II), Co(II), Fe(III), Tl(I). Ряд обмена, полученный на основании величин  $(1/n) \lg K_{ex}$ , совпадает, как и следовало ожидать, с приведенными выше [1523]. Эккерт [845] для того, чтобы было удобно пользоваться обменными рядами, представил результаты обмена в виде таблиц для пар элементов, хорошо и плохо обменивающихся в условиях опыта.

При использовании в качестве реагентов координационно-насыщенных незаряженных комплексов дитиокарбаматов  $M(2)A_n$  удобно пользоваться данными субстехиометрической экстракции (рис. 20) [1637]. По оси абсцисс располагают ряд диэтилдитиокарбаматов металлов (в последовательности обмена), применяемых в качестве реагентов ( $1,7 \cdot 10^{-3}$  M растворы в  $CHCl_3$ ; цитратный буферный раствор; pH 5), а по оси ординат — экстрагируемые элементы. Вероятность обменной экстракции оценивается значком на пересечении прямых, связывающих интересующую нас пару элемент — реагент. Если точка пересечения прямых лежит ниже диагонали, обменная экстракция не наблюдается в течение длительного времени. Точки, лежащие выше диагонали, соответствуют более быстрой или полной экстракции, за исключением некоторых комплексов Co и Fe. Следует отметить, что

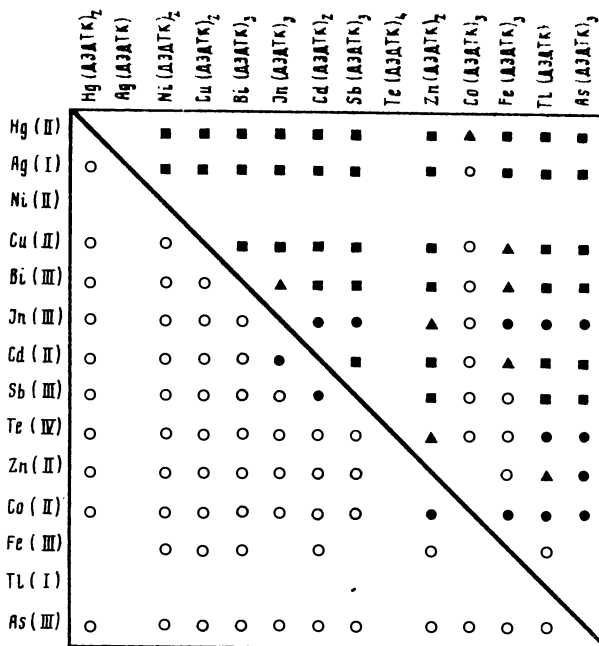


Рис. 20. Обменная экстракция диэтилдитиокарбаматов металлов ( $\text{CHCl}_3$ , цитратный буферный раствор, pH 5)

Время, необходимое для полной экстракции, мин.: ■ — 2; ● — 15; ▲ — 60; ○ — экстракция не наблюдается в течение первых 15 минут

ряды обмена, полученные в одинаковых условиях, практически идентичны для диэтил- [1523], гексаметилен- [98], дибензил- [1649] и пиразолиндитиокарбаматов [70].

Положение элементов в эмпирически найденных рядах обмена может изменяться при изменении условий опыта (рН, состав водной фазы, время достижения равновесия). Скорость обменных экстракционных реакций зависит от соотношения концентраций металлов и их комплексов, констант экстракции  $K_{ex}$  и соответствующих величин  $(1/n)K_{ex}$ . Поэтому скорость обмена пропорциональна во многих случаях удаленности членов ряда обмена друг от друга. Чем ближе стоят в ряду обмена металлы, тем меньше скорость. Очень медленно вступают в реакцию обмена кинетически инертные комплексы [1637]. При обмене многовалентных ионов [например  $\text{In(III)}$ ] скорость обменной экстракции зависит от многих факторов [1868].

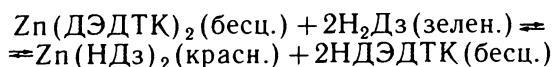
### Гомогенные системы

Наряду с реакциями обмена ионами, осуществляющимися в гетерогенных системах, в последние годы стали изучаться реакции обмена лигандами, протекающие в гомогенных системах в среде органических растворителей. Обмен обычно проводят в неполярных растворителях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), чтобы избежать осложняющего обмен-

ную реакцию явления сольватации. В большинстве случаев равновесие в реакциях обмена лигандами в среде органических растворителей достигается очень быстро — от нескольких секунд до 3—4 мин. Изучение реакций обмена лигандами в среде органических растворителей является новой областью исследований [99—101]. Наиболее подробно изучены реакции обмена между внутрикомплексными соединениями, например между дитизонатами и диэтилдитиокарбаматами [1479], дитизонатами и пиразолилдитиокарбаматами [86, 102], дитизонатами и оксихинолинами [1522].

Если обменная реакция в среде органического растворителя сопровождается изменением окраски раствора, то она изучается фотометрическим методом с целью установления направления обмена, определения состава образующихся соединений, нахождения разнообразных констант и разработки фотометрических методов определения тех или иных элементов. Для этого известные количества соединений перемешивают и затем определяют равновесные концентрации измерением оптической плотности растворов при оптимальной для каждого соединения длине волны, или по методу смешанной окраски при длинах волн, соответствующих преимущественному поглощению каждого из соединений [1448, 1528].

Если ионы металла экстрагировать в виде внутрикомплексного соединения с каким-либо органическим реагентом растворителем, не смешивающимся с водой, а затем добавить в органическую фазу, отделенную от водной, другой органический реагент, растворенный в том же растворителе, то может произойти обмен. Так, реакция обмена между диэтилдитиокарбаматом цинка и дитизоном



в общем виде записывается следующим образом:



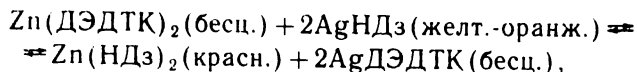
Выражение для константы обмена имеет вид:

$$K_{\text{MA}_n\text{-HB}}^{\text{об}} = \frac{[\text{MB}_n][\text{HA}]^n}{[\text{MA}_n][\text{HB}]^n} = \frac{K_{\text{MB}_n}^{\text{эк}}}{K_{\text{MA}_n}^{\text{эк}}}.$$

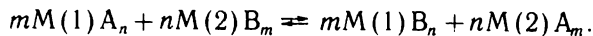
Следовательно, константа обмена реакции, происходящей в органическом растворителе между внутрикомплексным соединением и соответствующим органическим реагентом, равна отношению констант экстракции образующегося в результате обмена и исходного внутрикомплексного соединений. Это отношение позволяет определить условие полного превращения одного соединения в другое. Если считать превращение  $\text{MA}_n$  в  $\text{MB}_n$  полным при  $[\text{MB}_n]/[\text{MA}_n] > 100$  в момент равновесия, то можно рассчитать, какова должна быть константа экстракции или константа обмена для того, чтобы такое превращение при заданном избытке органического реагента было возможно, или какой должен быть взят избыток реагента

при данной константе обмена. Например, при применении 10-кратного количества реагента НВ, если  $n = 1, 2, 3, 4$ ;  $K_{об}$  должна быть соответственно  $\geq 10; 1; 0,1; 0,01$ .

Если обмен лигандами протекает между двумя внутрикмплексными соединениями, такими как диэтилдитиокарбамат цинка и дитизонат серебра:



то реакцию обмена в общем виде можно записать следующим образом:



Выражение для константы обмена выглядит следующим образом:

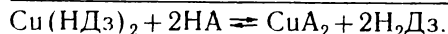
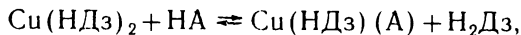
$$\begin{aligned} K_{M(1)A_n-M(2)B_m}^{об} &= \frac{[M(1)B_n]^m [M(2)A_m]^n}{[M(1)A_n]^m [M(2)B_m]^n} = \frac{K_{M(1)A_n-НВ}^{об}}{K_{M(2)A_m-НВ}^{об}} = \\ &= \frac{K_{M(1)B_n}^{ex} K_{M(2)A_m}^{ex}}{K_{M(1)A_n}^{ex} K_{M(2)B_m}^{ex}}. \end{aligned}$$

Из этих соотношений следует, что для количественного превращения  $M(1)A_n$  в  $M(1)B_n$  при  $[M(1)B_n] / [M(1)A_n] \geq 100$  необходимо, чтобы

$$\frac{K_{M(1)A_n-НВ}^{об}}{(K_{M(2)A_m-НВ}^{об})^{n/m}} \left( \frac{[M(2)B_m]}{[M(2)A_m]} \right)^{n/m} \geq 100.$$

Анализ последнего соотношения показывает, что более выгодно в качестве реагентов применять внутрикмплексные соединения одновалентных металлов.

Для внутрикмплексных соединений многовалентных элементов характерно ступенчатое протекание реакций обмена через стадии образования разнолигандных соединений, как было показано в случае пиразолиндитиокарбамата меди(II) и ацетилацетона в хлороформе [142а], диэтилдитиокарбамата мышьяка(III) и дитизоната серебра(I) [1479], дитизонатов и дитиокарбаматов меди(II) [1528]. При исследовании реакции обмена между дитизонатом меди(II) и арилзамещенными пиразолиндитиокарбаматами (НА) отмечены следующие стадии:



Для каждой из стадий найдены константы равновесия обменных реакций. Образующиеся разнолигандные соединения обычно имеют устойчивую окраску, отличную от окраски монолигандных соединений [86].

Таким путем можно повысить избирательность и чувствительность определения элементов. Открывается также возможность фотометрического определения элементов, экстрагирующихся в виде неокрашенных соединений, так как в органических растворителях они легко превращаются в окрашенные.

Приведенные выше уравнения позволяют также предсказать направление реакций обмена. Так, определив экспериментально константы обмена, по известным величинам констант экстракции одних соединений можно рассчитать неизвестные константы экстракции других, интересующих нас, соединений, а также константы распределения и устойчивости [1528].

Высокие скорости изотопного обмена центрального атома металла в дитиокарбаматах  $MA_n$  с таким же атомом в простом координационном (галогенидном или роданидном) комплексе  $MX_n$  в среде органического растворителя используют для разработки еще более чувствительных и избирательных, чем описанные выше, радиоаналитических методов определения элементов [1525].

При использовании реакций изотопного обмена в гомогенных системах для анализа необходимым условием является возможность разделения комплексов после завершения обмена. Такие условия подбирают, учитывая, что экстракцию внутрикомплексного соединения  $MA_n$  необходимо проводить при  $pH \gg pK_{DHA} + \lg K_{DHA}$  (чтобы не было избытка реагента в органической фазе), а реэкстракцию комплекса  $MX_n$  — при  $pH > 8 - (1/n)K_{MA_n}$  (или несколько более кислых растворах). В таком случае  $MX_n$  переходит в водную фазу, а в органической фазе остается не менее 99%  $MA_n$ . Если в гомогенной системе установилось равновесие изотопного обмена, удельные активности  $a_1$  и  $a_2$  в обоих комплексах связаны отношением  $a_1/x = a_2/y$ , где  $x$  и  $y$  — количество металла в комплексах  $MA_n$  и  $MX_n$  соответственно. Количество определяемого элемента рассчитывают по активностям  $a_1$  и  $a_2$  после разделения комплексов, если его количество в одном из комплексов известно [1165, 1526, 1669].

В заключение следует сказать, что обменные реакции лежат также в основе метода вытеснительной экстракционной хроматографии [426]. В этом случае ряды обмена, упомянутые выше, используются для выбора оптимальных условий разделения. Последовательное вытеснение элементов с малыми величинами  $K_{ex}$  из их комплексов, находящихся в неподвижной фазе на колонке, субстехиометрическими количествами элементов с более высокими  $K_{ex}$ , находящимися в водном растворе, позволяет добиться экспрессного и высокоселективного разделения целого ряда элементов [569, 589]. Закономерности обменно-экстракционных реакций необходимо учитывать при хроматографическом разделении элементов на окиси алюминия [220, 385 - 389, 592, 625], кремнеземе [1511], силикагеле [1361], целитах [357], ионно-обменных смолах [437, 824], в методах тонкослойной [595, 1155, 1162, 1311, 1410, 1415, 1489] и бумажной хроматографии [10, 48, 261, 389, 532, 859, 1078, 1207, 1271, 1573, 1661], при использовании фильтровальной бумаги, импрегнированной диэтилдитиокарбаматами кадмия или цинка [296].

## ПРИМЕНЕНИЕ ДИТИОКАРБАМАТОВ ДЛЯ АНАЛИЗА

### МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ

Дитиокарбаматы давно с успехом применяются для обнаружения *p*- и *d*-элементов, имеющих сродство к сере [1127, 1257]. В последнее время методы качественного обнаружения в какой-то мере потеряли свое значение в связи с развитием инструментальных методов анализа. Однако отдельные методики могут представлять интерес и в настоящее время.

Диэтилдитиокарбамат натрия применяется для обнаружения меди в алюминии [1229] и в щелочных цианидах [871] капельным методом (обнаруживаемый минимум — 0,35 мкг Си, предельное разбавление — 1 : 143 000). Разработаны различные варианты визуального определения меди в сталях, металлическом никеле, кадмии, марганцевых рудах [380] и других объектах [1229].

Тетраметилтиурамдисульфид используют для обнаружения меди в биологических объектах [215]. Обнаружению меди в этом случае не мешают все остальные катионы. Чувствительность —  $1 \cdot 10^{-5}$  г Си в 1 мл. Присутствие азотной кислоты нежелательно, так как она разрушает соединение меди с тиурамдисульфидом.

Тетраэтилтиурамдисульфид в этанольном растворе взаимодействует с солями меди в слабокислых растворах с образованием интенсивно окрашенного соединения темно-коричневого цвета [1281—1284]. Обнаружению меди мешают ионы Hg, Ag, Bi, Mo, Pb, Zn, Te и Se. Чувствительность обнаружения меди на капельной пластинке (*pD*) равна 5,70; в микропробирке — 5,0; при экстракции эфиром — 7,18; на фильтровальной бумаге — 6,48 [335]. Соли меди (I), растворенные в воде, мгновенно взаимодействуют со многими тиурамдисульфидами, растворенными в органических растворителях; при этом органическая фаза окрашивается в желтый или коричневый цвет. Таким образом можно качественно обнаружить медь (II), если ее предварительно восстановить аскорбиновой кислотой или солянокислым гидроксиламином [330].

Представляют интерес и другие возможности качественного обнаружения некоторых элементов (например серебра) [582]. Если на дитиокарбамат серебра в органической фазе подействовать избытком соответствующего тиурамдисульфида, то появляется голубая окраска раствора [1588].

Ионы  $MoO_4^{2-}$  можно обнаружить по красному окрашиванию, возникающему при pH 1—3 после добавления диэтилдитиокарбамата натрия [1362]. Ионы Fe(III), Cu(II) и  $PO_4^{3-}$  не мешают обнаружению  $MoO_4^{2-}$  [177]. Этилен-бис-дитиокарбамовая кислота применяется для обнаружения Mo в вольфраматах и ванадатах [297].

**Обнаружение марганца в сталях.** В фильтрат после удаления железа в виде гидроксида добавляют несколько капель гидразина, 0,5 мл 0,5 М раствора диэтилдитиокарбамата натрия и нагревают почти до кипения. Осадок дитиокарбаматов Со, Ni и Си удаляют фильтрованием. Присутствие марганца определяют по красно-фиолетовой окраске, появляющейся после энергичного перемешивания теплого фильтрата [936].

Предложена схема качественного анализа смеси 20 наиболее распространенных катионов методом кольцевой бани с использованием в качестве групповых реагентов оксихинолина и диэтилдитиокарбамата натрия [749].

**Разделение U, Th, Bi и Pb методом кольцевой бани [931].** На диск из бумаги «Ватман № 1» наносят 1,5 мл анализируемого раствора. Последовательно меняя бумажные диски, вымывают уран бутанолом, свинец — 20%-ным этилендиамингидратом. После высушивания бумажный диск смачивают каплей 1%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и вымывают висмут этилацетатом, а торий — 0,5 N HNO<sub>3</sub>.

Применение реагентной бумаги, в которой в качестве импрегнирующего агента используется дитиокарбамат какого-либо металла, приводит к повышению чувствительности капельного обнаружения меди и других элементов [762].

**Приготовление импрегнированной бумаги.** Пропитывают листы фильтровальной бумаги 1%-ным водным раствором диэтилдитиокарбамата натрия [261] или гидразиндитиокарбамата гидразония [258] или дитиокарбамидата аммония [296], а затем 1%-ным раствором нитрата цинка или кадмия. Бумагу промывают дистиллированной водой, высушивают на воздухе и сохраняют в темной посуде.

Удобно использовать импрегнированную бумагу, полученную на основе фотографической.

Фотобумагу при красном свете погружают на две минуты в дистиллированную воду, а затем в 1%-ный водный раствор диэтилдитиокарбамата натрия. Чтобы обесцветить бумагу, ее погружают на несколько минут в 1%-ный раствор азотнокислого серебра и затем промывают водой [193].

Для получения бумаги, импрегнированной тиурамдисульфидами, бумагу для хроматографического анализа № 2 погружают на две минуты в 5%-ный хлороформный раствор тетраэтилтиурамдисульфида и высушивают на воздухе [195].

Обменные реакции на бумаге, импрегнированной дитиокарбаматами, применяют для обнаружения Си [258], Мо [296] (обнаруживаемый минимум — 0,13 мкг, предельное разбавление — 1:10000) и разделения тяжелых металлов при определении дистанции выстрела из нарезного оружия по наслоениям их следов вокруг входного отверстия [193, 195].

Разработана схема для разделения и идентификации 35 катионов различных аналитических групп в качественном анализе, основанная на методах кольцевой бани и экстракции [1610], и схема систематического качественного анализа с применением только экстракции. В качестве групповых реагентов используются этилацетон, дитиозон, оксихинолин и диэтилдитиокарбамат натрия [742].

Дитиокарбаматы применяются чаще всего для группового концентрирования элементов, образующих негидролизующиеся водой сульфиды, перед их определением спектральным, атомно-абсорбционным, рентгено-флюоресцентным и другими методами. Методы избирательного концентрирования немногочисленны.

Для увеличения количества элементов, одновременно выделяемых из пробы, концентрирование проводят при различных рН и с использованием дитиокарбаматов в смеси с реагентами, содержащими другие функционально-аналитические группы (купферон, 8-окси-хинолин, дитизон и др.). В методах концентрирования с применением дитиокарбаматов используется, главным образом, экстракция и, в меньшей мере, осаждение и соосаждение следов элементов. Во всех случаях концентрирование сопровождается очисткой исследуемых растворов от следов элементов. Это обстоятельство послужило основой для разработки лабораторных и технологических методов очистки ряда веществ.

**Осаждение.** Дитиокарбаматы металлов осаждают при концентрировании в тех случаях, когда последующий метод определения обладает малой чувствительностью, а исходные концентрации элементов в растворах достаточно высокие.

Для концентрирования 0,01—10 мг/л Hg, Cu, Zn, Fe из насыщенных растворов NaCl к 250 мл исходного раствора добавляют 20 мл свежеприготовленного 1%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Осадок выдерживают 10 мин., а затем отделяют фильтрованием через мембранный фильтр (0,6 мкм) [1027]. Аналогично поступают при концентрировании Mn и Fe из растворов титана [1648]. Фильтрование на мембранных фильтрах применяют при концентрировании из высокочистого алюминия примесей элементов в виде их соединений с пирролидиндитиокарбаматом аммония [1721]. Для группового концентрирования тяжелых металлов в сточных водах используют в качестве осадителя при рН 6,2—6,8 диэтилдитиокарбамат натрия [1027].

**Соосаждение.** Для концентрирования следов тяжелых металлов используют их соосаждение с хелатными соединениями. Так, например, при концентрировании Mn, Ni, Cu, In, Pd, Sn, Fe и Pb в раствор вводят кобальт, который осаждают диэтилдитиокарбаматом натрия. При этом определяемые ионы тоже увлекаются в осадок. При концентрировании Cd в раствор вводят медь [1048]. Соосаждение пирролидиндитиокарбамата кобальта проводят микрокристаллическим нафталином [1837]. Пирролидиндитиокарбамат кобальта(III) используется как коллектор для концентрирования соосаждением Pb(II), Cr(III, VI) и Fe(II, III) при их общем содержании 1,0 мкг/л в питьевых водах [1159]. Для концентрирования примесей Cu, Ag, In, Bi, Ga и Sn из растворов солей кадмия высокой чистоты в качестве осадителя при рН 4—5 применяют диэтилдитиокарбамат натрия, а коллектором служит образующийся осадок диэтилдитиокарбамата кадмия [207]. Установлено, что при концентрировании Ag, In и Tl



диэтилдитиокарбаматом меди при pH 1—5, время для полного увлечения в осадок с коллектором Tl и In не превышает времени формирования осадка коллектора — 20 мин. Для количественного соосаждения Ag требуется не менее двух часов [225].

Активированный уголь используется как коллектор при концентрировании Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Pb, Tl, Zn в виде диэтилдитиокарбаматов из растворов солей щелочных и щелочноземельных элементов при pH≈8 [1057]. Диэтилдитиокарбамат натрия и комплекс  $UO_2(ДЭДТК)_2$  из водных растворов при pH~6 адсорбируются на активированном угле очень хорошо (1320 мг/г угля). Десорбцию урана проводят 10%-ной  $H_2SO_4$  [340]. При pH 1—2 соединения диэтил- и пирролидиндитиокарбаматов с ураном практически не сорбируются на угле, в то время как диэтил- и пирролидиндитиокарбаты кадмия сохраняют способность к адсорбции. Таким путем можно проводить очистку урана от кадмия [341]. Примеси Sn, Pb, Cd и Bi ( $10^{-5}\%$ ) из растворов хлоридов натрия и калия концентрируют в виде диэтилдитиокарбаматов, используя в качестве коллектора активированный уголь. Концентрирование примесей Co, Cu, Sn, Sb, Pb, Ag из растворов винной кислоты проводят, применяя сероводород и диэтилдитиокарбамат натрия в качестве осадителей, а активированный уголь в качестве коллектора [367].

Смешанный коллектор, состоящий из графитового порошка, диэтилдитиокарбамата и сульфида кадмия, применяют при концентрировании примесей многих тяжелых металлов для определения чистоты диэтилдитиокарбамата натрия [320], и при концентрировании ряда тяжелых металлов из иодноватокислого лития [321]. Смешанный сульфидно-графитовый коллектор применяют при концентрировании примесей Ni, Cr, Co, Ti, Mn и Fe из растворов аммонийного карналита [396]. Предварительное концентрирование примесей Fe, Cr, Sn, Cu, Pb, Sb и Ni в иодидах щелочных металлов осуществляют на сульфидно-угольном коллекторе в виде малорастворимых сульфидов и диэтилдитиокарбаматов [370].

Для одновременного концентрирования 19 примесей металлов групп сероводорода и сульфида аммония в солях щелочных металлов и при выделении тех же примесей из растворов винной кислоты [371] используют в качестве осадителей при pH 7,5 тиаоацетамид, диэтилдитиокарбамат и смешанный коллектор, содержащий сульфид кадмия и угольный порошок спектральной чистоты [368]. Примеси Fe, Cu, Ni, Co, V и Mo в метафосфатах натрия и лития концентрируют на смешанном коллекторе, содержащем диэтилдитиокарбамат кадмия, 8-оксихинолин и графитовый порошок [107].

Для группового концентрирования примесей Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Nb, Ni, Pb, Ta, Ti, V и W при анализе редкоземельных элементов или их окислов используют флокуляцию коллоидных растворов диэтилдитиокарбаматов, тиаоксинатов или гидроксидов примесных элементов с помощью полиакриламида в присутствии графитового порошка. При pH~6 добавка полиакриламида приводит к количественному (>95%) осаждению на графитовом порошке указанных выше элементов, которые, за исключением Mn, осаждаются и в отсутствие тиаоксина [244, 245].

Существенным недостатком описанных выше методов соосаждения является мешающее влияние веществ и примесей, входящих в состав коллектора. Этих недостатков лишены методы концентрирования, в которых используют осадки малорастворимых в воде дитиокарбамовых кислот циклических аминов (гексаметилен, пирозолинон, диаминов) и тиурамдисульфидов [144, 144а, 152].

Соосаждение используется также для очистки веществ [131]. Для очистки сульфатов кадмия и цинка от примесей Fe, Ni, Cu, Mn и Co применяют 3%-ный водный раствор диэтилдитиокарбамата натрия, который вводят с избытком (200—300%, считая на сумму всех примесей катионов), при pH 5,6—5,75. Для адсорбирования образовавшихся диэтилдитиокарбаматных комплексов примесных металлов добавляют активированный уголь. В этом случае достигается эффективная очистка от меди, удовлетворительная — от кобальта, но недостаточная — от железа и никеля. Для лучшей очистки от Ni в раствор вводят дополнительно диметилглиоксим [19]. Примесь марганца окисляют персульфатом аммония и отфильтровывают [20].

Метод удаления примесей Fe, Co, Ni, Cu и Mn соосаждением их комплексов с диэтилдитиокарбаматом натрия при pH 7—7,5 активированным углем применяется для получения особо чистых хлоридов, карбонатов щелочных, щелочноземельных металлов и вольфрамата аммония [21].

Для очистки солей трехвалентного хрома при pH 2 от микропримесей Fe, Cu, Ni, Co и других тяжелых металлов применяют адсорбцию на угле их диэтилдитиокарбаматов и купферонатов. Применение пирролидиндитиокарбамата дает более полное извлечение примесей [342].

Для глубокой очистки от примесей Fe, Cu, Ni сернокислых солей цинка и кадмия, применяющихся, как электролиты, для получения высокочистых металлов из растворов, не содержащих ацетатов, используют адсорбцию на колонках при pH 3,9—4,5, заполненных смесью окиси цинка (или CdO), древесного угля и пропитанных растворами диэтилдитиокарбамата натрия и диметилглиоксима [339].

**Экстракция.** Теоретические основы экстракционного концентрирования и примеры практического использования в анализе этого метода изложены в обзорах [181, 290, 531] и монографии [235]. Поскольку экстракционно-фотометрические методы определения элементов сопровождаются одновременно и их концентрированием, в данном разделе затрагивается лишь та часть работ [235], в которой дитиокарбаматы применяются для экстракционного концентрирования, способствующего повышению чувствительности определения элементов, главным образом, в спектральных и атомно-абсорбционных методах.

Диэтилдитиокарбамат натрия применяют для концентрирования Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Bi, Te, Pb и Mn в природных водах.

Пробы воды подкисляют HCl до pH 1—2 и кипятят 15—20 мин. для перевода коллоидов в ионное состояние и частичного осаждения органических веществ, способствующих образованию стойких эмульсий при экстракции. Вводят диэтилдитиокарбамат натрия и экстрагируют образовавшиеся комплексы при pH 4,7—4,9 хлороформом 3—4 раза в течение 1 мин. [255, 410, 1700].

Концентрирование ниобия из природных вод осуществляют экстракцией его соединения с диэтилдитиокарбаматом четыреххлористым углеродом (10 мл) из пробы объемом 1 л [494]. При концентрировании Cu, Pb, Bi, Cd, Zn, Mn и Fe из растворов галогенидов щелочных металлов проводят двухкратную экстракцию 10 и 5 мл хлороформа в течение 2—3 мин. [45, 46]. При определении в чистом алюминии и его солях [548, 550, 1134], чистом цирконии [551], фосфиде галлия [353], фосфоре [280], лантаноидах [322], препаратах таллия высокой чистоты [1058] и растворах хлорида натрия [1444] примеси тяжелых металлов концентрируют, экстрагируя их комплексы с диэтилдитиокарбаматом хлороформом или четыреххлористым углеродом при pH 4—5. Для концентрирования серебра в рудах его экстрагируют диэтилдитиокарбаматом свинца в хлороформе при pH 3—4 в присутствии ЭДТА для связывания железа [430].

При экстракционном концентрировании ванадия используют этилацетат [549], меди и хрома — хлороформ [416].

Метилизобутилкетон применяют для экстракции диэтилдитиокарбаматов Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn при их концентрировании в алюминии высокой чистоты [614, 1233], водах [1043, 1172, 1335], силикатах [1501], сплавах [1256, 1355], стеклах [915] и пыли [164]. Эти же элементы в биологических материалах концентрируют экстракцией диэтиламмоний диэтилдитиокарбаматом в хлороформе [1303]. Кислотность растворов не должна быть выше 0,1 M HCl [549, 1473].

При концентрировании тяжелых металлов экстракцией их в виде диэтилдитиокарбаматов применяют и другие растворители, а именно: при pH 8—9 используют бензол [435], *n*-бутиловый спирт [333], диизобутилкетон [1499, 1500]; при pH 10 применяют смесь растворителей — хлороформ и изоамиловый спирт [65], а при pH 5 — хлороформ и ацетон [1145]. Экстракция ацетоном из насыщенных растворов солей перспективна для концентрирования тяжелых металлов при pH 4—8 [152а]. В среде 0,5—6 M HCl для экстракционного концентрирования благородных металлов в виде диэтилдитиокарбаматов применяют изоамиловый спирт [527, 528].

Групповое концентрирование еще большего числа примесей достигается при экстракции их в виде диэтилдитиокарбаматов и оксихинолинов. Использование в качестве растворителей хлороформа и четыреххлористого углерода дает одинаковые результаты [224, 254, 317, 1654]. При анализе чистых щелочных металлов примеси элементов (от 0,1 до 0,5 мкг в 20 мл исходного раствора) концентрируют экстракцией диэтилдитиокарбаматов Ga(III), V(V) и Pt(IV) при pH 2,5—3. Из растворов (при pH 5,5—6,5) почти полностью (>85%) экстрагируются и не теряются при промывании экстрактов водой ионы Cu(II), Ag(I), Au(III), Pb(II), Zn(II), Fe(III), Cd(II), Ni(II), Co(II), In(III), Tl(I, III), Bi(III), Mn(II), Se(IV), Te(IV), Sb(III). Такие элементы, как Al(III) и Mg(II), экстрагируются при pH 10 в виде 8-оксихинолинов [552]. Аналогично поступают в случае концентрирования микроэлементов в природных водах [223, 224], при анализе циркония [551], галогенидных солей щелочных металлов [292], арсенатов рубидия и цезия особой чистоты [524], бромидов

калия [626], щелочей высокой чистоты [29, 288, 289], в солях редких щелочных металлов [525].

В воде и нодистом натрия концентрирование примесей в виде диэтилдитиокарбаматов и 8-оксихинолинов проводят при pH 4,5–6,0, экстрагируя комплексы смесью хлороформа и изоамилового спирта (4 : 1) [287, 293]. Применение в качестве комплексообразователей 8-оксихинолина совместно с диэтилдитиокарбаматом натрия позволяет наряду с Bi, Cu, Co, In, Mn, Ni, Pb и Zn концентрировать также Al, Ti, Ga, Ag, Au, Cd, Tl. Кроме того, использование смеси растворителей (хлороформ—изоамиловый спирт) дает возможность одновременно экстрагировать координационно-насыщенные и координационно-ненасыщенные внутрикомплексные соединения [29, 304].

Диэтилдитиокарбамат натрия, 8-оксихинолин и 1-фенил-3-метил-4-бензонлпиразолон применяют при анализе фосфорного ангидрида для экстракционного концентрирования Al, Bi, Ga, Fe, Co, Mn, Cu, Ni, Pb, Ag, Ti и Zn смесью хлороформа и изоамилового спирта (4 : 1) при pH 5–10 [291]. Диэтилдитиокарбамат натрия, 8-оксихинолин и дитизон применяют для концентрирования экстракцией следовых количеств Fe, Cu, Zn, Mn, Pb, Mo и Cd [857], а также для концентрирования микрокомпонентов в биологических материалах [1385].

Для концентрирования тяжелых металлов экстракцией используют диэтилдитиокарбамат натрия в смеси с купферомом [283, 349, 1346]; купферомом и триоктилфосфиноксидом [361]; купферомом, 8-оксихинолином и теноилтрифторацетоном [579]; 8-оксихинолином и дитизоном [1373]; *o*-фенантролином и ацетилацетоном [915]. В природных водах, почвах и горных породах следы Ag, Cu, Cd, Zn, Ga, In, Pb, Sn, V, Co, Ni, Fe и Pd концентрируют экстракцией хлороформом из растворов при pH 4,8 после введения сульфосалициловой кислоты и пирролидиндитиокарбамата натрия [1530].

Диэтилдитиокарбаматовую кислоту в виде 0,1 *M* раствора в хлороформе с 0,001 *M* дитизоном применяют при групповом концентрировании примесей в ниобии и тантале высокой чистоты. Сначала проводят трехкратную экстракцию примесей с двумя реагентами при соотношении водной и органической фаз 4 : 1. Заключительную экстракцию проводят чистым хлороформом. Отмечается, что ионы Tl хуже экстрагируются из 1 *N* HCl, чем из растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> такой же нормальности. Ионы Sb(III) не экстрагируются при pH 0–6, а при pH 9 они экстрагируются лишь на 80% [206].

Пирролидиндитиокарбамат аммония и дитизон в хлороформе применяют для концентрирования большого числа элементов в горных породах и почвах [1387], чистом алюминии [1334], титане [1135], цирконии и их солях [1136]. В этих случаях проводят последовательную экстракцию при четырех значениях pH: 3, 5, 7 и 9.

Пирролидиндитиокарбамат аммония и купферон в хлороформе используют для концентрирования тяжелых металлов в почвах. Экстракцию проводят после осаждения примесей купферомом из 7 *M* HCl и LiCl [831]. Для экстракции пирролидиндитиокарбаматов и дитизонатов Cu, Fe, Mn применяют метиллибутилкетон [1352]. Диэтилдитиокарбамат натрия и дитизон применяют для концентриро-

вания тяжелых металлов в вытяжках почв, проводя экстракцию при pH 2—8 амилацетатом или метилизобутилкетон [309]. В некоторых случаях используют для экстракции смесь растворителей — метилизобутилкетон, нитробензол и четыреххлористый углерод [1644].

Проведено сравнительное изучение возможностей избирательного концентрирования и разделения As(III) и As(V) с использованием в качестве реагентов пирролидиндитиокарбамата аммония, диэтилдитиокарбамата натрия и дитизона [1097]. Рекомендуется для концентрирования мышьяка использовать экстракцию с пирролидиндитиокарбаматом аммония, а в качестве растворителей применять метилизобутилкетон или нитробензол.

Пирролидиндитиокарбамат аммония рекомендуется, как более предпочтительный реагент, чем диэтилдитиокарбамат натрия, для концентрирования микроэлементов экстракцией [1508, 1754, 1819]. Микропримеси Co, Ni, Cu, Pb и Zn в вытяжках почв и отложений, содержащих большие количества марганца и железа, концентрируют экстракцией метилизобутилкетон [745]. Пирролидиндитиокарбаматы при pH 2—6 экстрагируют хлороформом [1348, 1792], при pH 8—9 — диизобутилкетон [1498] и при pH 1 — пропиленкарбонатом [649].

Метилизобутилкетон используется для экстракции пирролидиндитиокарбаматов Pb, Ni, Cu, Fe, Co, Zn [1727, 1744, 1853] при их концентрировании в морской воде, воде озер и рек [713, 836, 932, 1006, 1197, 1424, 1589, 1645, 1646], при контроле чистоты вод, применяемых в ядерных реакторах [1389], и других случаях [950, 1054, 1176, 1455, 1639]. При этом экстракцию иногда проводят из среды HCl [1156] и смеси HCl и HNO<sub>3</sub> [1023].

Для концентрирования следов тяжелых металлов в поверхностных и питьевых водах применяют смесь диэтилдитиокарбамата натрия и пирролидиндитиокарбамата аммония, а в качестве экстрагентов — хлороформ [1729, 1737] и метилизобутилкетон [884, 1120].

Изучено влияние концентрации ионов водорода на экстракцию диэтил- и пирролидиндитиокарбаматов свинца. Показано, что если экстракцию проводить метилизобутилкетон или 3-гептанон сразу после добавления реагентов, то влияние концентрации ионов водорода проявляется в большей устойчивости пирролидиндитиокарбамата аммония при pH < 3. Оба соединения свинца устойчивы в органической фазе в течение 1 часа при pH водной фазы от 2 до 8 [86]. Устойчивость хелатов в метилизобутилкетоне падает в ряду Co > Fe > Ni > Ag > Cr > Cu [1854].

При экстракции микроэлементов метилизобутилкетон при pH 5 после добавления 5 мл 1%-ных водных растворов пирролидиндитиокарбамата аммония и диэтилдитиокарбамата натрия экстрагируются с высокими коэффициентами распределения следующие элементы: Ag(1800), Cd(2500), Co(8000), Cu(5000), Fe(2800), Ni(4200), Pb(2300) и Zn(160). При использовании одного лишь пирролидиндитиокарбамата аммония плохо экстрагируется Ag, а комплексы Mn и Fe неустойчивы [1120].

При определении алюминия [1286] и титана [1472] в сплавах макрокомпоненты, составляющие основу сплавов, экстрагируются в виде диэтилдитиокарбаматов или пирролидиндитиокарбаматов. Особый интерес вызывает использование ацетона, насыщенного хлоридом кальция [1255], для концентрирования экстракцией Ti(IV), Cr(III), Fe(II и III), Ni(II), Co(II), Cu(II) и Zn(II) в виде пирролидиндитиокарбаматов [1254].

Для избирательного концентрирования меди используют диэтилдитиокарбамат свинца в хлороформе [191, 192]. Дибензилдитиокарбамат цинка применяется для избирательного концентрирования меди(II) [1049] и висмута [1649].

Гексаметилендитиокарбамат калия [270] рекомендован для концентрирования соединений Cu, Hg, Pb, Bi, Mo, Nb, Se, Te, Sb, Sn, As, Pd, Pt экстракцией хлороформом из 3 M HCl при их содержании 0,1—1,0 *мкг/л* [72]. Дихлорэтан оказался лучшим растворителем для экстракционного выделения гексаметилендитиокарбамата иридия [115].

Гексаметилендитиокарбамат гексаметиленаммония в виде 0,5%-ного хлороформного раствора применяется для экстракционного концентрирования следов Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Sn, Mo и Pb в биологических материалах [97, 105, 281, 540]. При концентрировании Cu, Co и Ni в почвах в качестве растворителя используется метилизобутилкетон и амилацетат [92], в водах — диизопропилкетон и ксилол [833, 1740—1742]. Для избирательного концентрирования свинца в никелевых электролитах для экстракции применяют амил-ацетат [151]. В дальнейшем широкое распространение для концентрирования микроэлементов получила экстракционная система гексаметилендитиокарбамат гексаметиленаммония—бутилацетат [12]. Эта система используется при анализе морской воды [336, 366а, 536, 1683, 1693]. Хорошие результаты получены также при концентрировании Fe, Zn, Cu и других микроэлементов в сыворотке крови [538, 539]; подвижного олова [537]; Bi, In, Pb и Cd в почвах [440, 1677]; Ni, Fe, Co и Zn в препаратах вольфрама [535], базальтовых породах [1675]. Из всех изученных дитиокарбаматов гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат является наилучшим для концентрирования микроэлементов как по своим высоким экстракционным свойствам, так и по экономичности, поскольку исходный гексаметиленмин является побочным продуктом при синтезе полиамидного волокна типа нейлона [97].

Новые интересные возможности открываются при использовании для экстракционного концентрирования реагента-экстрагента этилового эфира гексаметилендитиокарбамовой кислоты [123, 145]. Этиловый эфир гексаметилендитиокарбамовой кислоты применяется при выделении экстракцией железа [137], молибдена [138, 139]. Золото концентрируют экстракцией этим эфиром из хлоридных, цианидных и тиомочевинных растворов [123].

Вытеснительную экстракционную хроматографию применяют для концентрирования примесей Cu, Ag, Hg в солях цинка и кадмия высокой чистоты. В качестве неподвижной фазы при анализе нитрата

цинка служит диэтилдитиокарбамат цинка в хлороформе, а при анализе нитрата кадмия — хлороформный раствор диэтилдитиокарбамата кадмия, нанесенные на фторопласт ПФ-4. После прохождения раствора солей (скорость—0,1 мл/мин) колонку промывают водой для удаления избытка макрокомпонентов. Определяемые элементы вымывают из колонки ацетоном [426, 569]. Полиуретановая смола, модифицированная 1%-ным раствором диэтиламмония диэтилдитиокарбамата в трибутилфосфате, в качестве неподвижной фазы используется для избирательного концентрирования кобальта [702]. Ртуть определяют в сточных водах экстракционной хроматографией на колонке, заполненной сополимером стирола с дивинилбензолом и нанесенным диэтилдитиокарбаматом меди. Ртуть элюируют раствором КJ [1848]. Предварительное концентрирование ртути, метил- и фенилртути из природных вод проводят на полиуретановой смоле, модифицированной диэтиламмоний диэтилдитиокарбаматом [1726]. На смоле амберлит ХАД-2 концентрируют саркозиндитиокарбамат меди [1835]. Полиаминополикарбонные смолы, содержащие в своем составе дитиокарбамовые группы, применяются для концентрирования Ag, Hg, Cu, Sb, Pb, Cd, Zn, Ni и Co из водных растворов при  $pH > 2$  [824]. Поведение дитиокарбаматов на ионно-обменных смолах рассматривается в обзорах [437, 1865].

Экстракция микроэлементов в виде диэтилдитиокарбаматов [421] или пиразолиндитиокарбаматов [723] используется также для очистки солей металлов. Проверка на чистоту спектральным, полярографическим и пламенно-фотометрическим методами показывает высокую эффективность очистки [421].

## МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Дитиокарбаматы применяются для разделения элементов в различных валентных состояниях [Te(IV)—Te(VI) и др.]. Разделение близких по химическим свойствам элементов (Nb—Ta, Se—Te, Mo—W), отделения элементов примесей от основы и группового отделения элементов группы сероводорода и сульфида аммония (за исключением алюминия) от элементов других групп. Для этого используют экстракцию и реэкстракцию, различные виды хроматографии. Значительно реже применяют дитиокарбаматы для разделения методом осаждения и соосаждения. Поскольку большинство методов определения в силу высокой избирательности дитиокарбаматов сопровождается отделением определяемых элементов от сопутствующих, в данном разделе отражены лишь наиболее типичные случаи, главным образом те, в которых дитиокарбаматы используют лишь для разделения, а определение проводят с применением других реагентов или методов.

Предложен метод отделения кадмия от цинка, основанный на осаждении диэтилдитиокарбамата кадмия в аммиачной среде; цинк в этих условиях остается в растворе [507]. Разработана методика разделения In и Ga, основанная на осаждении диэтилдитиокарбамата In при  $pH \approx 3-5$  в присутствии избытка оксалата [103].

Ниобий отделяют от небольших количеств тантала ( $\text{Nb} : \text{Ta} = 1 : 5$ ) осаждением из виннокислых растворов при pH 4,5 10%-ным раствором пирролидиндителиокарбамата натрия [1233].

Диэтилдителиокарбамат натрия применяют для отделения меди от железа и других тяжелых металлов [265, 576]. Отделение проводят при pH 3,5 в присутствии цитрата аммония. Образующийся в этих условиях комплекс диэтилдителиокарбамата меди (II) экстрагируют хлороформом. Из растворов, содержащих ЭДТА и гидроксид аммония, медь в виде диэтилдителиокарбамата отделяют от Co, Ni и Fe экстракцией хлороформом [767]. ЭДТА применяют для создания специфических условий при отделении Cu от Co и Ni с помощью диэтилдителиокарбамата натрия; экстракцию диэтилдителиокарбамата меди проводят хлороформом при pH 8—11 [1072]. Экстракцией диэтилдителиокарбамата меди из 1 M HCl [820] или трихлоруксусной кислоты Cu отделяют от многих элементов [498, 1706].

Гексаметиленаммоний гексаметилендителиокарбамат в метилизобутилкетоне и амилацетате применяют для отделения Cu, Co и Ni от Fe. При использовании для маскировки железа 20 мл 1 M раствора тартрата аммония удерживается 99,17% Fe, а при применении 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты — 98,9% Fe [92]. Экстракцию диэтилдителиокарбаматных комплексов четыреххлористым углеродом используют для отделения Cu, Fe, Pb и Zn от Al [1286]. Для разделения Cu, As, Pb, Zn и Fe [1537, 1538], Cu, Mn и Fe [1636], As, Sb и Sn [1635] при анализе биологических материалов применяют экстракцию этих элементов раствором диэтиламмоний диэтилдителиокарбамата в хлороформе. Для отделения Ag от Fe проводят экстракцию Ag хлороформным раствором диэтилдителиокарбамата свинца при pH 3—4 в присутствии ЭДТА [430].

Ионы Au и Hg отделяют количественно в виде диэтилдителиокарбаматов от других тяжелых металлов, присутствующих в биологических материалах, экстракцией хлороформом из 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,1 N  $\text{HClO}_4$  [1165]. Раствор диэтилдителиокарбамовой кислоты в хлороформе применяют для отделения Au, As, Sn от бериллия экстракцией из 10—12 M HCl [352].

Для отделения Zn от Re его экстрагируют в виде диэтилдителиокарбамата при pH 7 хлороформом [405]. От щелочных металлов Zn отделяют, экстрагируя его в виде соединения с диэтилдителиокарбаматом при pH 8,5 этиловым эфиром или хлороформом (тартраты не препятствуют экстракции) [1083, 1533].

При определении Zn в биологических материалах мешающий определению Cd отделяют экстракцией его диэтилдителиокарбаматного комплекса хлороформом при pH 12 [282]. Диэтилдителиокарбамовая кислота в хлороформе экстрагирует Cd количественно из растворов 5 M NaOH. При этом в органическую фазу переходят Ag (80%), Bi (65%), Co (33%), Cu (100%), Hg (86%), Tl (100%) [617] и менее 0,3% Au, Cr, Fe, In, Mn, Mo, Se, Sb и Zn (т. е. эти элементы практически остаются в водной фазе).

Микрограммовые количества Hg отделяют от большинства ионов металлов экстракцией ее диэтилдителиокарбаматного комплекса



четыреххлористым углеродом из карбонатного буферного раствора, содержащего ЭДТА и KCN [980].

Для отделения индия от других металлов применяют экстракцию его различными экстрагентами в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом. Разделение In и Ga осуществляют экстракционным методом при pH 3—5 в присутствии избытка оксалата. Диэтилдитиокарбамат индия экстрагируют этилацетатом в течение 2 мин. Удовлетворительные результаты получают при соотношении In: Ga от 2 : 1 до 1 : 10 [103]. Отделение In от Al проводят двухкратной экстракцией хлороформом диэтилдитиокарбамата индия при pH 3—5 из ацетатно-аммиачных растворов [760]. При отделении In от Sn(IV) для маскировки олова вводят тартрат натрия (на 0,1 г Sn берут 16 г тартрата), устанавливают pH 8,8—10,4 и экстрагируют диэтилдитиокарбамат In хлороформом в течение 2 мин. Экстракцию хлороформом повторяют дважды. Метод применяют для анализа металлического олова и пыли оловозавода (отношение In : Sn от 1 : 10 до 1:1000) [104].

Ионы Tl(I) отделяют от W(VI) экстракцией хлороформом соединения таллия с диэтилдитиокарбаматом при pH 8—11 из растворов, содержащих 30%-ную винную кислоту, 0,05 M ЭДТА и KOH [1585].

При определении олова в ниобии, кремнии и ванадии следы Sn(II) отделяют от элементов основы (Nb, Si, V) и примесей (мешающих его определению с *n*-нитрофенилфлуороном) экстракцией диэтилдитиокарбамовой кислотой в хлороформе из 1—10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [308]. Для отделения Sn(II) от Pb используют 0,2%-ный раствор пирролидиндитиокарбамата аммония. Образующийся комплекс Sn(II) экстрагируют дважды хлороформом из 6 M HCl [1273]. В аналогичных условиях отделяют Sn от Ga [350], Cd [328] и других элементов [956, 1168].

Экстракцию раствором диэтилдитиокарбамовой кислоты в хлороформе из растворов, содержащих избыток цитрата, при pH 7,5—8,00 применяют для отделения Pb от других элементов (кроме Bi и Tl) при анализе апатитов и биологических материалов [40, 597, 917, 918, 933, 1198, 1263, 1578].

Мышьяк(III) отделяют от редкоземельных элементов, экстрагируя его в виде диэтилдитиокарбамата четыреххлористым углеродом при pH 5 [955]. При отделении As от Ge последний маскируют щавелевой кислотой [1209, 1370], а As(V) восстанавливают до As(III) 20%-ным KJ [162, 166, 319, 1507] или смесью KJ и Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и затем экстрагируют в виде диэтилдитиокарбамата четыреххлористым углеродом. В других случаях As(V) перед экстракцией восстанавливают KJ и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> [1451]. При отделении от индия [348] As(III) экстрагируют раствором диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата в хлороформе из 1—5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [349] или смеси 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 4 M HCl [348]. При определении следов As в свинце высокой чистоты осаждают свинец в виде PbSO<sub>4</sub>, а As извлекают хлороформным раствором диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата. После испарения хлороформа и разрушения остатка органических веществ нагреванием с HNO<sub>3</sub> мышьяк определяют в виде мышьяково-молибденовой сини [953].

Диэтилдитиокарбамовую кислоту в хлороформе используют для отделения Sb(III) от In, Ga, Tl экстракцией из смеси HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [43]. Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в хлороформе применяют для экстракционного разделения As, Sb и Sn [1635]. Отделение Sb и As от Se осуществляют экстракцией 3%-ным раствором гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата в хлороформе из смеси HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для экстракции 50 мг элементов требуется не менее 15 мл реагента [264].

Для отделения Bi от Cu и других сопутствующих элементов в продуктах металлургического производства его соосаждают вместе с Te, Se, Cu и Ni на гидроксиде железа, который затем растворяют в HCl, добавляют тартрат натрия, NaOH [430] или NH<sub>4</sub>OH [1119] до pH 10—12, KCN и диэтилдитиокарбамат. Экстракцию Bi проводят хлороформом [526, 1624].

При отделении V(V) от Ti(IV) диэтилдитиокарбамат ванадия(V) экстрагируют хлороформом при pH 4,5—5,0 [1084] из ацетатно-аммиачных растворов, а при отделении от U — при pH 0,4—0,5 амилацетатом [391].

Для разделения изотопов <sup>95</sup>Nb и <sup>95</sup>Zr ниобий экстрагируют в течение 15 мин. 0,5%-ным раствором гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата в хлороформе из растворов 7—8 M HCl. Ниобий извлекается на 98%, цирконий остается в водной фазе [122]. Диэтилдитиокарбаматы Nb и U экстрагируют этиловым эфиром или хлороформом при pH 4—6 для отделения от Zr. Цирконий в этом случае флотируется на границе фаз (для предотвращения этого явления последний связывают салициловой кислотой) [542]. Показана возможность отделения Nb от полуторных количеств Ta и 100-кратных количеств Ti из растворов 9 M HCl экстракцией хлороформом соединений ниобия с пирролидиндитиокарбаматом [185]. На этой основе разработан метод отделения Nb от Zr, W, U и Fe [182].

Экстракцию диэтилдитиокарбаматного комплекса уранила хлороформом, метилизобутилкетонем, смесью бензола и изоамилового спирта при pH 7 в присутствии ЭДТА применяют для отделения его от редкоземельных элементов [905, 1290], Th [903, 904, 991], от продуктов деления урана [886]; для отделения <sup>233</sup>U от Th [15] и других α-излучателей (кроме <sup>210</sup>Pb), образующихся при облучении Th [991], а также для отделения от Fe (при соотношении UO<sub>2</sub> : Fe = 1 : 100) и V [391].

При pH 7—9 в 50%-ном метаноле Cr, Fe и Ni количественно отделяют от Mg экстракцией в виде пирролидиндитиокарбаматов, если соотношение H<sub>2</sub>O : CH<sub>3</sub>COOH : CCl<sub>4</sub> равно 1 : 1 : 1 [1431].

Разработан метод отделения микроколичеств Mo от Ti, Ta, Zr, Hf [567, 568] и W [351], включающий экстракцию Mo из сильно-кислых растворов диэтилдитиокарбамовой кислотой в хлороформе. Показано, что Mo можно отделить от W экстракцией хлороформом при pH 4,5 в присутствии тартратов в виде соединения молибдена с 5-фенилпирозолидиндитиокарбаматом натрия [76, 111].

Отделение Se(IV) от Se(VI) проводят экстракцией диэтилдитиокарбамата селена(IV) трибутилфосфатом из среды 0,05—

0,1 М HCl [1051]. Отделение Se(IV) от Te(IV) можно осуществить экстракцией хлороформом из 8—10 М HCl соединения Se(IV) с дипиразолинтиурамдисульфидом [117].

**Разделение Te(IV) и Te(VI) с помощью диэтилдитиокарбамата натрия [1050].** К раствору, содержащему 20—80 мкг ионов Te(IV) и Te(VI), добавляют HCl таким образом, чтобы конечный объем раствора был 10 мл, а кислотность — 3—6 М; затем приливают 2 мл 0,1%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют 5 мл 100%-ного трибутилфосфата в течение 1—2 мин. При этом соединение Te(IV) полностью переходит в органическую фазу, а Te(VI) остается в водной фазе.

Отделение малых количеств Te от больших количеств Se осуществляют при pH > 8 из растворов, содержащих тартраты, ЭДТА и KCN, экстракцией хлороформом, четыреххлористым углеродом, бензолом или метилизобутилкетонем соединений теллура с диэтилдитиокарбаматом натрия [430, 669, 997, 1419] или пиразолиндитиокарбаматами [95, 96]. При pH 8,2—8,7 Te в виде комплексов с дитиокарбаматами отделяют экстракцией от As [163], Fe [954, 1240] и других элементов [78, 246, 247, 363, 406, 741, 976, 1085, 1327, 1338, 1632]. Отделение от фосфора и серы [8] проводят экстракцией из 3—6 М HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [117, 1561].

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат в хлороформе используют для отделения Mn от Mg, Se и других редкоземельных элементов, содержащихся в магниевых сплавах при pH 4—5,5 [450]. После окисления периодатом марганец определяют в виде MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> спектрофотометрическим методом [764]. Для отделения марганца(II) от бериллия его сначала экстрагируют бензолом в виде диэтилдитиокарбамата, а затем определяют с 2-метилоксихинолином [338].

Этиловый эфир гексаметилендитиокарбамовой кислоты применяется для отделения Fe от Co и Ni экстракцией из растворов, содержащих хлориды или роданиды, при pH 0—2 и отделения Fe от Ni в 6—8 М HCl [137].

Отделение Pd от Pt и Ru проводят при pH 3,15 экстракцией хлороформом его соединения с 3-фенил-5-(фурил-2)-пиразолиндитиокарбаматом натрия [87].

Для экстракционного отделения Pt и Pd от Fe, Co, Ni, Cr, Ir, Os и ряда других элементов из кислой среды (3 М HCl и более) лучшим из десяти исследованных реагентов оказался дибензилдитиокарбамат [1407].

Предложена методика отделения Rh от Ir при их соотношении 1 : 100 из растворов комплексных нитритов при содержании родия от 0,05 до 1 мкг. Метод основан на экстракции дихлорэтаном (5 × 10 мл) соединения родия с 15-кратным избытком пиперидиндитиокарбамата натрия после нагревания раствора в течение 2 час. [522].

Резэкстракция не так часто применяется для отделения определяемых элементов от других, экстрагирующихся в виде дитиокарбаматов. Медь отделяют от других тяжелых металлов резэкстракцией 2%-ным водным раствором KCN [887] или царской водкой [159]. Разработаны методы отделения <sup>65</sup>Zn от <sup>65</sup>Ga и других продуктов деления <sup>235</sup>U [1214], а также методы отделения Zn от ряда металлов: Cd [282], Cd, Sn и Fe [1063], Pb, Bi и Co [331], Cu и Co [1246].

Tl, Sn и Ag [1533] — рекстракцией 0,16 M раствором HCl. При рекстракции Cd 2 M HCl происходит его отделение от большинства тяжелых металлов, кроме Ag и Tl(I) [617]. При анализе сурьмы особой чистоты сначала проводят экстракцию Ag в виде диэтилдитиокарбамата четыреххлористым углеродом при pH 8 из водной фазы, свободной от Hg. Сурьма при этих значениях pH не экстрагируется. После рекстракции 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> серебро определяют дитизоном [16].

Рекстракцией 0,2 M раствором HCl отделяют Cd и Pb от Bi [347], а 1 M раствором HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отделяют Tl(I) от Tl(III). Ряд элементов: Cu, Ag, Cd, Ni, In, Se, Ga, Mn и Pb — отделяют от Tl(III) рекстракцией 1 M NaOH, 3 M HCl или 2%-ным KCN [887]. Для отделения In от Sn его рекстрагируют 15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [104], а для отделения Mn от In рекстрагируют Mn 4 M HCl [1420]. При анализе ниобия, кремния и ванадия олово экстрагируют диэтилдитиокарбамовой кислотой из растворов 1—10 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и отделяют от других элементов рекстракцией кислым раствором KMnO<sub>4</sub>. При этом Sn(IV) переходит в раствор, и его определяют триоксифлуороном. Влияние Sb(III) устраняется, так как образуется Sb(V) [308]. Таким же образом поступают и в других случаях [328, 360, 1168].

При анализе горных пород [40] и лунных минералов [917, 918] Pb извлекается вместе с диэтилдитиокарбаматами других металлов при pH 7. Рекстракцией Pb из органической фазы проводят 0,2 M HCl, при этом обеспечивается отделение свинца от Bi и Tl, мешающих его определению с дитизоном.

При отделении урана с помощью диэтилдитиокарбамата в присутствии насыщенного раствора ЭДТА при pH 7 вместе с диэтилдитиокарбаматом уранила экстрагируется большинство тяжелых металлов. Для отделения от них уранила его рекстрагируют HNO<sub>3</sub> (1 : 20) или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. После этого уранил определяют торонном [886], фотометрическим или люминесцентным методами [14, 15, 364].

Для рекстракции Te(IV) применяют HNO<sub>3</sub> (1 : 1) [363]. Из растворов зола биологических материалов Mn и частично Fe экстрагируются хлороформом при pH 8,6 (из растворов, содержащих цитрат и KCN). Затем Mn рекстрагируют 2,5 M HCl [827] и определяют после окисления в виде KMnO<sub>4</sub> [1449].

Хроматографическим методом в колонках, содержащих окись алюминия, разделяют малые количества элементов (10—20 мкг) в искусственно приготовленных бинарных смесях: Fe—Cu, Fe—Co, Co—Ni.

После добавления 0,2%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия к 0,5—1 мл бинарной смеси образовавшиеся комплексы экстрагируют последовательно порциями хлороформа и бензола, экстракты высушивают безводным сульфатом натрия и хроматографируют через сухую колонку, содержащую окись алюминия. Окись алюминия предварительно активируют нагреванием до 250—300 °C. При этом разделяются все пары, кроме Co—Ni. Для определения металлов колонка обрабатывается по зонам хлороформом или ацетоном, и органическая фаза колориметрируется по методу сравнения со стандартными растворами соответствующих комплексов дитиокарбаматов.

Для повышения чувствительности дитиокарбаматы разрушаются, и ионы металлов определяются роданином, диметилглиоксимом [591, 592] и другими чувствительными реагентами [625]. В некоторых случаях окись алюминия активируют при 105 °С [220].

Дитиокарбаматы Cu и Co [1511], Zn и тиурамдисульфиды [1361] разделяют хроматографически на силикагеле. Синтетические цеолиты адсорбируют молекулы различных соединений сложных веществ и десорбируют их лишь при повышенной температуре. Проведено изучение поглощения дитиокарбаматов на цеолитах типа X из растворов в толуоле [357].

При определении Co, Cu, Fe и Zn в ниобии дитиокарбаматы металлов экстрагируют хлороформом при pH 6,5 а затем после разрушения комплексов кислотой ионы разделяют на колонке, заполненной смолой вофатит SBW в Cl-форме [969].

Представляет интерес метод колоночной адсорбционной хроматографии на неорганических солях. При использовании колонки, заполненной  $\text{NaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (зерна 0,2—0,4 мм), смеси растворителей  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$  (1 : 1) удается разделить пиразолиндитиокарбаматы Mo(V) и Mo(VI) [148].

Тонкослойная распределительная хроматография нашла применение для разделения и идентификации металлов в виде дитиокарбаматов. На силикагеле марки D разделяют смесь диэтилдитиокарбаматов Hg, Pb, Bi, Cd и Cu. Подвижной фазой служит смесь *n*-гексана, хлороформа и диэтиламина (20 : 2 : 1). Определены  $R_f$  для указанных комплексов.

Диэтилдитиокар- бамат	Pb	Bi	Cd	Cu	Hg
$R_f$	0,00	0,27	0,34	0,44	0,56

Метод позволяет определить 0,1 мкг каждого из указанных металлов. Продолжительность анализа 20 мин. Пирролидиндитиокарбаматы As, Sb, Sn разделяют на смеси силикагель D— $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 : 1 или 2 : 1). Подвижная фаза — смесь бензола с хлороформом (2 : 1) [1489].

Методом хроматографии в тонком слое силикагеля разделяют дитизонаты и диэтилдитиокарбаматы Ni, Fe, Cr и Cd; Zn и Cu; Ni, Co, Cr и Cd; Zn, Pb, Cu и Cd, используя в качестве подвижной фазы бензол [1311]. Проведено разделение Au, Se, Te, Pd, Pt, Ga, In, Tl, Zn и Cd в виде диэтилдитиокарбаматов на силикагеле марки G при элюировании бензолом, толуолом или смесью  $\text{CHCl}_3$ — $\text{CCl}_4$  (1 : 3) [1410]. Диэтилдитиокарбаматы Bi, Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mo, V и  $\text{UO}_2$  разделяют на слое силикагеля, используя бензол и смесь циклогексана и хлороформа [1116, 1162]. Метод тонкослойной хроматографии применяется для разделения дитиокарбаматов при анализе сточных вод [1349], фунгицидов [595, 874], определении Co, Ni, Cu и Bi [1155, 1415]. Большинство дитиокарбаматов дает бесцветные пятна, которые необходимо проявлять. Для этого хроматограммы обрабатывают раствором соли меди. В основе проявления лежит реакция обмена. Образуются пятна, окрашенные в коричневый цвет. Иден-

тификация достигается за счет различий в значениях  $R_f$  [1046]. Иногда для проявления используют конго красный или параброма [1409].

Метод распределительной хроматографии на бумаге также нашел применение в анализе дитиокарбаматов металлов [859]. Его используют для отделения дитиокарбаматов от других компонентов смеси и для определения следовых количеств металлов [626]. Смеси дитиокарбаматов и тиоурамдисульфидов удовлетворительно разделяют и идентифицируют на хроматографической бумаге различных марок [389, 690, 1207, 1229]. В качестве подвижной фазы используют смеси: этанол—вода—уксусная кислота, бутанол—аммиак— $CCl_4$ , ацетон—HCl—вода и другие [532, 626]. Для проявления хроматограмм применяют, главным образом, соли меди [1671].

Разработана методика отделения меди ( $10^{-3}$ — $10^{-4}\%$ ) в виде диэтилдитиокарбамата на нитях [261]. Однако лучшие результаты достигаются методом осадочной пиковой хроматографии на бумаге обработанной диэтилдитиокарбаматом натрия [48, 261]. Установлена прямолинейная зависимость между высотой пиков на хроматограмме и содержанием меди (в пределах 0,07—1,4  $\mu\text{кг}$ ) [10].

Бумага, импрегнированная дитиокарбаматами тяжелых металлов, также с успехом применяется для разделения и идентификации ионов металлов [193, 195, 296]. Проведено избирательное определение микроколичеств Ag на хроматографической бумаге, импрегнированной диэтилдитиокарбаматом меди [39].

Высестепенная экстракционная хроматография применяется для последовательного разделения элементов с близкими константами экстракции, таких как Hg—Ag, Ag—Cu, Cd—Zn, Co—Fe, Fe—Mn. В качестве неподвижной органической фазы используют хлороформный раствор диэтилдитиокарбамата цинка, а в качестве инертного носителя органической фазы применяют фторопласт ПФ-4 [426, 569, 589]. Ионно-обменные смолы, включающие в матрицу дитиокарбаматные группы, для разделений элементов практически не применяются из-за низкой селективности [824]. Имеется обзор работ по синтезу и использованию дитиокарбаматных смол для разделения и концентрирования ионов металлов [437].

## МЕТОДЫ МАСКИРОВКИ

Характерным свойством комплексов ионов металлов с солями дитиокарбаминокарбонных кислот является их повышенная прочность в определенных областях pH по сравнению с соответствующими комплексами.

Благодаря наличию гидрофильных групп в молекуле реагента, определяемые элементы образуют с ним соединения, менее прочные, чем комплексоны и дитиокарбаматы вторичных аминов. Этот факт открывает возможность применения данных реагентов для маскировки при комплексонометрических фотометрических и других определениях, а также для прямых титриметрических определений в присутствии металлохромных индикаторов. Характерные свойства дитио-

карбаминокарбонатов и их применение в анализе описаны в обзоре [75]. Ряд методик, представляющих практический интерес, приводится ниже.

**Комплексонометрическое определение цинка в присутствии кадмия и свинца [471, 488].** К 20--30 мл слабнокислого раствора, содержащего 0,3--1,0 мг цинка и не более чем 10-кратный мольный избыток свинца и кадмия, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (рН 5,5), 10 мл 0,02 М раствора калиевой соли дитиокарбамата иминодиуксусной кислоты и титруют в присутствии кислородного оранжевого 0,001 М раствором ЭДТА до появления желтой окраски.

При определении цинка в присутствии 300-кратных количеств кадмия поступают аналогичным образом, используя для маскировки диаммониевую соль β-дитиокарбаминопропионовой кислоты [1447].

Комплексонометрическому определению галлия в присутствии индия, маскируемого саркозиндителиокарбаматом, не мешают винная кислота, 50-кратные количества Bi и Cd, 100-кратные количества Al, Ba и Ca [89]. Комплексонометрическому определению тория не мешают Bi, Hg, Ni [780].

Предложены методы комплексонометрического титрования пар элементов Mn—Pb, Cd—Mn, Ni—Cd, In—Th и других; для маскировки при рН 2—6 используется глициндителиокарбамат [719]. При комплексонометрических определениях кальция в присутствии тяжелых металлов [821] и никеля в цианидных ваннах золочения для маскировки мешающих ионов металлов применяют диэтилдитиокарбамат натрия [1401].

Дитиокарбаминокарбоновые кислоты применяют для маскировки мешающих элементов при фотометрических и экстракционно-фотометрических определениях, чаще всего при определении цинка дитизоном [82, 83, 134] и реже других элементов, хотя возможности для этого имеются.

Моноэтанолдителиокарбамат применяют для маскировки свинца и висмута [1103], свинца и кадмия [1430] при экстракционно-фотометрическом титровании цинка дитизоном.

Диэтанолдителиокарбамат применяют для маскировки никеля [1491] и многих других элементов [1243] при экстракционно-фотометрическом определении цинка с дитизоном, экстракционно-спектрофотометрическом титровании [920] и активационном определении цинка с дитизоном в двуокиси и тетрахлориде германия [1527, 1667].

Саркозиндителиокарбамат применяют для маскировки мешающих определению ионов при определении Ga и W [89]. Этот реагент используют также при определении галлия (с применением пиридил-азорезорцина) фотометрическим методом в присутствии индия, так как образующийся бесцветный комплекс индия с саркозиндителиокарбаматом чрезвычайно прочен. При прямых титриметрических определениях ряда элементов в присутствии металлохромных индикаторов для маскировки мешающих ионов применяют трикальцевую соль дитиокарбаминодиуксусной кислоты [471]. Проведено определение Bi и Pb в сплаве Розе и Bi, Pb, Cd в сплаве Вуда, а также Bi в никелевых сплавах.

Практическое применение для гравиметрических определений нашли лишь немногие дитиокарбаматы. Круг элементов, для которых эти методы применяют, мал, и значение их невелико. Это связано с тем, что многие малорастворимые дитиокарбаматы металлов хотя и осаждаются количественно, но при высушивании превращаются в порошок или не обладают постоянным составом, что затрудняет использование их в качестве весовых форм.

Чаще всего гравиметрическим методом с применением дитиокарбаматов определяют свинец.

При гравиметрическом определении свинца в рудах используется пирролидиндитиокарбамат [703]. Если присутствует таллий, то он осаждается вместе со свинцом. Определению не мешают  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ . Этот же реагент используется при гравиметрическом определении меди и цинка. Разработан метод гравиметрического определения и разделения Zn, Cd и Hg в бинарных смесях с помощью морфолиндитиокарбамата [1846]. При гравиметрическом определении свинца в чистой соли фенилгидразиндитиокарбаматом [1306] осадок высушивают в течение 1,5—2 час. при 120 °С, а затем взвешивают. Молекулярный вес  $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNH}-\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$  — 573,76, фактор пересчета — 0,3612.

Галлий определяют гравиметрическим методом в минералах и технических продуктах, содержащих алюминий, в виде пирролидиндитиокарбамата. Для этого его осаждают при pH 3,8—4,0 из ацетатных буферных растворов, отфильтровывают, высушивают при 110—120 °С и взвешивают  $\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_8)_3$ . Содержание галлия в осадке — 13,7% [929].

Индий определяют гравиметрическим методом в виде диэтилдитиокарбамата. При содержании не более 100 мг элемента его осаждают при pH 4—5, осадок отфильтровывают, высушивают при 105 °С и взвешивают  $\text{In}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ . Фактор пересчета на индий — 0,2050. В присутствии 10-кратных количеств галлия его связывают в устойчивый оксалатный комплекс [851, 852]. Для определения индия в сфалеритах его осаждают из растворов, содержащих тартрат и цианид, при pH 7—11, промывают водой, высушивают осадок диэтилдитиокарбамата индия при 400 °С и прокаливают при 900 °С до  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Не мешают определению 2—10-кратные количества Zn, Fe, Cu, W и Al; мешают Bi, Pb и Te [1367].

При разработке гравиметрических методов определения платиновых металлов из чистых растворов показано, что платина из растворов комплексных нитритов осаждается пиперидиндитиокарбаматом не полностью, а родий осаждается количественно в присутствии коагулятора — метилвиолета. Платина осаждается количественно из растворов комплексных хлоридов [395]. Родий из растворов комплексных хлоридов, не содержащих других элементов, осаждают *n*-аминофенилдитиокарбаматом аммония при pH 6—7. Количество родия определяют непосредственным взвешиванием осадка. Фактор пересчета на родий — 0,1577. Иридий осаждают количественно при pH 3—5 только в присутствии метилвиолета [393].



Пирролидиндитиокарбамат аммония использовали для гравиметрического определения ниобия. Хотя осаждение в этом случае количественное, однако соединение не имеет точного стехиометрического состава и может быть применено для гравиметрического определения ниобия только при использовании эмпирического фактора пересчета [1223]. Было показано, что хром и титан с пирролидиндитиокарбаматом образуют соединения переменного состава, не пригодные для гравиметрических определений [1227].

### ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Дитиокарбаматы особенно широко применяют при титриметрическом определении элементов в тех случаях, когда методы определения основаны на принципе осаждения, поскольку многие из дитиокарбаматов образуют малорастворимые соединения с ионами металлов в строго стехиометрических соотношениях. Конечную точку титрования фиксируют различными физико-химическими методами: потенциометрическим, амперометрическим, радиометрическим, фотометрическим и, реже, визуальным. Разработаны также методы титрования в неводной среде, в двухфазных системах (вода—органический растворитель) и кинетические методы с использованием иод-азидной реакции. Все методы отличаются высокой точностью иногда сравнимой с точностью гравиметрических методов, и применяются для определения, главным образом, миллиграммовых количеств элементов.

Разработан метод микротурбодиметрического титрования по принципу осаждения с определением конечной точки титрования визуально или при помощи нефелометра по величине помутнения раствора по мере добавления реагента. Этим методом проведено определение Zn [657], Cd [659], Cu и Hg [656], Bi [658], Pd и Au [655] с использованием диэтилдитиокарбамата натрия. Определение возможно в присутствии элементов, не взаимодействующих с дитиокарбаматами, таких как Mg, Ca, Ba, Al. Если присутствуют Fe и Sb, то их маскируют тартратами и цитратами. Минимально определяемая концентрация — 0,00025 M, точность определения — 1%.

Микротитрование Pd и Pt проводят в солянокислой среде в присутствии SnCl<sub>2</sub>. После развития окраски добавляют бензол и диэтилдитиокарбамат. Титрование прекращают, когда водный слой станет почти бесцветным [1390, 1391]. Таким же способом титруют родий, только при нагревании [394].

Висмут определяют в присутствии больших количеств Zr, Ti, Th и Nb (которые мешают его комплексонометрическому определению) методом визуального титрования диэтилдитиокарбаматом натрия в присутствии органических растворителей, смешивающихся с водой, используя дитизон как внутренний индикатор. Для устранения влияния ионов Hg(II) и Ag(I) их восстанавливают аскорбиновой кислотой до металлов. Не мешают определению щелочные и щелочноземельные элементы при соотношении 1 : 1000, мешают Fe, Cr, Ni, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и окислители [36].

Сурьму(III) в диметилформамиде после добавления CS<sub>2</sub> титруют

хелатометрически пиперидином в присутствии ксиленолового оранжевого [1711].

**Амперометрическое титрование.** Медь в сталях и цветных сплавах определяют амперометрическим титрованием диэтилдитиокарбаматом натрия по величине анодной волны при наложении внешней э. д. с. = 0,8 В. Десятикратные количества Zn, Ni и Fe маскируют 0,02 М ЭДТА. При значительных количествах ЭДТА возникает большой остаточный ток, и определение Cu в присутствии Fe становится невозможным. При использовании в качестве индикатора соли свинца диффузионный ток растет до момента начала осаждения Pb, после чего снижается; конечная точка титрования определяется надежно, так как Pb (ДЭДТК)<sup>+</sup> образуется раньше, чем диэтилдитиокарбаматы Fe, Mn, Ni, Zn, Cd и Co, но позже диэтилдитиокарбамата меди [504, 509]. Метод амперометрического титрования диэтилдитиокарбаматом натрия с вращающимся платиновым микроанодом при наложении внешней э. д. с. = 0,8 В (н. к. э.) применяют при определении меди в алюминиевых сплавах и баббитах [502]. Аналогично поступают при титровании Cu и Pb диэтилдитиокарбаматом [515]. Разработан метод титрования Cu(II) дитиокарбаматом аммония в присутствии Cd и Hg [1734].

Серебро определяют в концентратах и других продуктах цинкового электролизного производства по току окисления диэтилдитиокарбамата натрия на вращающемся платиновом микроаноде при +0,4 В (н. к. э.). Так как определению мешают многие элементы, серебро после разложения пробы осаждают в виде AgCl растворяют в 1 : 1 NH<sub>4</sub>OH и затем титруют амперометрическим методом. По точности метод не уступает гравиметрическому и близок к пробирному, но превосходит их по скорости. Определению не мешают ионы Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [314].

Золото(I) при амперометрическом титровании диэтилдитиокарбаматом (э. д. с. = 0,8 В) образует желтый осадок (состава 1 : 1), малорастворимый в воде. При амперометрическом титровании золота(III) в качестве индикатора применяют свинец. Титрованию золота не мешают металлы, образующие с дитиокарбаматами менее прочные соединения, чем свинец. При pH 3,7—7 на один *г*-ион золота расходуется два *г*-иона реагента. Используя эмпирический титр, определяют от 0,4 до 4 мг золота в 50 мл раствора с относительной погрешностью 3% [174, 478, 486]. Соединения переменного состава образуются также при амперометрическом титровании таллия (III) диэтил- и гексаметилендитиокарбаматами [501].

Цинк и медь в алюминиевых сплавах, ванадий и никель в сталях определяют амперометрическим титрованием с использованием ртутного каплющего электрода (катод) и каломельного элемента (анод). При этом с увеличением концентрации металлов увеличивается пропорционально и количество диэтилдитиокарбамата натрия, затрачиваемое на титрование; концом титрования считается получение тока постоянного значения, когда все ионы металлов связаны в комплексе [344].

Ртуть определяют амперометрическим титрованием диэтилдитио-

карбаматом натрия, титр которого устанавливают по титрованному раствору ртути (II). Медь отделяют на катионите КУ-1Г [506]. Ртуть в ртутьорганических соединениях, рудах и сточных водах определяют в присутствии ЭДТА и тартрата в среде  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Амперометрическому титрованию (по току диэтилдитиокарбамата натрия) не мешают As(V), Sb(V), Sn(IV), Fe(III), Zn(II). Мешают определению Ag(I) и Bi(III). При анодном амперометрическом титровании с индикаторным платиновым электродом в тартратно-аммиачной среде равновесие устанавливается быстро, и конечная точка фиксируется отчетливо. (В объеме 15 мл, pH 8—9, внешней э. д. с. = 0,4 В (н.к.э.) можно титровать 10 мкг Hg и 8 мкг Cu.) Определению не мешают  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe(II), Zn(II) [27, 313].

Разработан ускоренный метод определения ртути в рудах и огарках ртутного производства амперометрическим титрованием диэтилдитиокарбаматом в присутствии  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CCl}_4$  с использованием в качестве индикатора соли меди. Время титрования — 15—20 мин.; относительная ошибка определения — 2—3% [315].

Гидроксиэтилпиперазиндитиокарбамат калия предложен для амперометрического определения ртути в рудах по току окисления реагента при 0,8 В и pH 2,8—9,1. Титрованию 0,2—4 мкг Hg в 50 мл раствора не мешают  $\text{Cl}^-$ , 1000-кратный избыток Pb и Zn, 200-кратный избыток Cd и Ni, 20-кратный Bi, Co, Sb и Cu, 10-кратные количества Fe (и 100-кратные в присутствии NaF). Мешающее влияние Ag устраняют введением  $\text{F}^-$ . При одновременном присутствии Hg и Cu возможно последовательное титрование [477].

Исследована возможность прямого амперометрического определения в пропанольном растворе диэтилдитиокарбамата натрия [1680].

Амперометрическое определение Cd, Tl, Bi, Pb и Ni проводят  $\beta$ -аминоэтилдитиокарбамовой кислотой на фоне буферного раствора (тартрат аммония,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) по току окисления реагента на капающем ртутном электроде [750].

Свинец в сталях определяют амперометрическим титрованием  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  М раствором пиперидиндитиокарбамата натрия с индикаторным графитовым электродом (электрод сравнения — н.к.э.) в присутствии 0,1 М лимонной кислоты при pH 9 после отделения от мешающих элементов на анионите АН-31 или ЭДЭ-10н [554].

Молибден (не более чем 0,03 мг/мл) определяют амперометрическим титрованием с дибензилдитиокарбаматом калия в 0,1 М HCl или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [168]. Используется два поляризованных платиновых электрода при напряжении 0,4—0,7 В. Методика определения V и Cr моноэтанолдитиокарбаматом калия в чугунах и сталях аналогична [169]. Два платиновых электрода при налагаемом напряжении 0,7—1,0 В на фоне ацетатного буферного раствора (pH 3—6) применяются при титровании Hg диэтилдитиокарбаматом натрия в присутствии Pb, Sn, Bi, а также при титровании Cu в присутствии Pb [170].

Селен(IV) и теллур(IV) определяют в промышленных образцах пыли свинцово-цинкового производства и в теллуровой губке без предварительного их разделения амперометрическим титрованием

диэтилдитиокарбаматом натрия с платиновым микроэлектродом при наложении внешней э. д. с. = 0,8 В (н. к. э.). Теллур определяется при рН 4,0—6,0, а селен (по разности) — после титрования суммы этих элементов при рН < 3,6 с использованием иона свинца в качестве индикатора. Предложенным методом можно определять до 1 мкг селена и теллура в 1 мл раствора. Продолжительность анализа, без учета времени отделения селена и теллура соосаждением с гидроксидом свинца в аммиачном растворе, — 7—8 мин. [510]. Сходные приемы работы используются и при определении Se и Te амперометрическим титрованием с использованием моноалкилдитиокарбаматов (бутил-, гексил-, циклопентилдитиокарбаматы) [463].

Разработан косвенный метод определения Те путем кулонометрического аргентометрического титрования избытка пирролидиндитиокарбамата [1806].

**Определение палладия в концентратах благородных металлов.** Навеску 0,1 г растворяют в царской водке, выпаривают с соляной кислотой и разбавляют в HCl (1 : 1). После удаления золота экстракцией этиловым эфиром водную фазу переносят в колбу емкостью 500 мл, отбирают аликвотную часть (5 мл), разбавляют ее 1 M HCl, приливают 5 мл 0,5 M раствора соли висмута [518] или свинца [495] (амперометрические индикаторы) и титруют раствором гексаметилендитиокарбамата натрия при наложении внешней э. д. с. = 0,8 ÷ 0,9 В (н. к. э.).

Не мешают амперометрическому титрованию Pt, Rh, Ir, Ni, Co, Cd, Zn, Fe, Sb, Sn, As, Se и Te. Мешают титрованию Cu, Ag, Au. Аналогичный метод амперометрического титрования палладия разработан с использованием диэтанолдитиокарбамата [451] и дитиокарбамата иминодиуксусной кислоты [452].

Осмий (IV) (0,8—22 мкг/мл) титруют диэтанолдитиокарбаматом при рН 5 и в 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Не мешают амперометрическому титрованию Pt(IV) и Rh(III); мешают Ru(VI), Ir(IV) и Pd(II). Возможно последовательное титрование Au(III) и Os(VI) при соотношении Au : Os = 1 : 10 и 10 : 1 [559].

Иридий (IV) (0,002—0,2 мг в 40 мл) в платиново-иридиевом сплаве титруют 0,001 M раствором диэтанолдитиокарбамата калия (который взаимодействует с Ir(IV) быстро при комнатной температуре) при рН 3,5—4,0 с графитовым электродом. Электродом сравнения служит насыщенный каломельный полуэлемент. Амперометрическое титрование рекомендуют выполнять по волне восстановления Ir(IV) (0,2—0,46 В), так как волну окисления реагента (0,4—0,8 В) использовать нельзя ввиду окисления при этих же значениях потенциала Ir(III). Определению не мешают ионы Fe(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Hg(II), Cu(II). Относительная ошибка определения не превышает 2,0% [558].

Разработан биамперометрический метод титрования Hg(II) и Bi(III) в среде безводной уксусной кислоты и в смесях ее с инертными растворителями на фоне ацетата натрия или перхлората лития бензольным раствором диэтилдитиокарбамата свинца [175].

Предложен метод экстракционно-биамперометрического определения Cu, In, Bi и Zn, который заключается в титровании этих элементов диэтилдитиокарбаматом свинца, дитизоном или ЭДТА в среде безводной уксусной кислоты в смеси ее с хлороформом, бензолом или

$\text{CCl}_4$ ; конечная точка титрования определяется с помощью платинового микроэлектрода [176].

Для упрощения и ускорения определения предложен реэкстракционно-амперометрический метод титрования, по которому к экстракту добавляют водную фазу подходящего состава и титруют  $0,0001$ — $0,01$  *M* раствором ЭДТА с применением двух вращающихся платиновых электродов, поляризуемых при  $0,5$ — $0,7$  *B*. Кривые титрования диэтилдитиокарбаматов *Cu*, *Cd*, *Pb*, *In* и *Bi* в  $\text{CCl}_4$  имеют четкую точку эквивалентности и соответствуют теоретическим кривым [343].

**Потенциометрическое титрование.** Методом потенциометрического титрования с серебряным индикаторным электродом, основанным на различной растворимости диэтилдитиокарбаматов металлов, можно определить из одной навески последовательно *Cu* и *Pb*, *Ag* и *Zn* и другие пары металлов [1485]. Аналогичный принцип положен в основу метода определения *Pb* в присутствии избытка *Zn* [1035].

Последовательное титрование *Pb* и *Cd* (при отношении *Pb* : *Cd* от  $1 : 1$  до  $1 : 5$ ) проводят диэтилдитиокарбаматом натрия при *pH*  $1$ — $12$  по компенсационной схеме с применением высокоомного потенциометра *P-307* и с использованием ртутного индикаторного электрода и насыщенного каломельного электрода в качестве электрода сравнения. Ошибка определения  $1$  *мг* *Pb* или *Cd* в  $50$  *мл* раствора составляет  $1$ — $2\%$  [167].

Свинец ( $5$ — $25$  *мг*) в присутствии кадмия (при отношении *Pb* : *Cd* =  $1 : 5$ ) определяют в свинцовых концентратах потенциометрическим титрованием с индикаторным ртутным электродом при *pH*  $2$ — $2,5$  диэтилдитиокарбаматом натрия. Электродом сравнения служит насыщенный каломельный полуэлемент. Титрование проводят по компенсационной схеме на высокоомном потенциометре *P-307*. Мешающие элементы маскируют пирофосфатом натрия или выделяют свинец в виде сульфата, который затем растворяют в тартратном буферном растворе и титруют диэтилдитиокарбаматом натрия. Таким же способом титруют висмут в растворах, не содержащих мешающих элементов, при *pH*  $6$ — $6,5$ , в растворах, содержащих лимонную кислоту, *Cd* и *In* при *pH*  $2$ — $2,5$  и в растворах, содержащих *Tl(I)* и *Ni(II)*, при *pH*  $5,5$  [260].

Индий ( $6,88 \cdot 10^{-3}$ — $3,48 \cdot 10^{-4}$  *г-ион/л*) в марганцевых сплавах можно определить потенциометрическим титрованием пиперидин-, циклогексил- и фенилдитиокарбаматами [236]. При определении *In* растворами диэтилдитиокарбамата натрия относительная ошибка —  $\sim 3\%$  [1521], а при определении *Zn* —  $1$ — $2\%$  [543].

Потенциометрическое титрование *Ag*, *Cu* и *Cd* при их совместном присутствии можно проводить в водно-органических средах с использованием платинового электрода для индикации точки эквивалентности. При этом титрование серебра диэтилдитиокарбаматом невозможно, если растворы содержат этанол, изобутанол, глицерин или ацетон, в то время как при титровании меди в этих условиях получают стабильные скачки потенциала, и воспроизводимость результатов улучшается по сравнению с водными растворами [434].

Диэтилдитиокарбамат *Zn* титруется в ацетон-диметилформамид-

ных растворах гидроокисью тетраэтиламмония как двухосновная, а диэтилдитиокарбаматы Вi и In — как трехосновные кислоты с одним скачком [6]. Максимальная относительная ошибка определения  $10-15 \text{ мг Zn}$ ,  $7-14 \text{ мг In}$  и  $9-19 \text{ мг Вi}$  составляет соответственно  $\pm 0,85$ ,  $2,08$ ,  $2,15\%$ . Определение возможно в присутствии Cu, Co и Ni [7].

**Радиометрическое титрование.** Метод титрования с использованием радиоактивных изотопов в качестве индикаторов для определения конечной точки титрования предполагает образование двухфазных систем. Были разработаны методы радиометрического титрования с использованием соответствующих радиоактивных изотопов металлов или же реагентов, содержащих радиоактивный изотоп  $^{35}\text{S}$ .

Последовательное радиометрическое титрование Zn и Cd при совместном присутствии по методу осаждения проводили 5-метилпиразолиндитиокарбаматом натрия.

Радиометрическое титрование различных количеств таллия с использованием изотопа  $^{204}\text{Tl}$  по методу осаждения дает точные результаты определения (точность определения —  $\pm 5\%$ ). Осуществлено также радиометрическое титрование таллия (III) по методу экстракции [68]. Разработан метод последовательного радиометрического титрования пар элементов, таких как Tl(III)—In(III), Tl(III)—Zn(II), Cd(II)—Zn(II) и др., по методу осаждения их 3-метил-5-фенилпиразолиндитиокарбаматом натрия, содержащим изотоп  $^{35}\text{S}$ . Метод последовательного радиометрического титрования дитиокарбаматами, содержащими  $^{35}\text{S}$ , применен для определения Zn и Cd в люминофорах [69]. Полученные при использовании этого метода новые формы кривых радиометрического титрования и их применение в анализе даны в работе [722].

Основываясь на рядах обмена, разработан принципиально новый метод радиометрического определения металлов без удаления обычно мешающих элементов. Проведено определение In в присутствии Tl, Cu, Вi и других элементов (стоящих слева в ряду обмена) путем их экстракции в виде пиразолиндитиокарбаматных комплексов и последующего обмена определяемых ионов на ионы  $^{65}\text{Zn}$  [70]. При определении Tl(III) в алюминии используется реакция обмена ионов Tl на ионы  $^{114}\text{In}$  (индий связан в пиразолиндитиокарбаматный комплекс). В работе [70] даны расчетные формулы и калибровочные графики. Разработан метод определения  $^{60}\text{Co}$  обменом с ионами Hg(II) [1866].

**Иодометрическое титрование.** Титрование проводят в кислой или нейтральной среде, так как в щелочной среде происходит окисление лигандов до сульфатов. Кроме того, иодометрическое титрование затрудняется из-за образования иодом соединений с тиурамдисульфидами и аддуктов с дитиокарбаматами металлов. Эти ограничения частично устраняются при титровании дитиокарбаматов металлов в органических растворителях, не смешивающихся с водой.

Разработан метод двухфазного иодометрического титрования диэтилдитиокарбаматов Pb, Hg, Zn и Cd в хлороформе. При титро-

вании иодом конечную точку определяют по появлению окрашивания от избытка иода в органической фазе. При обратном титровании известное количество иода в водном растворе титруют раствором диэтилдитиокарбамата металла до исчезновения в водном растворе полосы поглощения при 510 *нм.* обусловленной иодом [959]. Крахмал для фиксации конечной точки не применяли [1496]. Крахмал применяют обычно в методах обратного титрования. Для определения диметилдитиокарбаматов Zn, Fe(III), Ag и диэтилдитиокарбамата Zn, малорастворимых в воде, проводят окисление пробы 0,1 *N* раствором J<sub>2</sub> в смеси H<sub>2</sub>O—CHCl<sub>3</sub> в присутствии ЭДТА.

Пробу (0,2–0,3 г) растворяют в 100 *мл* CHCl<sub>3</sub> и кипятят 1 час. Фильтруют, прибавляют 100 *мл* 0,25 *M* J<sub>2</sub>, а затем еще 10 *мл* 0,1 *N* раствора J<sub>2</sub> (при перемешивании) до появления желтой окраски и титруют 0,1 *N* раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии крахмала [1293].

Еще раньше был разработан метод двухфазного иодометрического титрования, в котором найдены оптимальные условия определения меди и других тяжелых металлов. К хлороформным экстрактам добавляли небольшое количество воды и стандартный раствор иода, избыток которого титровали тиосульфатом. Крахмал добавляли в водную фазу в конце титрования. Таким методом проведено определение Cu и Fe в почвах [200] и Sb, Fe, Zn в резинах [196].

Точный и простой метод определения следов кобальта разработан с использованием иод-азидной реакции, индуцируемой диэтилдитиокарбаматом натрия [1169]. Присутствие в растворе ионов кобальта тормозит реакцию окисления, так как реагент связывается в комплекс и расход иода уменьшается пропорционально его концентрации.

В конические колбы емкостью 100 *мл* (содержащие бидистиллят в таком количестве, чтобы после добавления всех реагентов объем не превышал 50 *мл*) вносят переменные количества от 0,5 до 12 *мкг* Co, 162 *мкг/мл* диэтилдитиокарбамата натрия и затем (через 1 мин.) 5 *мл* (1 г) раствора азиды натрия. Раствор нейтрализуют 0,1 *M* HCl до pH 6,9±0,1. Через 10 мин. вносят пипеткой 10 *мл* 0,02 *N* раствора иода и перемешивают содержимое в течение двух минут. Избыток иода оттитровывают 0,02 *N* раствором арсенита натрия в присутствии крахмала.

Метод позволяет определять 0,3–1 *мкг* кобальта в 5 *мл* раствора и 1–10 *мкг* в 50 или 100 *мл* раствора с относительной ошибкой ±5. Время определения — 20 мин. Определению не мешают щелочные и щелочноземельные элементы, 1000-кратные количества Mn(II), 100-кратные — Al и Zn, 5-кратные — Cr(III) и равные с кобальтом количества ионов UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Bi, Pb, Mo и Hg. Ионы Cu, Cd, Pb и Fe мешают определению в количествах выше 2 *мкг* (никель мешает в еще меньших количествах) [1170]. Аналогичный принцип применен для определения 0,5–8 *мкг* ртути(I, II). Он основан на ингибировании ртутью каталитической реакции окисления азиды иодом в присутствии дитиокарбаматов диаминов [127].

## ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Для фотометрических определений применяются, главным образом, реагенты, образующие растворимые в воде комплексы с ионами элементов (дитиокарбаматы аминокислот и аминоспиртов). В других

случаях создают гомогенную среду при помощи смешивающихся с водой растворителей или проводят турбодиметрическое определение.

**Медь.** Диэтилдитиокарбамат натрия используется для фотометрического определения меди в воде без экстракции в растворах 0,25 *M* аммиака. Небольшие количества цинка и свинца не мешают определению до 10 *мкг* меди. Поглощение диэтилдитиокарбамата меди измеряют при 415 *нм*. Окраска устойчива в растворе бутанола в течение 15 мин. [1336, 1354]. Введение избытка диэтилдитиокарбамата натрия повышает устойчивость окраски [607]. При содержании меди 0,12—0,34% в хвостах от флотации полиметаллических руд результаты хорошо совпадают с полученными другими методами [408].

Диэтилдитиокарбамат натрия применяют для турбодиметрического определения меди в гидроокиси натрия. Для стабилизации коллоидного раствора используют гуммиарабик [1079].

В последнее время разработан новый перспективный фотометрический метод для определения меди с использованием пленки, приготовленной из желатина [1304].

Пленку желатина вырезают по размеру кюветы, заливают на ночь 1%-ным водным раствором  $\text{CuCl}_2$ , затем в течение 3 час. промывают водой и сушат. Пленку погружают на 15 мин. в исследуемый раствор с рН 5,6 (ацетатный буферный раствор), содержащий 3—30 *мкг* меди, затем промывают водой и тотчас погружают на 3 мин. в раствор диэтилдитиокарбамата натрия (2 г реагента растворяют в 20 *мл* ацетатного буферного раствора и разбавляют водой до 100 *мл*). В слое желатина образуется комплекс с максимумом поглощения при 450 *нм*, интенсивность окраски которого пропорциональна концентрации меди. Окрашенную пленку закрепляют в кювету (1 *мм*) и измеряют оптическую плотность при 450 *нм*. Относительная ошибка определения —  $\pm 5\%$ .

Морфолиндитиокарбамат применяют для фотометрического определения  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  в водно-метанольной среде [967]. Типеразинбис-дितिокарбамат натрия осаждает медь в виде желто-бурого осадка, малорастворимого в воде и органических растворителях [1041]. Разбавленные коллоидные растворы этого соединения в воде, стабилизированные поливиниловым спиртом (0,02%), подчиняются закону Бера в интервале концентраций меди  $5 \cdot 10^{-6}$ — $1,8 \cdot 10^{-4}$  *моль/л*. Определению не мешают (в присутствии ЭДТА и цитрата натрия)  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{As}$  и  $\text{Sn}$ . Мешают  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Bi}$ .

Диэтанолдितिокарбамат применяют для фотометрического определения в водных растворах  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  [1383] или пар элементов  $\text{Cu}$  и  $\text{Ni}$  [648],  $\text{Cu}$  и  $\text{Co}$  [618]; для определения  $\text{Cu}$  в смазочных маслах [1626], растворах [928, 1545] и сплавах [1503], сталях, баббитах и алюминиевых сплавах [446].

Диэтанолдितिокарбамат используют, как реагент, для спектрофотометрического определения  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Te}$  [1652].

К растворам каждого из элементов добавляют 1 *мл* 20%-ного раствора лимонной кислоты, устанавливают рН 5,5—9,5, добавляют  $\text{HCl}$  и 3 *M*  $\text{NH}_4\text{OH}$ , приливают 1 *мл* 0,5%-ного водного раствора реагента и разбавляют водой до объема 100 *мл*. Измеряют оптическую плотность при максимумах светопоглощения: 363 *нм* ( $\text{Cu}$ ), 432 ( $\text{Bi}$ ), 635 ( $\text{Co}$ ), 390 ( $\text{Ni}$ ) и 420 *нм* ( $\text{Te}$ ). Окраска реагентов устойчива в течение 25 мин., за исключением комплекса теллура.



Чувствительность определения  $\text{Bi} — 0,21 \text{ мкг}$ ,  $\text{Co} — 0,075$ ,  $\text{Cu} — 0,004$ ,  $\text{Ni} — 0,01$  и  $\text{Te} — 0,04 \text{ мкг}$  в  $5 \text{ мл}$  [1652].

Высокой избирательностью отличаются методы, в которых используются тиурамдисульфиды. Разработаны различные варианты определения меди с помощью тетраэтилтиурамдисульфида. Предложено определять медь в металлах [335], сталях, технических щелочах, минеральных водах, молоке, растениях, рудах [1285], карбонатах, в плазме крови грудных детей [1008], в водах [650], в кальцитах [1601].

Определение меди спиртовым раствором тетраэтилтиурамдисульфида несколько затруднено, так как необходимо отделять железо (III), растворы солей которого окрашены также в желтый цвет. В качестве маскирующих веществ были использованы фториды щелочных металлов, фосфорная кислота и др. Микроколичества меди определялись в металлическом цинке, алюминии, ртути, вольфраме, олове, марганце, мышьяке и сурьме. Следует отметить, что определение меди следует вести в слабокислых растворах при  $\text{pH} 5—7$  [335].

Диморфолинтиурамдисульфид с ионами меди в ацетоне или диметилформамиде поглощает свет при  $425 \text{ нм}$  и пригоден для определения в кислой среде ( $3—8 \text{ M HCl}$ ) [1310].

**Золото.** В промышленных образцах его определяют в  $2 \text{ M HCl}$ , измеряя оптическую плотность растворов соединения  $\text{Au}$  с морфолиний морфолиндитиокарбаматом при  $317 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 37\ 250$ ). Максимум при  $278 \text{ нм}$  не используется, так как в этой области сильно поглощает свет реагент [1190].

Диэтанолдитиокарбамат золота имеет максимумы на кривой светопоглощения при  $275$  и  $315 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 4000$ ). Реагент не мешает определению, так как поглощает свет в коротковолновой части спектра при  $\sim 290 \text{ нм}$ . Закон Бера (при  $315 \text{ нм}$ ) соблюдается для концентраций золота от  $0,01$  до  $0,1 \text{ мг}$  в  $25 \text{ мл}$  раствора. Оптическая плотность сохраняется постоянной при  $\text{pH} 5—7$  и в области от  $\text{pH} 3$  до  $1,0 \text{ M HCl}$ . В среде  $1,0 \text{ M}$  соляной кислоты определению золота не мешают элементы, не взаимодействующие с дитиокарбаматами, а также  $\text{In}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Ga}$ , 100-кратный избыток  $\text{Ni}$ , 10-кратный избыток  $\text{As(V)}$  (мешает ли больший избыток  $\text{As(V)}$  — не известно). Относительная ошибка определения не превышает  $3\%$  при незначительном избытке ртути и меди. Влияние серебра легко устраняется добавлением хлорида. Определению мешают  $\text{Te(III)}$ ,  $\text{Sb(V)}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Se(IV)}$  и  $\text{Pb}$ .

Поскольку индий в кислых средах не взаимодействует с диэтанолдитиокарбаматом, спектрофотометрическое определение золота в индиевых сплавах выполняют в  $0,1—1,0 \text{ M}$  кислоте.

В гальванических ваннах определение золота проводят при  $\text{pH} 5—6$ . При этом значении  $\text{pH}$  удалось устранить влияние железа (III) путем маскирования фторидом натрия. Результаты анализа индиевого сплава обработаны статистически. Для семи определений со средним содержанием золота  $2,78\%$  получен интервал  $2,76—2,81\%$   $\text{Au}$  (погрешность измерения  $0,9\%$ ) [467].

**Цинк.** Диэтилдитиокарбамат натрия применяют для турбодиметрического определения цинка в морской воде [613, 1262] и ривин [1158]. Для стабилизации коллоидов применяют желатин. Мешающие элементы маскируют ЭДТА.

**Висмут.** Диэтилдитиокарбамат натрия используется для быстрого фотометрического определения Вi в водно-ацетоновой среде [1651]. Глициндитиокарбамат аммония применяют для определения Вi в присутствии больших количеств Сu и Pb. Для маскировки используют ЭДТА и KCN [975].

**Уран и молибден.** При совместном присутствии уран и молибден определяют диэтанолдитиокарбаматом каждый отдельно или в смеси в пределах концентраций Mo(VI) от 0,1 до 15 мкг/мл и U (VI) от 2 до 25 мкг/мл с хорошей воспроизводимостью. Показано, что молибден и уран не связываются ЭДТА. Найдено, что ряд катионов не мешает определению U и Mo, если они маскируются с помощью ЭДТА. В присутствии ЭДТА определению U и Mo не мешают Al, Zr, Mn, Fe, As, Sn и Pt. Определению урана мешают фосфат- и борат-ионы; определению молибдена они не мешают. Молибден имеет устойчивое постоянное поглощение при pH 0—4 и pH 4—8. Окраска молибдена появляется через 5 мин. после прибавления реагента и остается постоянной в течение 15 мин. Желтая окраска уранового комплекса при pH 7,5—8,2 появляется через 30 мин. и не изменяется в течение 2 час. [974].

**Кобальт.** Для фотометрического определения кобальта используют диэтанолдитиокарбамат [1308, 1322], гидразоний гидразиндитиокарбамат [972] и дитиокарбамат иминодиуксусной кислоты [487]. Все предлагаемые методы идентичны.

Окраска растворов соединения кобальта с дитиокарбаматом иминодиуксусной кислоты подчиняется закону Бера при содержании Co от 0,01 до 0,1 мг в 50 мл раствора. Никель(II) и железо(II, III) также взаимодействуют с этим реагентом при pH 5—6, однако их комплексы не образуются при pH < 2, в то время как комплекс кобальта устойчив в течение 2 час. даже в 4,0 M HCl. Определению кобальта не мешают такие металлы, как Mn, Cr, Ti, Nb, Ta, Al и Mo при соотношении Co : Mo = 1 : 5. Чувствительность определения Co — 0,2 мкг в 1 мл раствора.

**Железо.** Гидразиндитиокарбамат гидразония образует окрашенные растворимые в воде соединения с железом и ванадием. Для определения Fe(II) и Fe(III) устанавливают pH 4—6, добавляют 10-кратный избыток реагента и измеряют оптическую плотность при 560—580 нм по отношению к раствору сравнения, содержащему все компоненты, кроме железа [1307].

**Ванадий.** Комплекс ванадия с гидразиндитиокарбаматом гидразония образуется при pH 5 ( $\lambda_{\max} = 460 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 2,2 \cdot 10^2$ ). В этих условиях железо хорошо связывается в комплекс с лимонной кислотой и не мешает определению ванадия. Разработана методика определения ванадия в образцах глинистых илов без отделения сопутствующих элементов [127].

**Никель.** Для определения никеля используется 4-аминопиридино-

вая соль 4-пиридиндитиокарбамовой кислоты. При использовании в качестве экстрагента амилового спирта экстрагируются только кобальт и никель. Соединение никеля в амиловом спирте имеет максимум поглощения при  $\lambda = 460 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 1 \cdot 10^4$ ), а соединение кобальта — при  $\lambda = 360 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 1,7 \cdot 10^4$ ). Определению никеля не мешают 2-кратный избыток Co, 100-кратный — Pb, Te, Mn, V, Mo и W, 200-кратный — Zn и Ti, 1000-кратный избыток Fe, а висмут мешает в любых концентрациях [154].

**Рений.** Для определения рения используют пирролидиндитиокарбамат аммония [1192]

Рений (3—25 *мкг* в 10 *мл* раствора) определяют с помощью пирролидиндитиокарбамата аммония в 10 *M* растворах HCl. Растворы предварительно нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 мин., затем выдерживают в течение 40 мин. при комнатной температуре. Оптическую плотность растворов измеряют при 243 *нм*, используя раствор реагента в качестве раствора сравнения [1192].

По другому способу определение 5—60 *мкг* рения в 10 *мл* раствора проводят в 8,5 *M* HCl. Оптическую плотность измеряют через 40 мин. при 268 *нм* относительно раствора сравнения, содержащего реагент. Аналогично поступают при определении рения с морфолондитиокарбаматом морфолиния. Нагревание в этом случае не требуется. При содержании рения 3—30 *мкг* измерение оптической плотности проводят при 270 *нм*, при содержании 20—200 *мкг* — при 344 *нм* [1187].

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В методах экстракционно-фотометрического определения наиболее часто применяют дитиокарбаматы вторичных аминов. Избирательность достигается выбором оптимальных значений pH, использованием маскирующих веществ и применением реагентов в виде комплексов (см. также раздел «Обменно-экстракционные методы»). Экстракционно-фотометрические определения элементов обычно сопровождаются их концентрированием и отделением от сопутствующих и близких по химическим свойствам элементов, что само по себе приводит к увеличению чувствительности и избирательности методов с применением дитиокарбаматов.

**Медь.** Для определения меди разработано наибольшее число экстракционно-фотометрических методов. Имеется ряд обзорных работ, в которых систематизируются методы определения меди (II) дитиокарбаматами [380—384].

Разработан универсальный метод определения меди диэтилдитиокарбаматом натрия в сплавах алюминия и других промышленных объектах.

К навескам 0,1—1 *г* образцов приливают 1—5 *мл* HNO<sub>3</sub> ( $d = 1,4$ ), 1—10 *мл* HCl ( $d = 1,19$ ), 30%-ную H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и кипятят. Затем добавляют 2 *мл* цитрата аммония (40%-ный раствор), 10 *мл* ЭДТА (20%-ный раствор), нейтрализуют по лакмусу до pH 8—10, 3 *мл* 10%-ного NH<sub>4</sub>OH, приливают 10 *мл* диэтилдитиокарбамата натрия (1%-ный раствор), 25 *мл* хлороформа и экстрагируют в течение 10 мин. Повторяют экстракцию чистым хлороформом (2 × 10 *мл*) и объединенные экстракты доводят хлороформом до метки в колбе емкостью 50 *мл*. После фильтрования через сухой бумажный фильтр

измеряют оптическую плотность хлороформных растворов на фотоэлектроколориметре при 436  $\mu\text{м}$  в кюветках 30—50  $\text{мм}$ .

Закон Бера для диэтилдитиокарбамата меди соблюдается в интервале концентраций  $\text{Cu(II)}$  от 0 до 140  $\mu\text{кг}$  в 50  $\text{мл}$  раствора.

Определению не мешают большие количества (до 2  $\text{г}$ )  $\text{NaI}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , оксалатов, тартратов, комплексонатов щелочных и щелочноземельных элементов,  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ , меньше чем 1  $\text{г}$   $\text{As(V)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{Al}$ . Мешают определению  $\text{Ag}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{V}$ . Время определения 40 мин.; относительное стандартное отклонение —  $\pm 5$  [1388].

Диэтилдитиокарбамат натрия применяют для определения меди в бериллии. Предел обнаружения — 0,28  $\mu\text{кг}$   $\text{Cu}$  в присутствии 1  $\mu\text{г}$   $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ . Мешают определению  $\text{Mn}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  [1354]. В биологических материалах для маскировки  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Fe}$  используют ЭДТА. (Диэтилдитиокарбамат меди экстрагируется при  $\text{pH}$  9—10 хлороформом [808, 888].)

Малые количества меди определяют в углеродистой, быстрорежущей и нержавеющей стали, в алюминиевых сплавах и баббитах в присутствии аммиака и избытка ЭДТА. Определению мешает висмут, который не маскируется ЭДТА. Поэтому измеряют суммарную оптическую плотность соединений  $\text{Bi}$  и  $\text{Cu}$ , после чего хлороформный экстракт обрабатывают  $\text{KCN}$  для удаления  $\text{Cu}$ ; измеряют оптическую плотность остатка для определения  $\text{Bi}$ , а  $\text{Cu}$  определяют по разности [767].

Определение  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  при совместном присутствии проводят дифференциальным методом [756].

При анализе воды определению меди в присутствии ЭДТА мешают, кроме  $\text{Bi}$ , соединения, обладающие окислительно-восстановительными свойствами, которые окисляют реагент до тиурамдисульфида, а  $\text{Cu(II)}$  восстанавливают до  $\text{Cu(I)}$  [1072].

Маскировку примесей ЭДТА и оксикислотами применяют при экстракционно-фотометрическом определении меди в алюминии и сталях [17], тантале [994], титане, цирконии и их солях [1627], олово-цинковых сплавах [1503], теллуре [1653], электролитическом кадмии [1297], ферритах [159], серебре (после отделения его дитизоном) [1241], марганцевых рудах [796], свинце и цинке [797], препаратах галлия высокой частоты [1058], минеральном сырье [372], соленой воде [1586] и резинах [196].

Чувствительность экстракционно-фотометрического определения меди можно повысить, если для ее определения использовать иод-азидную реакцию, на которую оказывает каталитический эффект диэтилдитиокарбамат натрия [31, 33] и ингибирующий — диэтилдитиокарбамат меди [32]. Определение  $6 \cdot 10^{-6}\%$  меди в 1  $\text{г}$   $\text{NaCl}$  проводят в метанольно-хлороформных растворах. Уменьшение оптической плотности органической фазы, содержащей диэтилдитиокарбамат меди, пропорционально ее концентрации, так как часть ее расходуется на ингибирование иод-азидной реакции в водной фазе. Аналогично ведут себя комплексы  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$  и других тяжелых металлов. Чувствительность определения меди таким методом возрастает в 50 раз [30, 34].

Для повышения избирательности медь определяют в среде трихлоруксусной кислоты. Железо при этом маскируют цитратами [498].

Диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат применяют для определения  $\text{Cu}$  из кислых растворов.

К аликвотной части нейтрального раствора образца объемом 30 мл добавляют 10 мл 25%-ного раствора цитрата аммония и 5 мл 30%-ной  $\text{HCl}$ . Экстрагируют в течение 30 сек. диэтиламмоний диэтилдитиокарбаматом (0,2%-ный раствор в хлороформе или  $\text{CCl}_4$ ) и после отделения органической фазы измеряют оптическую плотность при 440 нм относительно раствора реагента.

Этим способом  $\text{Cu}$  определяют в бумаге и целлюлозе [690], алюминиевых сплавах [767], в свинце [1204], висмуте [1167] и материалах, используемых в резиновой промышленности [1634].

Пирролидиндитиокарбамат натрия применяют для определения меди в металлургическом сырье, сталях и сплавах [1151]. В отсутствие висмута проводят прямое измерение оптической плотности органической фазы при 436 нм. В присутствии  $\text{Bi}$  и  $\text{Tl}$  медь определяют дифференциальным методом, измеряя оптическую плотность первого раствора относительно  $\text{CCl}_4$  экстракта (для маскировки меди применяют раствор  $\text{KCN}$ ) [1150].

При определении меди в присутствии железа последнее предварительно удаляется экстракцией метилизобутилкетонем. Измерение оптической плотности хлороформных экстрактов проводят при 440 нм [1148]. В некоторых случаях экстракцию проводят нафталином [1745] или в присутствии поверхностно-активных веществ [1758].

Пиперидиний пиперидиндитиокарбамат образует с ионами  $\text{Cu(II)}$  соединение, экстрагируемое  $\text{CCl}_4$  при pH 10,5. Для маскировки  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Zn}$  применяют смесь пирофосфата натрия и цитрата аммония. Кобальт и никель маскируются диметилглиоксимом, образующиеся соединения не экстрагируются в условиях опыта [1317].

Морфолиний морфолиндитиокарбамат применяют для определения меди в биологических материалах. При содержании  $\text{Cu}$  0,004—0,04% относительная ошибка определения —  $\pm 6\%$  [636]. В присутствии  $\text{Fe}$  определение  $\text{Cu}$  с помощью этого реагента проводят дифференциальным методом [637].

3,5-Дифенилпиразолиндитиокарбамат натрия вдвое повышает чувствительность определения меди [80, 86] по сравнению с реагентами, описанными выше.

Тиурамдисульфиды являются избирательными реагентами для меди. В этих случаях медь можно определять без введения маскирующих веществ. Экстракционно-фотометрическому определению меди с тетраэтилтиурамдисульфидом не мешают  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Мешают определению  $\text{Ag(I)}$  и  $\text{Hg(II)}$ , которые образуют еще более прочные, чем медь, но бесцветные комплексы. Экстракцию проводят хлороформом при pH 3,5—4,5. Окраска органической фазы устойчива в течение суток. Измерения оптической плотности проводят при 435 нм. Растворы подчиняются закону Бера при концентрации  $\text{Cu}$  от 0,1 до 4,8 мкг в 1 мл [818].

Сравнение тиурамового и диэтилдитиокарбаматного методов определения меди в почвах показало, что тиурамовый метод, как более селективный и простой в исполнении, может быть использован для серийных анализов при определении содержания меди в почвах [128].

**Определение меди тетраметилтиурамдисульфидом [213].** Аликвотную часть анализируемого раствора подкисляют 1–2 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и нагревают до кипения, затем добавляют 2–5 мл насыщенного этанольного раствора реагента и после охлаждения раствора до комнатной температуры экстрагируют образовавшееся соединение 5–10 мл хлороформа, измеряют оптическую плотность и по калибровочному графику находят количество  $\text{Cu}$ .

Таким путем определяют  $\text{Cu}$  в газированной воде [241], в колчеданных рудах [334], а также этот метод нашел применение в практике судебной медицины [1].

Разработан метод, который основан на восстановлении  $\text{Cu(II)}$  аскорбиновой кислотой или солянокислым гидроксиламином с последующим окислением  $\text{Cu(I)}$  0,2%-ным хлороформным раствором тетраметилтиурамдисульфида до  $\text{Cu(II)}$ ; при этом образуется диметилдитиокарбамат меди (II) [330]. Следует заметить, что методы определения меди с помощью тиурамдисульфидов не отличаются по чувствительности от методов определения меди с дитиокарбамами.

Чувствительность повышается при использовании тиурамдисульфидов таких реагентов, как пиразолиндитиокарбамат и его производные [73, 74]. Так, 3,5-дифенилдипиразолинтиурамдисульфид позволяет проводить определение  $10^{-5}$  —  $10^{-6}\%$   $\text{Cu}$  в сталях, сплавах и полупроводниковых материалах [129].

**Серебро.** Разработан метод экстракционно-фотометрического определения  $\text{Ag}$  в чистых растворах. Соединение  $\text{Ag}$  с диэтилдитиокарбаматом натрия экстрагируют  $\text{CCl}_4$  при pH 2,6–5. Измерение оптической плотности проводят при 340 нм. Предел обнаружения — 10 мкг  $\text{Ag}$  [1541].

**Золото.** Соединение  $\text{Au(III)}$  с диэтилдитиокарбаматом натрия (1 : 3) экстрагируется трибутилфосфатом из хлоридно-аммиачного буферного раствора при pH 8,5–9,5. Для завершения реакции смесь выдерживают 10 мин. Оптическую плотность экстракта измеряют при 420 нм ( $\epsilon = 6930$ ) через 15 мин. после экстракции. Закон Бера выполняется в области концентраций  $\text{Au}$  от 4 до 970 мкг в 10 мл экстракта. Относительная ошибка определения —  $\pm 3\%$  [1142].

**Цинк.** В продуктах резиновой промышленности [1158] и морской воде [1262] цинк определяют в виде соединения с диэтилдитиокарбаматом после экстракции его эфиром. Измеряют оптическую плотность при 262, 280 или 295 нм [1157].

**Кадмий.** Возможности применения дитиокарбаматов для определения кадмия (так же как и цинка) ограничены, так как многие элементы в условиях опыта образуют окрашенные соединения, в то время как соединения кадмия поглощают свет в УФ-области спектра. Для определения кадмия в виде соединения с диэтилдитиокарбаматом [681] и пирролидиндитиокарбаматом экстракцию хлороформом

проводят при pH 4—5 в течение 1 мин. Измеряют оптическую плотность растворов при 262 нм относительно раствора сравнения, содержащего реагент. Определению 2 мкг Cd не мешают Ce(III), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [1096].

**Ртуть.** В присутствии Fe, Cl, La, Mo, Pu, Ru, Zr и других радиоактивных элементов Hg(II) определяют с помощью диэтилдитиокарбамата. Измеряют оптическую плотность экстрактов в CCl<sub>4</sub> при 278 нм относительно раствора сравнения, содержащего реагент. Экстракцию проводят в течение 5 мин. 10 мл CCl<sub>4</sub> при pH 9,3—10,0 после добавления 1 мл 0,2%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия из карбонатных буферных растворов, содержащих 1 мл 1,0%-ного KCN и 5 мл 5%-ного раствора ЭДТА. Окраска экстрактов не изменяется в течение 8 час. Мешающее влияние Ru, если он присутствует в количествах > 200 мкг, устраняют предварительным окислением (при кипячении) гипохлоритом. Коэффициент вариации — 2—5% при определении 10—50 мкг Hg(II) [980].

**Галлий.** Для экстракционно-фотометрического определения галлия в растворах применяют пирролидиндитиокарбамат аммония [1191].

Аликвотную часть исследуемого раствора, содержащего 20—250 мкг Ga, переносят в делительную воронку объемом 125 мл, устанавливая pH 4 ± 0,2. Добавляют 2 мл буферного раствора (или 3 мл, если количество Ga превышает 150 мкг) и 2 мл 0,1%-ного водного раствора пирролидиндитиокарбамата аммония (или 3 мл), перемешивают в делительной воронке и дают постоять 2 мин. Добавляют 10 мл хлороформа и встряхивают на механической мешалке в течение 30 сек. Для раствора сравнения проводят все те же операции, используя эквивалентные количества дистиллированной воды вместо раствора галлия. Фильтруют органическую фазу в кювету (*l* = 1 см), отбрасывая первые порции экстракта. Измеряют оптическую плотность при 308 нм относительно раствора сравнения. Измерения проводят не позже чем через 3 часа после прибавления реагента. Закон Бера соблюдается для концентрации 2—25 мкг Ga в 1 мл CHCl<sub>3</sub>.

Ацетатные и фосфатные буферные растворы мешают определению. При определении 10 мкг Ga не мешают 2 г NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. При определении 10 мкг Ga относительное стандартное отклонение — 0,71. Мешают ЭДТА, F<sup>-</sup>, тартрат, цитрат и почти все другие ионы, реагирующие с дитиокарбаматами [1191].

**Олово.** Разработан метод определения Sn в цинковых сплавах.

Сплав растворяют в чашке емкостью 200 мл, добавляя 10—15 мл HCl (1:1) и 10—15 капель H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Для удаления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> раствор нагревают. После охлаждения его переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Аликвотную часть (10—30 мл) раствора помещают в делительную воронку емкостью 100—150 мл, добавляют 5 мл 10%-ной лимонной кислоты на 0,1 г Zn, 5 мл ~50%-ного ЭДТА и по каплям NH<sub>4</sub>OH (1:1) до pH 8. Приливают 2 мл 2,5%-ного водного раствора пирролидиндитиокарбамата натрия и экстрагируют дважды или трижды 5—7 мл хлороформа. Органическую фазу отбрасывают (удаляют Sb, Bi, Tl, Cu и др.). К водной фазе добавляют лимонную кислоту до pH 5,2 и еще 3 мл пирролидиндитиокарбамата натрия, перемешивают и экстрагируют в течение 2—3 мин. 10 мл хлороформа. Оптическую плотность измеряют при 400 или 440 нм.

Метод применим при содержании Sn в сплаве 0,0035 (0,94%) [743, 1150].

**Свинец.** Предложен метод определения более 25 мкг свинца в растворах, не содержащих других элементов, основанный на

экстракции его в виде диэтилдитиокарбамата  $\text{CSi}_4$  при pH 3—9,5 [1541].

**Мышьяк.** Разработан метод определения As в чугунах и легированной стали, согласно которому мышьяк отделяют от основы и мешающих элементов, а затем экстрагируют хлороформом при pH 4,4 в виде пирролидиндитиокарбамата. Измерения оптической плотности проводят при 340—350 нм [1149, 1152].

В другом методе оптическую плотность растворов диэтилдитиокарбамата мышьяка в четыреххлористом углеводе измеряют при 340 нм. Предел обнаружения — 10 мкг As [1542].

Наибольшее распространение получил метод определения мышьяка, основанный на известной реакции между арсином и диэтилдитиокарбаматом серебра. Предел обнаружения — 0,1 мкг при навеске образца 50 мг [1703, 1811, 1836].

Анализируемый раствор, содержащий от 0 до 20 мкг As, вносят в реакционную колбу, разбавляют водой до 20 мл, добавляют 5 мл  $\text{HCl}$  ( $d=1,19$ ), 2 мл 15%-ного раствора  $\text{KJ}$ , 0,5 мл 40%-ного раствора  $\text{SnCl}_2$  в  $\text{HCl}$  и через 15 мин. вносят 3 г гранулированного цинка. Выделяющийся арсин поглощают пиридиновым раствором диэтилдитиокарбамата серебра. Оптическую плотность образовавшегося соединения красного цвета измеряют относительно холостого опыта при 540 нм. Окраска раствора устойчива в течение четырех часов, и только через сутки она уменьшается на 24%.

Определению мышьяка мешает фосфор [1592], т. к. в результате взаимодействия фосфина с диэтилдитиокарбаматом серебра появляется оранжевая окраска. Микроколичества  $\text{Sb}$  не мешают определению, хотя стибин также образует окрашенное соединение с диэтилдитиокарбаматом серебра.

Этот метод был усовершенствован для определения As в присутствии  $\text{Cu}$  [923]. Метод применяют для определения мышьяка в биологических материалах [798, 1128], в кислотах высокой чистоты [828], минеральных водах [899], в нефтях и газах [586, 1392], катализаторах крекинга нефти [1196, 1289], сере [1529], чугунах и сталях [1593], в плавиковой и кремнефтористоводородной кислотах [1277], речных и сточных водах [619], поваренной соли [1341], неорганических материалах [1100] и других объектах [653, 790, 893, 1094].

В работе [1294] проведено сравнение различных фотометрических методов, применяемых для определения мышьяка.

**Сурьма.** Разработан метод экстракционно-фотометрического определения сурьмы в цинковых сплавах в отсутствие висмута при помощи пирролидиндитиокарбамата натрия [1150].

Предложен спектрофотометрический метод определения  $\text{Sb}$  и  $\text{Sn}$  в железе и легированных сталях. После отделения элемента основы осаждением в виде сульфида комплексы с пирролидиндитиокарбаматом экстрагируют хлороформом при pH 8,5 и 4,5—4,8 и измеряют оптическую плотность соединения  $\text{Sb}$  при 380 нм, а  $\text{Sn}$  — при 400 и 440 нм. При навеске железа 2 г определяют 0,005%  $\text{Sb}$  и 0,0054%  $\text{Sn}$  [1151].

Более чувствительным является метод определения  $\text{Sb}$  в биологических материалах, когда  $\text{Sb}$  восстанавливается до стибина, который затем поглощается раствором диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине (по аналогии с As). Оптическую плотность окрашенного в крас-



ный цвет соединения (состав которого не установлен) измеряют при 510 *нм* ( $\epsilon = 18,2 \cdot 10^3$ ). Относительное стандартное отклонение — 0,065 [798].

Можно также измерять оптическую плотность органической фазы после вытеснения ионов  $\text{Ag(I)}$  и образования соединения  $\text{Sb}$  с 1,10-фенантролином [1643].

**Висмут.** Определению висмута в виде диэтилдитиокарбамата мешают, главным образом, ионы  $\text{Cu(II)}$ , которые маскируют цианидами [1148, 1174, 1543, 1624].

Разработан метод определения  $\text{Bi}$  в чистом золоте после удаления основы экстракцией диизопропиловым эфиром из растворов  $\text{HBr}$  [577]. Экстракцию проводят  $\text{CCl}_4$  после добавления 1 *мл* 2%-ного диэтилдитиокарбамата натрия к раствору с  $\text{pH}$  7—10. Для маскировки мешающих определению элементов в раствор вводят маскирующую смесь: 50 *г* ЭДТА, 50 *г*  $\text{KCN}$ , 11,5 *М*  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Закон Бера соблюдается для 0—20 *мкг*  $\text{Bi}$  в 5 *мл* экстракта. Измерение оптической плотности проводят при 367 *нм* в кювете с  $l = 1$  *см* ( $\epsilon = 9,5 \cdot 10^3$ ) [577].

При определении  $\text{Bi}$  в сплавах приведенная выше маскирующая смесь препятствует образованию окрашенных соединений с другими элементами, но большие количества  $\text{Pb}$  и  $\text{Hg}$  мешают определению  $\text{Bi}$ . Их влияние устраняется, если измерения оптической плотности проводить при 400 *нм*, однако чувствительность определения при этом несколько снижается [751].

В присутствии больших количеств  $\text{Fe}$  [1825] и  $\text{Cu}$  висмут экстрагируют 5 *М*  $\text{HCl}$  и определяют в виде хлоридного комплекса или с ксиленоловым оранжевым [1686].

Пирролидиндитиокарбамат применяют для экстракционно-фотометрического определения  $\text{Bi}$  в сплавах цинка. Измеряют оптическую плотность раствора в  $\text{CCl}_4$  при 360 *нм* относительно растворителя, если нет следов  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{Hg}$ . В случае их присутствия измерения проводят при 420 *нм* относительно холостого опыта [1150].

Оптимальные определяемые концентрации  $\text{Bi}$  с пирролидиндитиокарбаматом — 0,3—1,8 *мкг*. Закон Бера соблюдается в области концентраций  $\text{Bi}$  от 0 до 4 *мкг*.

В присутствии молибдена экстракцию рекомендуют проводить из щелочных растворов, где он не экстрагируется. Лучший экстрагент — метилизобутилкетон. Относительное стандартное отклонение при определении  $\text{Bi}$  — 0,8. Окраска устойчива в течение 3 час. Не мешают определению щелочные и щелочноземельные элементы, хлориды, бромиды, сульфаты, цитраты, тартраты, ЭДТА [1096].

3-Фенилпирозолидиндитиокарбамат натрия применяют для определения  $\text{Bi}$  в ниобатах калия, рублидия, лития и пятиокиси ниобия [81].

Морфолидиндитиокарбамат висмута экстрагируют расплавленным нафталином, затвердевший расплав отделяют, растворяют в  $\text{CHCl}_3$  и измеряют оптическую плотность при 365 *нм* [1699].

**Ванадий.** Для экстракционно-фотометрического определения ванадатов используют окрашенное в розовый цвет соединение с 5-фе-

пиперазолиндитиокарбаматом, образующееся в смеси растворителей (хлороформ — изоамиловый спирт 5 : 1). Оптическую плотность измеряют в максимуме светопоглощения при 530 *нм* ( $\epsilon = 9 \cdot 10^3$ ). Растворы подчиняются закону Бера в области концентраций *V* от 10 до 100 *мкг*. Не мешают определению щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные элементы, а также 10-кратный избыток *Bi*, *Re*, *Nb*. Мешают ионы *Cu*, *Mo*, *U*, *W*, большие количества винной кислоты и фторидов [84].

**Ниобий.** Установлено, что ниобий можно определять экстракционно-фотометрическим методом в виде разнолигандного комплексного соединения ниобия с пирролидиндитиокарбаматом и пирокатехином (1 : 2 : 1) в присутствии 100-кратных количеств *Ta*, *Ti* и *Fe(III)* (после восстановления *Fe(III)* до *Fe(II)* раствором *SnCl<sub>2</sub>* и связывания тантала в комплекс раствором *NH<sub>4</sub>F*). Экстракцию проводят хлороформом из 8 *M HCl*. Оптическую плотность измеряют при 440 *нм* [188].

**Молибден.** Для определения не менее 0,05% *Mo* в сталях и железе используют реакцию образования соединения желтого цвета с диэтилдитиокарбаматом натрия, которое экстрагируется хлороформом из среды 0,3—2,5 *M HCl* [1544]. Оптическая плотность хлороформных экстрактов изменяется незначительно в течение часа.

Экстракты (объемом 5 *мл*) подчиняются закону Бера при концентрациях *Mo* 1—5 *мкг* (измерения при 250 *нм*) и 10—60 *мкг* (измерения при 340 *нм*). Измерение оптической плотности диэтилдитиокарбамата молибдена проводят относительно хлороформа в кюветках с толщиной слоя 1 *см*. Определению 20 *мкг Mo* не мешают *Al*, *Mg*, *As(V)* и до 1 *г NaCl*. Мешают *Pb*, *Ag*, *Hg*, *Cd*, *Cu*, *Bi*, *Ni*, *Mn*, *Cr*, *Zn*, *Sn* и *Fe* в количестве 10 *мкг* (эти элементы должны быть удалены или замаскированы). В среде *HNO<sub>3</sub>* и *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* определение проводить нельзя [1544].

Определение молибдена в кислой среде можно проводить по желтой окраске соединения с раствором диэтилдитиокарбамовой кислоты в хлороформе. Однако чувствительность определения очень низкая ( $\epsilon = 280$ ) [567].

Предложен новый реагент — 3,5-дифенилпиперазолиндитиокарбамат натрия, который образует с молибденом в среде 6 *M HCl* соединение красного цвета, экстрагирующееся *CHCl<sub>3</sub>*. С помощью этого реагента проведено определение *Mo* в сплавах на основе *W* [85].

Соединение молибдена с 5-фенилпиперазолиндитиокарбаматом натрия (красного цвета) используют для его определения в препаратах вольфрамата натрия и других технических продуктах, содержащих вольфрам [71, 76].

Определение молибдена в чистых растворах проводят при pH 4,5, измеряя оптическую плотность при 388 *нм* ( $\epsilon = 8,5 \cdot 10^3$ ) окрашенного в красный цвет хлороформного экстракта соединения с пирролидиндитиокарбаматом аммония. Растворы подчиняются закону Бера при концентрации *Mo* 3—15 *мкг*. Определению *Mo* не мешают 500-кратный избыток ионов аммония, *Ca*, *Ce(III)*, *Mg*, *K*, *Na*, *Hg(II)*, *Cl<sup>-</sup>*, *Br<sup>-</sup>*, *ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>*, *NO<sub>3</sub><sup>-</sup>*, *CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>*, цитратов и тартратов [1096].

**Вольфрам.** Косвенный спектрофотометрический метод определения вольфрама в растворах основан на осаждении вольфрамата свинца и определении избытка последнего измерением оптической плотности хлороформного раствора его соединения с аммоний пирролиндидитиокарбаматом [757].

Точные результаты получают в том случае, когда W полностью находится в виде вольфрамата и отсутствуют ванадаты, хроматы и молибдаты. Относительное стандартное отклонение — 1,8—4.

Косвенный спектрофотометрический метод более чувствителен, чем атомно-абсорбционный и роданидный методы определения вольфрама, но требует больше времени и является менее избирательным [757].

**Селен.** Разработан метод определения селена при помощи пирролиндидитиокарбамата аммония. Комплекс Se(IV) экстрагируется в течение 45 сек. хлороформом при pH 4—5 в присутствии ЭДТА (для маскировки Ni). Оптическую плотность экстракта измеряют при 303 нм через 30 мин. после экстракции. Закон Бера соблюдается в области концентраций Se от 0,5 до 9 мкг. С диэтилдитиокарбаматом проведено определение Se(IV) и Se(VI) [1738].

При определении 5 мкг Se не мешают 500 мкг ионов тартрата, вольфрамата и силиката,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ . Относительное стандартное отклонение — 0,94 [1199].

**Определение 5—100 мкг Se(IV) [673].** К раствору пробы прибавляют раствор меди и сульфат гидроксилamina. Кипятят и выделяют образовавшийся  $\text{Cu}_2\text{Se}$  фильтрованием. Затем растворяют его в  $\text{HNO}_3$ , устанавливают pH 4,5 и экстрагируют Cu и Se диэтилдитиокарбаматом диэтиламония в  $\text{CCl}_4$ . Оптическую плотность диэтилдитиокарбамата меди измеряют при 436 нм. Количество Se рассчитывают, используя стехиометрический фактор.

**Теллур.** Наибольшее распространение получил экстракционно-фотометрический метод определения теллура с диэтилдитиокарбаматом натрия, предложенный Г. Боде [669]. Этот метод определения основан на отделении Te от больших количеств селена ( $\text{Se} : \text{Te} = 10^5 : 1$ ) [997] и сопутствующих элементов [1085].

В присутствии ЭДТА, тартрата и цианида маскируются почти все мешающие элементы. При pH 8—9,5 определению Te(IV) могут мешать лишь Tl(III), Ag(I), Hg(II), Bi(III) и большие количества Cu(II). Диэтилдитиокарбамат теллура(IV) хорошо экстрагируется всеми неполярными растворителями [663]. Оптическую плотность экстрактов измеряют при 428 нм ( $\epsilon = 3,6 \cdot 10^3$ ).

Метод применяют для определения Te(IV) в сталях и железе [954], металлическом галлии [800], продуктах металлургического производства [430], ряде химических реагентов [247] и других объектах [406, 951, 976], а также для определения Te(IV) в присутствии Te(VI) [1050].

Недостатком метода является неустойчивость окраски комплекса Te на свету [163, 363]. В дальнейшем были предложены более чувствительные реагенты — пирролиндидитиокарбаматы; в этом случае окраска комплексов устойчива на свету. Разработан ряд методов экстракционно-фотометрического определения теллура в полупровод

никовых материалах [8, 96, 109] и веществах высокой чистоты [95].

Разработан метод определения теллура с пирролидиндитиокарбаматом аммония. Сначала комплекс  $\text{Te(IV)}$  экстрагируют хлороформом в течение 1 мин. при pH 8, затем экстракт выдерживают в течение 45 мин. и измеряют оптическую плотность при 257 нм ( $\epsilon = 8,12 \cdot 10^4$ ). Экстракт устойчив в течение 3 час. Свет и нагревание приводят к распаду комплекса. Определению 0,8 мкг/мл Те не мешают 500 мкг  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ , ЭДТА, тартраты, ванадаты, вольфраматы [1200].

В медьэлектролитных шламах и теллурическом концентрате теллур определяют в присутствии маскирующей смеси при pH 8—9 5-фенилпиразолидиндитиокарбаматом натрия. Измерение оптической плотности хлороформных растворов проводят при 380 нм ( $\epsilon = 11,8 \cdot 10^3$ ). При pH 1—2 возможно прямое определение Те в присутствии 100-кратных количеств Se [117].

Высокой избирательностью обладают методы определения теллура с помощью тиурамдисульфидов [78]. Теллур с тетраэтилтиурамдисульфидом можно определять в среде 0,5—6 М HCl [240].

При определении Те с тетраметилтиурамдисульфидом солянокислые растворы нагревают до кипения, добавляют 0,2%-ный этанольный раствор реагента, доводят водой объем до 200 мл, экстрагируют 5 мл хлороформа в течение 1 мин. и измеряют оптическую плотность при 360 нм ( $\epsilon = 3,5 \cdot 10^3$ ).

Определению не мешают Pb, In, Co, Ni, Cr, Mn, Zn, Cd; мешают Cu, Bi, Fe, Sb [493].

**Уран.** Разработано большое число методов определения урана, однако их применение ограничено из-за значительного влияния мешающих элементов. В большинстве случаев мешающие определению элементы удаляют экстракцией или определяют уран после реэкстракции его  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [14, 364].

Чаще других используют метод определения урана с диэтилдитиокарбаматом натрия [15]. Оптическую плотность экстрактов в  $\text{CCl}_4$  измеряют при 380 нм [905, 1672].

Уран определяют в сплавах на основе висмута, содержащих Nd и Pr, после отделения Bi из азотнокислых растворов 5%-ным диэтилдитиокарбаматом диэтиламмония в хлороформе. Затем 0,2—5% урана экстрагируют тем же реагентом из ацетатного буферного раствора при pH 5,5—6,0. Закон Бера соблюдается при 0—6 мкг урана в 100 мл раствора. Измерения оптической плотности проводят при 450—500 нм [1290].

Для определения урана используют также пирролидиндитиокарбамат аммония. Измеряют оптическую плотность при 385 нм относительно раствора сравнения. Растворы подчиняются закону Бера при концентрациях урана от 0 до 50 мкг. Окраска растворов устойчива в течение 3 час.

Определению 30 мкг урана не мешают до 500 мкг Al, K, Na, Ca,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , ЭДТА,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; до 50 мкг Cd, Cu, Hg(II); до 150 мкг Pb и до 10 мкг Co, Zn; мешают Fe и Ni [1580].

**Марганец.** Для экстракционно-фотометрического определения Mn применяют только диэтилдитиокарбамат [1382].

К раствору образца, содержащего 5—300  $\mu\text{кг}$  ионов  $\text{Mn(II)}$ , добавляют ацетатный буферный раствор для установления  $\text{pH}$  6,5, приливают 10  $\text{мл}$  0,1—2%-ного водного раствора реагента, 10  $\text{мл}$  хлороформа и экстрагируют в течение нескольких минут до появления темно-фиолетовой окраски в органической фазе. Повторяют экстракцию порциями 10 и 5  $\text{мл}$  чистого хлороформа. Органическую фазу фильтруют через фильтр, содержащий безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Измеряют оптическую плотность соединения  $\text{Mn(III)}$  при 500  $\text{нм}$  относительно чистого хлороформа ( $\epsilon = 4 \cdot 10^3$ ). Относительное стандартное отклонение — 0,06.

Мешают определению все элементы, взаимодействующие с дитиокарбаматами в условиях опыта. Для устранения помех в одних случаях  $\text{Fe}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{Zn}$  маскируют цианидом [827], а в других  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{V}$  предварительно отделяют экстракцией из 3  $\text{M}$   $\text{HCl}$  смесью эфира и тетрагидрофурана (1 : 1). Так поступают при определении  $\text{Mn}$  в сталях и железе [1518]. При определении марганца в окисных включениях в стали силикат удаляется с помощью  $\text{HF}$ , железо — экстракцией этиловым эфиром, а алюминий — оксинолином [1278].

При анализе биологических материалов  $\text{Fe}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{Zn}$  маскируют цианидом при  $\text{pH}$  8,5—8,7 (растворы содержат 0,25  $\text{M}$  цитрата аммония). Марганец реэкстрагируют из хлороформной фазы 2,5  $\text{M}$   $\text{HCl}$  дважды, затем вновь экстрагируют и измеряют оптическую плотность при 505  $\text{нм}$  относительно чистого хлороформа. Минимально определяемая концентрация  $\text{Mn}$  — 0,03  $\mu\text{кг}/\text{мл}$ . При определении 0,5  $\mu\text{кг}$   $\text{Mn}$  относительное стандартное отклонение — 0,022 [827].

Иногда  $\text{Fe}$  отделяют в виде купфероната,  $\text{Cu}$  — экстракцией хлороформным раствором диэтиламмоний диэтилдитиокарбамата из кислой среды и определяют марганец при  $\text{pH}$  6,5 [1634].

В присутствии церия марганец экстрагируют диэтиламмоний диэтилдитиокарбаматом в хлороформе и определяют по окраске перманганат-иона, образующегося после окисления комплекса  $\text{Mn}$  периодатом [764]. При определении  $\text{Mn}$  в металлическом бериллии диэтилдитиокарбамат марганца экстрагируют бензолом при  $\text{pH}$  5—5,5. К бензольному раствору добавляют 2-метилоксинолин и измеряют оптическую плотность образовавшегося соединения при 400  $\text{нм}$  [338]. Экстракт можно обрабатывать также карбоксибензолом  $\text{C}$  [1701].

**Рений.** Предложен только один экстракционно-фотометрический метод определения рения, основанный на реакции рения с 3-фенил-5-(фурил-2)-пиразолиндитиокарбаматом натрия в смеси хлороформ—изоамиловый спирт (1 : 1, по объему). При растворении реагента сначала добавляют хлороформ, перемешивают, а затем добавляют изоамиловый спирт.

Оптимальные условия для определения рения следующие: водная фаза должна содержать 12  $\text{M}$   $\text{HCl}$  или ее смесь с равным объемом 12  $\text{N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После добавления к водной фазе 1  $\text{мл}$  0,5%-ного раствора реагента в смеси растворителей раствор выдерживают в течение 35 мин. (для развития окраски) и затем экстрагируют комплекс  $\text{Re}$  10  $\text{мл}$  хлороформа в течение 30 сек. Оптическую плотность измеряют на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 (светофильтр № 2 с максимумом пропускания 364  $\text{нм}$ ).

Возможно определение  $6 \cdot 10^{-5}\%$   $\text{Re}$  в навеске сплава 1 г. Определению не мешают  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ta}$ ,

щелочные и щелочноземельные элементы: мешают  $\text{Cu}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Fe(III)}$ , подкислы, азотная кислота и большие количества перекиси водорода [91].

**Кобальт.** Методы определения кобальта с дитиокарбаматами малоспецифичны. При определении кобальта в рудах и быстрорежущих сталях диэтилдитиокарбамат кобальта экстрагируют из нейтральных или слабощелочных растворов этилацетатом (последовательно двумя порциями 5 и 10 мл в течение 2 мин.). Зеленая окраска комплекса устойчива в течение 15 час. Оптическую плотность измеряют при 410 нм. Железо и хром перед экстракцией маскируют 3,5-дисульфоновой кислотой (тирон), а Ni удаляют из органической фазы реэкстракцией 5%-ным KCN.

Для устранения мешающего влияния Bi, Ni и Mn их вытесняют ионами Hg(II), в то время как кобальт остается в органической фазе [1398].

При определении кобальта пирролидиндитиокарбаматом аммония рекомендуют экстрагировать комплекс хлороформом в течение 30 сек. при pH 4—5. Оптическую плотность измеряют при 324 нм ( $\epsilon = 2,4 \cdot 10^4$ ) [1096].

Морфолиндитиокарбамат морфолиния рекомендуют для определения Co в материалах, содержащих 59% Fe, 0,54% Cu, 0,17% Ni и 0,56% Co.

Ионы Fe(III) и частично Cu(II) отделяют экстракцией трибутилфосфатом из 4 M HCl, вводят аскорбиновую кислоту для восстановления меди при pH 6,5; добавляют диацетилдиоксим и отделяют Ni экстракцией хлороформом. Затем создают кислую среду (0,2 M HCl), добавляют 10 мл 2%-ного водного раствора морфолиндитиокарбамата аммония и экстрагируют комплекс Co 3 мл хлороформа. Доводят объем органической фазы до 10 мл чистым хлороформом и измеряют оптическую плотность экстракта при 645 нм ( $l = 5$  см). Растворы подчиняются закону Бера при концентрации Co от 1 до 10 мкг в 10 мл раствора.

Определению кобальта не мешают 1000-кратные количества  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , ЭДТА, цитраты, тартраты, оксалаты и бораты [637, 638].

При наличии в растворах Cu и Ni кобальт определяют с диэтилдитиокарбаматом натрия дифференциальным спектрофотометрическим методом [756].

**Никель.** Экстракционно-фотометрическое определение никеля в сталях и пищевых продуктах [588], в кобальте [801] и вольфраме [1433] осуществляют с помощью диэтилдитиокарбамата натрия. Определению никеля в этом случае мешают Cu, Bi, Co, Fe [1401]. Поэтому или удаляют сопутствующие элементы, или предварительно отделяют Ni с помощью диметилглиоксима, а затем реэкстрагируют его в водную фазу разбавленной HCl.

К водной фазе добавляют 2 мл 25%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 1 мл 0,05%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют 10 мл  $\text{CCl}_4$  в течение 5 мин. Экстракт переносят в мерную колбу, содержащую безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , и измеряют оптическую плотность при 325 нм ( $\epsilon = 3,5 \cdot 10^4$ ,  $l = 1$  см) относительно растворителя.

При определении 0,025—0,067 мкг Ni в человеческой крови

образцы минерализуют  $\text{HNO}_3$ , переводят в хлориды выпариванием с  $\text{HCl}$ . Ионы  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$  отделяют на ионно-обменных колонках, а  $\text{Pb}$  соосаждают с  $\text{CaCO}_3$ . Диэтилдитиокарбамат никеля экстрагируют изоамиловым спиртом при  $\text{pH } 9,5$  из аммонийных растворов в присутствии не более чем  $2,4\%$  цитратов (большие количества цитратов снижают оптическую плотность экстрактов). Окраска комплекса развивается в течение 15 мин. Оптическую плотность измеряют при  $325 \text{ нм}$  [766].

Для совместного определения  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Cu}$  применяют дифференциальный спектрофотометрический метод. Оптическую плотность хлороформных растворов диэтилдитиокарбамата  $\text{Cu}$  измеряют при  $436 \text{ нм}$ ,  $\text{Co}$  — при  $367$  и  $\text{Ni}$  — при  $328 \text{ нм}$  [756]. При определении  $\text{Ni}$  с этилен-бис-дितिокарбаматом экстракцию проводят смесью метил-изобутилкетона и трибутилфосфата. Оптическую плотность измеряют при  $385 \text{ нм}$  [1870].

**Палладий.** Для экстракционно-фотометрического определения  $\text{Pd}$  рекомендуют 3-фенил-5- (фурил-2) -пиразолиндитиокарбамат натрия.

**Определение  $\text{Pd}$  в присутствии  $\text{Pt}$ .** В делительные воронки помещают  $10 \text{ мл}$  анализируемого раствора ( $\text{pH } 3$ , аммиачно-ацетатный буферный раствор, тартрат натрия), прибавляют  $0,1 \text{ г}$  аскорбиновой кислоты,  $1 \text{ мл}$   $0,1\%$ -ного водного раствора реагента, перемешивают несколько секунд и сразу же экстрагируют тремя порциями хлороформа ( $10 + 10 + 5 \text{ мл}$ ). Экстракты фильтруют через сухой бумажный фильтр в мерную колбу емкостью  $25 \text{ мл}$ , доводят объем раствора хлороформом до метки и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре СФ-4 в кювете с  $l = 10,01 \text{ мм}$  при  $380 \text{ нм}$  относительно экстракта холостого опыта. Количество палладия находят по калибровочному графику, построенному с применением стандартного раствора  $\text{PdCl}_2$ .

При соотношении  $\text{Pd} : \text{Pt} = 1 : 1000$  платина не мешает определению палладия [87].

Исследована возможность последовательного определения  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$  и  $\text{Rh}$  с помощью диэтилдитиокарбамата натрия, нитрозо- $\text{P}$ -соли и  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола в сырье, содержащем платиновые металлы. Метод не имеет преимуществ по сравнению с другими [250].

**Осмий.** Описан метод экстракционно-фотометрического определения осмия после его экстракции из  $7 \text{ M}$   $\text{HCl}$  тетраметилтиурамдисульфидом [1863].

## АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Дитиокарбаматы в атомно-абсорбционных методах применяются для концентрирования и отделения элементов, главным образом методом экстракции [235]. Сравнение чувствительности определений элементов атомно-абсорбционным методом до и после концентрирования их органическими реагентами, включая диэтил- и пирролиндитиокарбаматы, проводится в обзорах [290, 415, 531, 1015].

Изучено влияние режима испарения в графитовой кювете на определение следов металлов после экстракции их в виде пирролиндитиокарбаматов метилизобутилкетона [841], условий подготовки пробы [1490] и применение в пламенной атомной абсорбции экстракции пирролидин и диэтилдитиокарбаматов [1120].

Экстракты, содержащие концентраты микроэлементов, вводятся непосредственно в виде аэрозоля в источник возбуждения или атомизации. В этом случае выбор растворителя определяется не только его экстракционными свойствами, но и величиной его собственного поглощения, горючестью, способностью к распылению. В этой связи значительный интерес представляют работы по экстракции дитиокарбаматов металлов ацетоном с применением хлорида кальция в качестве высаливающего агента [1254, 1255].

Для снижения предела обнаружения и ускорения анализа хлороформных экстрактов соединений тяжелых металлов с гексаметиленаммонием гексаметилендитиокарбаматом предложена система сушки аэрозоля потоком горячего воздуха [540].

Чувствительность определения микроэлементов в виде гексаметилендитиокарбаматов зависит от природы растворителей. Она возрастает в следующей последовательности: вода < амилацетат < метилизобутилкетон [92]. Метилизобутилкетон особенно широко применяется в атомно-абсорбционном методе для экстракции пирролидиндитиокарбаматов [590, 758, 1508, 1623, 1831]. Эта система хорошо и всесторонне изучена.

Показано, что на чувствительность определения элементов атомно-абсорбционным методом в сильной степени влияет рН, ионная сила и природа солей, присутствующих в водных растворах. Например, перхлорат-ион в количествах больших 10 мг, добавленный в водную фазу при рН 3 или 6 перед экстракцией пирролидиндитиокарбаматов меди и цинка метилизобутилкетонам или добавленный в органическую фазу перед распылением через платиновый капилляр, значительно повышает полезный сигнал. На чувствительность определения не влияют сульфаты, фосфаты, цитраты, нитраты, ацетаты, хлориды и персульфаты. Периодат оказывает действие, подобное перхлорату [1137].

Достоинства гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата как экстракционного реагента заключаются в его устойчивости в кислых средах, доступности исходных продуктов для его синтеза и высокой скорости экстракции. Все это позволяет рекомендовать его для экстракционно-атомно-абсорбционного анализа [97]. Чтобы выбрать органический растворитель, обеспечивающий высокую чувствительность и воспроизводимость результатов, были проведены опыты по экстракции ряда элементов 0,01 М растворами этого реагента в различных растворителях при рН 5. Атомно-абсорбционные измерения проводили в воздушно-ацетиленовом пламени. Давление воздуха — 1,0 кг/см<sup>2</sup>, расход ацетилена — 1,2 л/мин. Расход водных растворов и экстрактов при распылении в пламя во времени не различался и составлял 4,2—4,6 мл/мин. Измерения проводили на приборе «Техтрон АА-4». Воспроизводимость определений ухудшалась при использовании в качестве растворителей этилацетата и гексана.

Например, чувствительность определения меди в органических растворителях в 10 раз выше, чем в воде, однако пределы обнаружения различаются в 4,2 раза. Растворы гексаметиленаммоний



Таблица 38

Чувствительность определения (в  $\mu\text{кг}/\text{мл}$ ) элементов с помощью гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата в разных растворителях

Растворитель	Элемент						
	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Pb	Cu
Вода	0,060	0,60	0,12	0,90	0,025	0,37	0,025
Этилацетат	—	—	0,024	0,021	0,0080	0,13	0,013
Пропилацетат	0,011	0,055	0,023	0,028	0,010	0,080	0,018
Бутилацетат	0,013	0,055	0,025	0,030	0,010	0,13	0,008
Амидацетат	0,01	0,050	0,30	0,033	0,010	0,17	0,021
Метилизо- бутилкетон	0,011	0,090	0,023	0,021	—	0,060	0,016
Гексан	—	—	—	—	—	—	0,005

гексаметилендитиокарбамата в пропилацетате и этилацетате неустойчивы при хранении. В целом испытуемые органические растворители повышают чувствительность в 2,5—6,5 раз (табл. 38) [12].

Учитывая также взаимную растворимость исследуемых органических растворителей с водой и их примерно равную экстракционную способность, для использования в качестве растворителя рекомендуется бутилацетат [336, 366а, 535—540, 1707].

Преимущества дитиокарбаматов перед другими реагентами для экстракционно-атомно-абсорбционных определений заключаются еще и в их высокой чистоте (малые количества примесей тяжелых металлов) [20, 321]. Однако перед опытами в большинстве случаев для очистки от возможных примесей проводят экстракцию из водных растворов используемым растворителем. Примеси металлов из буферных и других растворов, применяемых в опытах, удаляют экстракцией выбранным растворителем после добавления незначительных количеств реагента.

Атомно-абсорбционный метод с участием дитиокарбаматов применяют как для определения отдельных элементов, так и для определения нескольких элементов в одной пробе.

**Медь.** Разработан метод определения меди в сплавах алюминия и сталей. Линейная зависимость калибровочной кривой соблюдается для 0—40  $\mu\text{кг}/\text{мл}$  Cu. Определяют 0,03% Cu в присутствии алюминия (0,05—0,3 г в 25 мл) и железа (0,1—0,5 г в 25 мл). Диэтилдитиокарбамат меди экстрагируют метилизобутилкетон из среды 0,3—0,7 М HCl. Измеряют абсорбцию по линии 3247 Å (ток лампы с полным катодом 30 ма, щель спектрофотометра — 0,025 мм). Давление воздуха 1,5  $\text{кг}/\text{см}^2$ , давление ацетилена 0,5  $\text{кг}/\text{см}^2$  (для водных растворов) и 0,3  $\text{кг}/\text{см}^2$  (для экстрактов).

Применение метилизобутилкетона увеличивает чувствительность определения в 10 раз по сравнению с водными растворами. Коэффициент вариации при определении 20  $\mu\text{кг}/\text{мл}$  Cu в водных растворах составляет 1,5% и 2,4% [614].

При определении Cu в технологических растворах с диэтил

дитиокарбаматом натрия экстракцию проводят *n*-бутанолом при pH 8. Чувствительность определения 0,05 мкг/мл [333].

Пирролидиндитиокарбамат аммония применяют для определения меди в морской воде. Экстракцию проводят при pH ~ 3 метилизобутилкетонем (при отношении органической фазы к водной 15 : 510) [713] или этилацетатом [1216].

Дибензилдитиокарбамат цинка в метилизобутилкетоне применяют для определения  $6 \cdot 10^{-7}$  Cu в железе и стали. Хорошие результаты получают при экстракции из 0,1—0,3 М HClO<sub>4</sub> или HNO<sub>3</sub>, 0,05—0,25 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,1—0,9 М HCl. Поглощение Cu измеряют при 324,8 нм лампой с полым катодом в воздушно-ацетиленовом пламени на атомно-абсорбционном спектрофотометре Хитачи-207. Определению не мешают 1000-кратные количества Са, Fe, Co, Ni, Mo и W; 200-кратные количества Ag; 100-кратные — Hg; 25-кратные — Bi [1049]. Пригодны и другие экстрагенты [1767].

Непламенный атомно-абсорбционный метод применяют при определении следов меди в сталях и сплавах.

Пробы растворяют в царской водке или HCl с добавками H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, нейтрализуют, добавляют аммонийно-цитратный буферный раствор с pH 8,5 и экстрагируют диэтилдитиокарбаматом свинца в хлороформе. В графитовый атомизатор вводят 20—100 мкл экстракта.

В отличие от прямого метода в данном случае определению не мешают неорганические кислоты и 10<sup>5</sup>-кратные количества сопутствующих элементов: Sb, Pb, Cr, Fe, Co, Mg, Mn, Mo, Ni, Sn и Zn [1071].

**Серебро.** Предложен атомно-абсорбционный метод определения серебра в малосульфидных кварцевых, кварцевокарбонатных и алюмосиликатных рудах. Концентрирование проводят экстракцией изоамиловым спиртом из 1 М HCl в присутствии KI и диэтилдитиокарбамата. При атомно-абсорбционном определении в сульфидных рудах любого состава серебро сорбируют на анионите, отделяют от сопутствующих элементов (Cu, Zn, Fe и др.) селективной десорбцией аммиаком, а затем экстрагируют в виде диэтилдитиокарбамата изоамиловым спиртом.

Измерения выполняют на приборе Спектр-1 в воздушно-пропановом пламени (лампа с полым катодом,  $i=10-12$  ма, щель спектрофотометра — 0,01—0,02 мм, аналитическая линия — 3281 Å, рабочая зона пламени — 3,0—3,5 см над основанием горелки при общей высоте пламени 4,0—4,5 см). Чувствительность определения, соответствующая 1% поглощения, равна 0,1 з/т. При определении 0,5—10 з/т Ag коэффициент вариации — 6% [528].

При определении  $1 \cdot 10^{-4}$ % Ag в сплавах его экстрагируют бензолом при pH 8,5 в виде диэтилдитиокарбамата [435].

**Цинк.** Проведено сравнение трех способов определения Zn, Cu, и Fe в сыворотке крови: анализ разбавленной водой сыворотки (1 : 3), определение в кислom центрифугате после осаждения белков трихлоруксусной кислотой и экстракционно-атомно-абсорбционный анализ с применением экстракционной системы гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамат-бутилацетат. Последний способ реко-

мендуется для определения Zn по линии 213,8 нм и Cu по линии 324,7 нм [538].

При использовании системы пирролидиндитиокарбамат аммония — метилизобутилкетон показано, что в дыме американских сигарет с фильтром (экстракция после конденсации) содержится значительное количество Zn (0,6 мкг) [1301].

**Кадмий.** Показано, что при экстракции кадмия метилизобутилкетон в виде диэтилдитиокарбамата (рН 7—9,5) можно определить 0,1—0,5 мкг/мл Cd в производственной пыли [164] и в воде [1355], а в морской воде при экстракции диизобутилкетон определяют  $1,6 \cdot 10^{-7}$ — $3 \cdot 10^{-9}$ % Cd [1500]. После экстракции пирролидиндитиокарбамата кадмия метилизобутилкетон при рН 4—9 кадмий можно определить в почвах [1813] и силикатах ( $5 \cdot 10^{-5}$ % Cd) [1639], при экстракции  $\text{CCl}_4$  [1851] или нитробензолом в морской воде ( $1 \cdot 10^{-8}$ % Cd) [1644], при экстракции диизобутилкетон в морской воде ( $3 \cdot 10^{-2}$ % Cd) [1498]. После экстракции дибензилдитиокарбаматом цинка в метилизобутилкетоне определяют 0,1—0,5 мкг/мл Cd [1856]. Разработан метод определения Cd в присутствии больших количеств Fe и Ca (природные и сточные воды), основанный на экстракции Cd гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбаматом в смеси диизопропилкетона и ксилола (7 : 3) [1740].

**Ртуть.** При определении Hg(II) в морской воде (для концентраций в пределах 5—500 мкг/л) ртуть экстрагируют пропиленкарбонатом при рН 1 в виде комплекса с пирролидиндитиокарбаматом аммония, восстанавливают  $\text{SnCl}_2$  (в экстракте) и быстро выдувают азот. Количество Hg определяют абсорбционно-спектрофотометрическим методом при 253,7 нм [649].

**Таллий.** Разработан стандартный метод для определения Tl в цементах. Диэтилдитиокарбамат Tl экстрагируют метилизобутилкетон при рН 10. Не мешают определению 0,1 ppm Tl 60 катионов и 20 анионов [1782].

**Свинец.** Разработан метод определения Pb в электролитах никелевого производства. В качестве реагента применяют 0,2%-ный раствор гексаметиленаммония гексаметилендитиокарбамата в амилацетате. Определение Pb в экстрактах, Cu, Fe и Co в водной фазе проводят на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Спектр-1» с измененной конструкцией анализатора (источники света — лампы с полым катодом; ширина щели монохроматора — 20 мк; скорость потребления водного раствора распылителем — 5 мл/мин, экстракта — 3,5 мл/мин). Измеряют абсорбцию Pb по линии 283,3 нм. Предел обнаружения свинца в католитах составляет 0,045 мкг/мл/1%, в анолитах — 0,3 мкг/мл/1%. Его содержание в анолите находят методом добавок, вводя в аликвоту анализируемой пробы 1—2 мкг/л Pb. Содержание элемента в католите находят методом добавок. Величина добавки — 0,2 мкг/л Pb. Коэффициент вариации — 10% [151].

При определении подвижного свинца в почвах экстракционное концентрирование из смеси 1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  при рН 7 или 1 М  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  при рН 4,8 производится 0,01 М раствором гексаметиленаммоний гексаметилендитиокарбамата в буффале

gate. Отношение объема вытяжки к бутилиацетату равно 4 : 1 время экстракции — 2 мин., pH вытяжки дополнительно не устанавливается. Предел обнаружения подвижного свинца — 0,05 мг/кг. В 22-поверхностных пробах из района металлургического комбината обнаружено содержание подвижного свинца в пределах 0,9—32,5 мг/кг со средним значением 6,4 мг/кг [537].

Такая же чувствительность — при определении Pb и Cd в почвах [1677]. Кадмий в питьевой воде определяют после экстракции его в виде пирролидиндитиокарбата в графитовой кювете [1814].

**Мышьяк.** Описано атомно-абсорбционное определение As(III) и As(V) в различного типа водах (предел обнаружения —  $6 \cdot 10^{-4}$  мг/л 1%). Мышьяк(III) экстрагируют нитробензолом или метилизобутилкетонем при pH 4—6 в виде пирролидиндитиокарбата. Из сильноокислого раствора (1—7 М HCl) количественно извлекается как As(III), так и As(V) [1642]. Определение проводят в графитовой кювете. Предел обнаружения мало зависит от соотношения водной и органической фаз. Калибровочный график имеет линейную зависимость в интервале от одного до нескольких десятков мкг/мл As. Коэффициент вариации — ~2%. Мешающее влияние других элементов устраняют маскированием ЭДТА. Эталоны для анализа морской воды готовят на основе дистиллированной воды, так как нитробензол плохо растворим в воде [1097].

**Висмут.** Висмут в сталях определяют атомно-абсорбционным методом после экстракции метилизобутилкетонем соединения с пирролидиндитиокарбаматом аммония из среды HCl или HNO<sub>3</sub>. Чувствительность определения Bi — 0,06 мкг/мл [1023]. Такая же чувствительность достигается при определении Bi в рудах [1739] и сплавах алюминия [1771].

**Хром.** В сточных водах промышленности Cr определяют после экстракции его в виде соединения с диэтилдитиокарбаматом натрия [1043] или пирролидиндитиокарбаматом аммония [932] при pH 6,4—8,0 метилизобутилкетонем. Предел обнаружения в первом случае выше, чем во втором. Лучшие результаты получают в том случае, когда Cr(VI) восстанавливают диэтилдитиокарбаматом натрия до Cr(III), который, в свою очередь, образует комплекс, экстрагирующийся при pH 4,5—7,0 метилизобутилкетонем. Для атомизации используют воздушно-ацетиленовое пламя, обедненное топливо. Концентрационная чувствительность (1% поглощения) составляет 0,04 мкг/мл Cr. Не мешают определению Ag, Mg, Ca, Mn, Na, Co, Zn, Cd, Hg, Pb, Al и 5 мг Fe [912].

При определении Cr и Si в планктоне их экстрагируют в виде пирролидиндитиокарбаматов, помещают в графитовую кювету и нагревают 10 сек. при 110°C, затем 15 сек. при 850°C и атомизируют в течение 5 сек. при 2700°C [1211].

**Молибден.** Для определения Mo в воде (0,002 мкг), человеческих тканях (0,1 мкг), силикатах (0,1 мкг) соединение Mo с пирролидиндитиокарбаматом аммония при pH 1,5 экстрагируют *n*-амилметилкетонем, который менее растворим в воде, чем метилизобутилкетон. Измерения проводят при 3133 Å в воздушно-ацетилен-

новом пламени на атомно-абсорбционном спектрофотометре Перкин—Эльмер-303 [726].

**Теллур.** При определении  $\text{Te}$  атомно-абсорбционным методом используют экстракцию метилизобутилкетонам его комплекса с диэтилдитиокарбаматом натрия при  $\text{pH}$  8,5—5,8. Применение в качестве экстрагента метилизобутилкетона повышает чувствительность определения  $\text{Te}$  в два раза по сравнению с водой. При 1% поглощения по линии 2143 Å определяют 0,09  $\mu\text{г}/\text{мл}$   $\text{Te}$  [741, 1632].

Разработан метод раздельного определения  $\text{Te}(\text{IV})$  и  $\text{Te}(\text{VI})$  в графитовом трубчатом атомизаторе после экстракции диэтилдитиокарбаматом натрия, пирролидиндитиокарбаматом аммония и дитиозоном [1777].

При определении атомно-абсорбционным методом 0,0005—0,03%  $\text{Te}$  в железе и стали теллур отделяют от мешающих элементов, восстанавливая его до элементного состояния  $\text{SnCl}_2$ . После растворения в  $\text{HNO}_3$  и разбавления водой проводят экстракцию амилацетатом комплекса  $\text{Te}$  с диэтилдитиокарбаматом (используют лампу с полым катодом ( $i = 12 \text{ ма}$ ), воздушно-ацетиленовое пламя). Теллур определяют по аналитической линии 2142 Å [1240].

**Определение  $\text{Te}$  в металлическом галлии [800].** Пробу (1 г) растворяют в 15 мл царской водки при нагревании, разбавляют до 20 мл, добавляют 15 мл 2,4 М цитрата аммония для связывания  $\text{Ga}$ , устанавливают (добавлением  $\text{NH}_4\text{OH}$ )  $\text{pH}$  8,5, добавляют 4 мл 1%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют 15 мл  $\text{CHCl}_3$ . Экстракт высушивают на графите и определяют теллур по линии 2385 Å на спектрофотометре Перкин—Эльмер-403. В качестве эталона используют растворы  $\text{TeO}_2$  в  $\text{HCl}$ . Предел обнаружения теллура —  $5 \cdot 10^{-5}\%$ .

**Селен.** Найлены оптимальные условия атомно-абсорбционного определения селена в водах в графитовой кювете после экстракции его комплекса с пирролидиндитиокарбаматом аммония метилизобутилкетонам. Показано, что добавление в анализируемый раствор соли  $\text{Cu}(\text{II})$  способствует увеличению чувствительности определения благодаря уменьшению его летучести на стадии озонения сухого остатка. Чувствительность определения  $\text{Se}$  — 0,3  $\mu\text{г}/\text{мл}$ . Относительное стандартное отклонение — 2% [1778].

**Марганец.** Найлены условия для определения  $\text{Mn}$  атомно-абсорбционным методом.

5 мл раствора, содержащего 51  $\mu\text{г}$   $\text{Mn}$ , вносят в делительную воронку (50 мл). Добавляют 2 мл свежеприготовленного 2%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия (или 5%-ного пирролидиндитиокарбамата аммония), устанавливают  $\text{pH}$  7—9 при помощи смеси 0,2 М тартрата и 0,2 М фосфата и экстрагируют метилизобутилкетонам в течение 1 мин. Измеряют атомную абсорбцию при 2795 Å (лампа с полым катодом) на Хитачи ЕРИ-2А в воздушно-ацетиленовом пламени, используя шелевую горелку (9 см).

Определению  $\text{Mn}$  не мешают восстановители,  $\text{Cu}$  и  $\text{Fe}$ . Мешают ЭДТА, пирофосфат и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , которая разлагает комплекс [1650]. В природных водах после экстракции диэтилдитиокарбамата  $\text{Mn}$  метилизобутилкетонам определяют  $1,5 \cdot 10^{-11}$  г  $\text{Mn}$  [1238, 1499].

**Железо.** Разработан метод определения  $\text{Fe}(\text{III})$  в водах по линии 248,3 нм после его экстракции метилизобутилкетонам в виде соединения с дибензилдигиокарбаматом натрия [1766].

**Рений.** Подобраны оптимальные условия и разработан метод определения  $5-25 \text{ мкг/мл}$  Re, основанный на его экстракции метил-изобутилкетонем в виде пирролидиндитиокарбамата из  $1,2 \text{ M HCl}$  и атомно-абсорбционном определении в экстракте по линии  $3460 \text{ \AA}$  в воздушно-ацетиленовом пламени. Ионы  $\text{Sn}(\text{II})$  подавляют абсорбцию. Молибден в более чем 1000-кратном избытке снижает экстракцию [1452].

**Палладий.** При определении Pd в серебре производят предварительное осаждение и отделение  $\text{AgCl}$ , а затем экстрагируют Pb из фильтрата метил-изобутилкетонем в виде дитиокарбамата. В экстракте Pd определяют в воздушно-ацетиленовом пламени. Предел обнаружения —  $1 \cdot 10^{-4} \%$  Pd (из пробы 2 г) [438]. Методом пламенной спектрофотометрии определяют Pd и Rh [860].

Метод атомной абсорбции с успехом используют для определения двух или нескольких элементов из одного экстракта [1817].

В морской воде определяют Cu и Cd ( $0,5-0,05 \text{ мкг}$  в 1 мл метил-изобутилкетона) [1172], а также Fe методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии [1156]: в силикатах и фосфатах — Cd и Pb ( $0,004-0,05 \text{ мкг/мл}$  экстракта) [1501]; в горных породах — Cu и Co ( $10^{-10}-10^{-12} \text{ г}$ ) [1346].

Малые количества ( $n \cdot 10^{-7} \%$ ) Co, Ni, Pb [1424], Cu, Fe, Zn [1589], Cd, Cu, Pb [1646], Cu, Ni, Co [694], Cu, Mn, Zn, [283] определяют в речных, озерных, морских и природных водах.

В рудах определяют Au, Pd, Pt [124, 527]; Cu, Fe, Co — в солях вольфрама [535]; Bi, In, Pb — породах и уральских почвах [440]; Cu, Co, Ni [309] и Co, Ni, Pb [1455] — в почвах. В сточных и морских водах определяют Cu, Cd, Zn, Pb [1348, 1645], Cu, Zn, Mn, Fe [1352], Ag, Cd, Cu, Pb [574], Pb, Hg, Bi, Ni [1623]; в стеклах и карбонатах определяют Cu, Cd, Fe, Co [914]; Cu, Fe, Pb, Zn — в редких землях [1054]; Ag, Bi, Cu, Sb — в свинце высокой чистоты [949].

Изучены условия одновременного определения Fe, Ni, Cu, Zn, Pb и Cd в сточных водах после экстракции метил-изобутилкетонем в виде пирролидиндитиокарбаматов при их концентрации менее  $1 \cdot 10^{-3} \%$ . Взаимным мешающим влиянием элементов можно пренебречь, так как калибровочный график не изменяется в присутствии и в отсутствие остальных элементов в стандартном растворе. Атомизацию проводят в воздушно-ацетиленовом пламени. Атомное поглощение постоянно при концентрации HCl в водной фазе от 1 M до  $2 \cdot 10^{-3}$  [433].

Следовые количества Pb, Ni, Cu, Fe, Co, Zn, и других элементов после концентрирования экстракцией в виде дитиокарбаматов определяют атомно-абсорбционным методом в морской воде [590, 713, 836, 1176] природных водах [758, 1145, 1335], поверхностных, глубинных, питьевых [884, 1605], минеральных [1373] и сточных водах [1197]; в сплавах [1256], стеклах [915], алюминии высокой чистоты [950, 1234], выщелках почв [745], чистых солях щелочных и щелочноземельных элементов [1057], тканях организма [1303] и сыворотке крови [539].

Применение дитиокарбаматов в эмиссионном спектральном анализе частично отражено в обзорах [181, 231, 290]. В методах эмиссионного спектрального анализа дитиокарбаматы применяют для концентрирования и отделения элементов от основы [235], причем чаще всего прибегают к групповому концентрированию.

На результаты определения элементов эмиссионно-спектральным методом оказывает влияние присутствие в пробах дитиокарбаматов. Поэтому после концентрирования элементов с помощью дитиокарбаматов пробы (перед введением их в источник возбуждения) переводят в сухой остаток выпариванием экстрактов или водных растворов на коллекторе, поверхности электродов или графитовой подложке. В некоторых случаях для уменьшения влияния дитиокарбаматов концентрирование элементов проводят из щелочных растворов [283, 304, 416].

Для повышения чувствительности эмиссионного спектрального анализа к коллектору добавляют NaCl [107, 370, 396] или LiCl [524, 525]. Хорошие результаты получают, когда NaCl (8%-ная смесь с графитовым порошком) вводят в канал верхнего электрода [29]. При применении разряда в полном катоде предел обнаружения отдельных элементов достигает  $1 \cdot 10^{-9}$  % [292]. Такие же пределы могут быть достигнуты при разделении зон испарения и возбуждения [368].

Разработан метод спектрального определения следов тяжелых металлов в биологических материалах после концентрирования их гексаметиленаммонием гексаметилендитиокарбаматом в хлороформе [97].

Экстракты сливают в платиновую чашку, содержащую 25 мг  $Al_2O_3$  как основы, и выпаривают сначала на водяной бане, а затем на закрытой электроплитке досуха. Сухой остаток прокалывают в течение часа при 450 °С. Полученный концентрат смешивают с угольным порошком в отношении 1 : 2. Пробы и стандарты (приготовленные таким же образом) сжигают в электрической дуге постоянного тока ( $i=2a$ ) в течение 15 сек. и затем током в 10 а до выгорания. Спектры снимают на СТЭ-1. Линии фотометрируют на МФ-4. Используют следующие пары линий для определяемых элементов и внутреннего стандарта (железа): Mn(2576,00) — Fe(2598,36); Pb(2833,06) — Fe(2838,12); Sn(2839,98) — Fe(2838,12); Mo(3170,34) — Fe(3196,93); V(3195,39) — Fe(3196,9); Cu(3273,06) — Fe(3286,75); Ni(3414,76) — Fe(3413,0); Co(3453,50) — Fe(3445,15); Zn(3345,00) по фону.

Предложен спектральный метод определения примесей Cu, Cd, In, Bi, Sn, Pb в ацетилацетонатах эрбия, европия и самария, основанный на отделении примесей экстракцией раствором гексаметилендитиокарбамата гексаметиленаммония в хлороформе при pH 1,5 и спектральном анализе концентратов. Методика проверена по способу «зведено-найдено» с контролем за выходом примесей в концентрат спектральным методом. Пределы обнаружения примесей составляют  $5 \cdot 10^{-6}$  —  $1 \cdot 10^{-5}$  мас. % из навески 400 мг; относительное стандартное отклонение — 0,25–0,30 [417].

При спектральном определении примесей в фосфиде галлия экстракты дитиокарбаматов выпаривают на угольном порошке, содержащем 3% Ga. Чувствительность определения для на

вести 0,5 г составляет  $1 \cdot 10^{-6}\%$  Cd, Mn, Cu;  $5 \cdot 10^{-6}\%$  Zn;  $1 \cdot 10^{-5}\%$  Fe, Ni и Pb [353].

Разработаны методы спектрального определения тяжелых металлов после концентрирования их в воде диэтилдитиокарбаматов экстракцией  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CCl}_4$  в фосфоре [280], хроматах [65], препаратах галлия [1058], солях лантана [322], природных водах [223, 1066], воде, применяемой в ядерных реакторах, [1389] и в воде особой чистоты [41]. Хром определяют в иодиде цезия с чувствительностью  $2 \cdot 10^{-6}\%$  [416]; молибден — в тантале, ниобии и редких металлах с чувствительностью  $1 \cdot 10^{-5}\%$  [351].

В тех случаях, когда экстракционное концентрирование элементов перед эмиссионно-спектральным определением проводят с использованием нескольких реагентов (дитиокарбаматы, дитизон, оксихинолин, купферон и др.) [1134—1136, 1385, 1387], объединенные экстракты выпаривают, затем высушивают до полного удаления органических веществ, и концентраты на графитовом коллекторе возбуждают в дуге переменного тока [29] или в разряде с полым катодом [292]. Таким путем определяют значительно большее число элементов, чем при использовании только одного реагента. Проведено спектральное определение Ti, Al, Bi, Fe, Co, Mn, Cu, Ni, Pb, Ag, Zn в фосфорном ангидриде с чувствительностью  $10^{-5}$ — $10^{-7}\%$  [291]. В щелочах [28], щелочных и щелочноземельных элементах [292] примеси Al, Ti, Cr, Au, Bi, Cd, Zn, Cu, Ga, In, Tl, Pb, Co, Ni и Mn определяют с чувствительностью  $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-8}\%$ . Кроме перечисленных выше элементов в щелочах высокой чистоты определяют еще Sn и V [288, 289]; в растворах солей щелочных элементов — Mg, Ca и Sb [552]. Средняя квадратичная ошибка определения не превышает 15—20% при определении  $1 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-8}$  примесей Al, V, Bi, Ga, Fe, In, Co, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti и Zn в воде [293]. В ниобии и тантале высокой чистоты определяют  $2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-6}$  примесей V, Bi, Cd, Ni, Pb, Zn и In [206], а в галогенидах щелочных металлов определяют  $10^{-5}$ — $10^{-7}\%$  Ag, Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti и Zn [36]. Разработан эмиссионно-спектральный метод определения 20 микропримесей на уровне  $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-7}\%$  в солях магния, рубидия, цезия и лития [525]; в броматах щелочных металлов определяют  $10^{-4}$ — $10^{-7}\%$  Ag, Au, As, Bi, Cd, Co и Cr [1654]. В арсенатах цезия и рубидия чувствительность определения примесей равна  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-7}\%$ . Коэффициент вариации колеблется от 20 до 40% [524].

Большое число элементов определяют в природных [224] и минеральных водах [304]. В морской воде следы металлов определяют методом эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой [1810].

Метод концентрирования примесей соосаждением на смешанном коллекторе, содержащем графитовый порошок, сульфид и дитиокарбамат какого-либо металла, применяют в спектральном анализе кадмия высокой чистоты [207], иодидов [370] и хлоридов щелочных металлов [367], метафосфатов натрия и лития [107], солей щелочноземельных элементов [368], винной кислоты [371], карналита [396] и диэтилдитиокарбамата натрия [320, 321].



Значительным преимуществом перед методом соосаждения примесей обладает метод группового концентрирования примесей путем флокуляции коллоидных растворов диэтилдитиокарбаматов, тиоксинатов и гидроокисей примесных элементов с помощью полиакриламида в присутствии угольного порошка. В методе группового концентрирования примесей практически полностью отсутствуют помехи для их последующего спектрального определения. На этом принципе разработан эмиссионно-спектральный метод определения Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Ta, Ti, V и W в лантане и его окиси [244, 245].

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Методы полярографического определения следов элементов с применением дитиокарбаматов включают в себя ряд последовательных операций. После разложения анализируемой пробы элементы концентрируют (отделение от мешающих элементов или элементов основы) экстракцией дитиокарбаматов, а затем минерализуют экстракты или водную фазу (в зависимости от местонахождения определяемого элемента), создают необходимый фон и полярографируют. Количество операций и их продолжительность уменьшаются при использовании реэкстракции, реакций обмена и методов прямого полярографирования экстрактов [499].

**Определение меди в металлическом титане [284].** После разложения пробы в раствор добавляют  $H_3BO_3$ , винную кислоту и  $NH_4OH$  до pH 3—3,5 и экстрагируют Cu этилацетатом в виде диэтилдитиокарбамата. К экстракту добавляют  $HNO_3$  (1:20) и  $H_2O_2$ . Водную фазу упаривают дважды с  $H_2SO_4$  и полярографируют после разбавления в полумикроэлектролизере с внешним анодом.

Для разрушения этилацетата, содержащего диэтилдитиокарбаматы Cu, Cd, Ni и Zn (при их определении в титане), также применяют  $HNO_3$  (1:20) и  $H_2O_2$ . Фоном служит смесь  $(NH_4)_2SO_4$  и  $NH_4OH$  с добавками  $Na_2SO_4$  и столярного клея. В этих условиях потенциалы восстановления относительно н. к. э. равны  $-0,48$ ;  $-0,84$ ;  $-1,06$  и  $-1,4$  В соответственно [24].

**Определение Cu и Fe в мышьяковом ангидриде.** После растворения пробы в смеси кислот проводят экстракцию их диэтилдитиокарбаматов из ацетатного буферного раствора при pH 4—5. К хлороформному экстракту добавляют немного  $H_2SO_4$ , выпаривают, добавляют  $H_2O_2$ , снова выпаривают и разбавляют водой. После охлаждения полярографируют Fe на фоне  $0,3$  М  $H_2C_2O_4$  и  $0,1$  М  $H_2SO_4$  при  $E_{1/2} = -0,21$  В относительно ртутного электрода, а Cu — при  $-0,35$  В.

Определению  $1 \cdot 10^{-4}\%$  Cu не мешает 30-кратное количество Fe, а определению  $3 \cdot 10^{-4}\%$  Fe — 4-кратное количество Cu [977].

Показана возможность одновременного определения Cu, Pb, Ni, Cd и Zn в металлическом цирконии методом переменного тока полярографии на фоне  $0,3$  М пиридинхлорида,  $0,25$  М пиридина и  $0,5$  М  $H_3PO_4$ . Экстракцию диэтилдитиокарбаматов этих элементов проводят при pH 9 из цитратного буферного раствора. Экстракт разрушают выпариванием с кислотами [1559].

При полярографическом определении Zn и Mn в биологических материалах пробы разрушают смесью кислот ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ),

сlinkат удаляют центрифугированием, а Fe и Cu экстракцией хлороформом в виде купферонатов. Определяемые элементы экстрагируют хлороформом при pH 5,5 (аммонийно-цитратный буферный раствор), органическую фазу разрушают смесью кислот, упаривают и остаток переводят в хлориды. Добавляют LiCl как фоновый электролит и полярографируют Zn при  $-0,8 В$ , а Mn при  $-1,7 В$ . Если присутствует Ni, то его удаляют осаждением диметилглиоксимом [1083]. В другом случае полярографируют растворы на фоне LiCl после пропускания  $SO_2$  (для увеличения электропроводности) [1640].

Ионы Bi и Pb в сплавах на основе меди определяют при  $-0,29$  и  $-0,48 В$  относительно н. к. э. на фоне тартрата натрия и ЭДТА после экстракции при pH 10,1 из растворов, содержащих KCN и цитрат аммония. Хлороформный экстракт диэтилдитиокарбаматов разрушают выпариванием досуха с  $HNO_3$  и  $HClO_4$  [1052, 1272].

Ускоренный метод определения Bi (0,0001—0,1% с ошибкой 5—10%) заключается в экстракции его диэтилдитиокарбаматом диэтиламмония в хлороформе из среды HCl, разрушении экстракта кислотами и анализе катодно-лучевой полярографией в кислом тартратном растворе [1446].

При определении V в растительных материалах его вместе с Ti, Mo, и W экстрагируют хлороформом в виде купфероната, отгоняют растворитель, остаток органических веществ окисляют  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$  добавляют  $NH_4OH$  и  $CH_3COOH$  до pH 4,5—5 и экстрагируют хлороформом в виде диэтилдитиокарбамата. Экстракт разлагают кислотами с добавкой  $H_2O_2$  и выпаривают досуха с 6 M HCl. Диффузный ток измеряют в области от 0,6 до  $-0,3 В$  на фоне 9 M  $NH_4OH$ , 2 M  $NH_4Cl$  и 0,05 M  $Na_2SO_4$  [1084].

Одновременное полярографическое определение Cd и Zn в медных концентратах проводят в аммиачной среде после реэкстракции из хлороформных растворов их диэтилдитиокарбаматов 1,5 M HCl [1061, 1063].

При определении Pb в медных концентратах его реэкстрагируют 4 M HCl и полярографируют в растворах, содержащих гипофосфит [1062].

В осциллографическом методе после экстракции диэтилдитиокарбаматных комплексов Bi и Pb хлороформом определение Bi проводят в 3 M HCl или смеси 1 M  $HClO_4$  и 0,2 M  $NH_4Cl$ , а на фоне 0,5 M тиосульфата и перхлората — после реэкстракции 2 M HCl, а затем 6 M HCl [1607].

Упрощенный пульсополярографический метод определения Te ( $1 \cdot 10^{-5}\%$ ) в галлии и индии предусматривает его экстракцию при pH 8 (фосфатно-боратный буферный раствор, не содержащий KCN, поскольку Cu не мешает определению) в виде диэтилдитиокарбамата хлороформом, упаривание экстракта с  $HNO_3$ ,  $K_2SO_4$  и  $H_2SO_4$ , переводение в хлориды 20%-ным раствором KCl и последующее полярографирование [246].

Для определения Ag предложены косвенные полярографические методы с использованием реакций обмена. При определении 5—

30% Ag в сплавах Cu—Ag или Cu—Ag—Au его выделяют в виде AgCl, растворяют в NH<sub>4</sub>OH, встряхивают с диэтилдитиокарбаматом меди в этилацетате и полярографируют вытесненную медь в области от  $-0,15$  до  $-0,75$  В (н. к. э.) на фоне буферного раствора с рН 3,2, содержащего ЭДТА и CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>. Минимально определяемая концентрация Ag (по высоте волны Cu, пропорциональной его концентрации) составляет 0,03 мг [241].

При определении Ag в желатине используют обменную реакцию между ионами Ag и Bi в диэтилдитиокарбамате и полярографируют водную фазу при потенциалах от  $-0,2$  до  $-1,0$  В относительно н. к. э. [1143].

Для сокращения продолжительности анализа разработаны методы непосредственного полярографирования экстрактов. Предложен экстракционно-полярографический метод определения свинца в трехкомпонентной смеси CHCl<sub>3</sub>—HCl—H<sub>2</sub>O [909]. В тройной смеси хлороформ—метилцеллозольв—вода в присутствии 0,5 М HClO<sub>4</sub> диэтилдитиокарбамат ртути (II) дает две катодные волны на переменноточковой полярограмме, высота которых пропорциональна концентрации Hg (0,1—0,4 мМ) [911].

Изучено полярографическое поведение Bi, Cu(I), Tl и Pb в тройной системе, содержащей 5 мл CHCl<sub>3</sub>, 1,7 мл конц. HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HClO<sub>4</sub>) и 11,3 мл метилцеллозольва. Показано, что потенциалы полуволн относительно н. к. э. имеют следующие значения:  $-0,17$ ,  $-0,45$ ,  $-0,52$  и  $-0,525$  В соответственно. Высота волны пропорциональна концентрации в интервале  $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. На основе этого разработан быстрый метод определения Pb в NaCl особой чистоты [910].

Для экстракционно-полярографических определений представляют большой интерес такие растворители, как бензол или амилацетат. Они хорошо экстрагируют дитиокарбаматы, смешиваются с другими органическими растворителями и в широком интервале потенциалов полярографически неактивны.

**Определение свинца (~0,1%) в жаропрочном никелевом сплаве.** Навеску ~1,0 г растворяют в смеси HCl и HNO<sub>3</sub> (3:1), упаривают с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Остаток растворяют в воде, переносят в делительную воронку, добавляют 0,5 М CH<sub>3</sub>COONa, 50%-ный цитрат аммония и аммиак до рН 8,5. Далее приливают 2%-ный водный раствор диэтилдитиокарбамата натрия и проводят трехкратную экстракцию бензолом. К 2 мл экстракта добавляют 1 мл 0,5 М этанольного раствора NaClO<sub>4</sub> и разбавляют этанолом до 5 мл. Раствор переносят в электролизер и после удаления кислорода током электролитически полученного водорода в течение 10 мин. снимают осциллополярограмму, измеряют высоту пика при  $-0,6$  В (относительно донной ртути). Концентрацию Pb определяют методом добавок. Предел обнаружения —  $1 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л.

**Экстракционно-полярографическое определение цинка в крови сельскохозяйственных животных.** 2 мл образца крови разбавляют дистиллированной водой, добавляют HClO<sub>4</sub> до рН 3, приливают 1 мл 2%-ного Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (для устранения влияния Co и Mn), 1 мл 1%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют 10 мл амилацетата в течение 2 мин. Экстракт полярографируют в области потенциалов от  $-1,0$  до  $-1,7$  В в смеси амилацетат—этанол (2:3) на фоне 0,5 М NaClO<sub>4</sub> [E<sub>1/2</sub> диэтилдитиокарбамата цинка равен  $-1,45$  В (н.к.э.)]. Концентрацию цинка находят по калибровочному графику. Предел обнаружения осциллополярографическим методом —  $8 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л Zn [59].

В условиях полярографии на ртутном капаящем электроде каталитические волны водорода образуются в буферных растворах соединений кобальта с диметилдитиокарбаматом натрия [1364, 1365], соединений меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия [161], соединений кобальта с тетраметилтиурамдисульфидом [60], соединений кобальта (II) и кобальта (III) с диэтанолдитиокарбаматом натрия [454]. В условиях вольтамперометрии с графитовым электродом каталитические волны водорода образуются в буферных растворах соединений кобальта (II), никеля (II) и железа (II) с растворимыми в воде дитиокарбаматами [57, 459]. Высота волны зависит от концентрации элементов, реагентов и буферных растворов.

Повышение каталитического максимума от 1 до 1,2 В, прямолинейно связанное с концентрацией Со от 5 до 40 мкг, может быть использовано для его определения в присутствии 1000-кратных количеств Zn, 100-кратных — Cd, 50-кратных — Ni и следов Cu. Уменьшение каталитического тока происходит в присутствии элементов, образующих более устойчивые, чем с кобальтом, комплексы. Это явление может быть использовано для непрямого определения металлов [461]. Однако до последнего времени разработаны лишь методы определения дитиокарбаматов [1364, 1365] или тиурамдисульфидов [60] в присутствии солей кобальта.

Метод классической полярографии используют при определении моно- [984, 985] и диалкилдитиокарбаматов металлов [984], применяющихся в качестве фунгицидов. В гомогенных щелочных растворах Cd, Cu и Pb образуют с динатрий этилен-бис-дитиокарбаматом промежуточные соединения состава 1 : 1, в которых только одна дитиокарбаматная группа связана с ионами металлов. По анодной волне не связанного в комплекс реагента определяют до  $1 \cdot 10^{-5}$  М фунгицида [987].

Для соединений Mn и Zn разработаны также методы переменноточковой, осциллографической полярографии и циклической вольтамперометрии [699]. Показано, что осциллополярнографическим методом можно определять до  $1 \cdot 10^{-7}$  М соединения Zn с этилен-бис-дитиокарбаматом; при этом используется второй пик при  $-0,57$  В, что на порядок меньше, чем в методе классической полярографии [54].

Метод полярографии с накоплением применяют для изучения экстракции малых количеств меди [553]; методы переменноточковой и осциллографической полярографии — для исследования комплексообразования переходных элементов [1003] со многими дитиокарбаматами [54—63, 454—461, 498а, 559]. Метод классической полярографии используют для исследования комплексообразования In с диэтилдитиокарбаматом [1521], Fe(III) с пирролидиндитиокарбаматом [1126] и уранил-иона с диэтилдитиокарбаматом в диметилсульфоксиде [1664].

## МЕТОДЫ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОСКОПИИ

Важное значение при разработке этих методов приобретают исследования кинетики термического разложения [307, 1212, 1595] и летучести дитиокарбаматов металлов [306, 734]. В зависимости от условий и строения реагентов и комплексов эти процессы протекают по-разному [306, 647, 1033].

Данные по измерению давления пара [1566, 1567, 1749], а также исследования методами вакуумной сублимации [1688, 1765] и термогравиметрии диэтил- [734, 1708, 1830], дипропил- [1749] и других диалкилдитиокарбаматов тяжелых металлов [1566, 1833, 1834] подтвердили перспективность применения этих соединений для разделения и определения элементов методом газовой хроматографии.

Первые методы газовой хроматографии были основаны на определении сероуглерода [646, 1034] или производных тиомочевины [1670], образующихся при распаде дитиокарбаматов [1252, 1465]. В дальнейшем были разработаны методы с использованием комплексов. Некоторые металлы не удается разделить с помощью метода газовой хроматографии [1476], так как их комплексы с пирролидиндитиокарбаматами недостаточно устойчивы в условиях проведения определений [1834].

Показана возможность разделения и количественного определения Pb, Ni, Cu и Zn в виде диалкилдитиокарбаматов на колонках (90 см × 2 мм и 60 см × 2 мм), заполненных твердым носителем хромосорбом W с жидкой фазой SE-30 (5%), в изотермических условиях при 245—255 °С и при программировании температуры от 22° до 265 °С с использованием пламенно-ионизационного или электронно-захватного детектора, чувствительность которого выше. Калибровочные графики для обоих детекторов носят линейный характер. Предел определения Zn, Cu и Ni — 0,01—1 мкг/мл [1566, 1567, 1708, 1749]. Для повышения точности анализа в качестве внутренних стандартов применяют высокомолекулярные углеводороды.

Для разделения Zn, Cd и Pb применяют колонку из стекла Пирекс (35 см × 2,8 мм), заполненную хромосорбом W с OV-101 (5%), при 220 °С. На такой же колонке при 250 °С разделяют диэтилдитиокарбаматы Zn, Ni, Pd и Pt, используя пламенно-ионизационный детектор [734].

Диэтилдитиокарбаматы Zn и Ni при температурах ниже температуры разложения обладают достаточной летучестью и стабильностью и хорошо разделяются [1161, 1252].

Разработан метод разделения и определения Zn, Cu и Ni в виде их диэтилдитиокарбаматов в биологических материалах [1830]. Хлороформные экстракты хроматографируют на стеклянной колонке (1,5 м × 2 мм) со смешанной фазой OV-101 (5%) + QF-1 (5%) на газохроме G (100 - 120 меш.) при температуре 240 °С с пламенно-ионизационным детектором (250 °С, скорость потока газа-носителя аргона — 17,6 мл/мин) [1830].

Для улучшения условий разделения и определения используют

капиллярные колонки (6  $\times$  0,3 мм) с нанесенной жидкой фазой [1756, 1757, 1833, 1834] и новые реагенты галогенсодержащие дитиокарбаматы, — обладающие большей летучестью [874, 1475].

Исследование термогравиметрических свойств и определение давления пара ди(трифторэтил)дитиокарбаматов ряда металлов [1858] показали значительные преимущества этих соединений для газохроматографического анализа [1470, 1471, 1756].

Разработан метод определения Cr(VI) и Cr(III) в сточных водах после экстракции при pH 3 хлороформом комплексов с ди(трифторэтил)дитиокарбаматом. Лучшие результаты получают на колонке с OV-25(3%) на хромосорбе HPW (100—120 меш., 160—210 °C), в качестве внутреннего стандарта используют высокомолекулярный углеводород C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>. Предел обнаружения Cr — 0,005 ppm. Не мешают определению Co, Ni, Zn, Cd, Cu, Fe(III) [1776].

В методе масс-спектропии используют диэтиламмоний диэтилдитиокарбамат. Количественные определения проводят следующим образом. Соединения реагента с As, Cd, Cu, Pb или Zn после экстракции метилизобутилкетонем испаряют в ионном источнике — масс-спектрометре MS-12 — при 320 °C и энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

Регистрация ионного тока, соответствующего выбранной массе, проводится в течение всего времени испарения с одновременным измерением полного ионного тока. Чувствительность метода ограничивается величиной фона и составляет 0,5—1 нг [1629].

Интенсивность молекулярных пиков в масс-спектрах диалкилдитиокарбаматов уменьшается с увеличением длины алкильных заместителей в их молекулах [1788].

Очень высокая чувствительность достигнута при определении в морской воде Cr(VI) и общего хрома (0,01 мкг/л) методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. В этом случае экстракцию Cr(VI) проводят при pH 2 хлороформом в виде соединения с пирролидиндитиокарбаматом аммония [1353].

Метод жидкостной хроматографии высокого давления (ЖХВД) хелатов начал развиваться в последнее время [1705]. В этом методе пирролидин-, [1843], бензил-, диэтанол-, [1761], диэтил-, [1747, 1800, 1818, 1823, 1840, 1861] и другие диалкилдитиокарбаматы [1794, 1795, 1798, 1799] тяжелых металлов адсорбируются на колонках (10—25 см), заполненных твердым сорбентом (5—10 мк). В качестве подвижной фазы используют органические растворители или их смеси. Подача анализируемой пробы в систему с высоким давлением (10—100 атм) осуществляется автоматически. Для определения концентраций применяют фотометрические, электрохимические [1723] и плазменно-эмиссионные детекторы [1860].

Для предварительного концентрирования дитиокарбаматов металлов используют предколонки (20  $\times$  2 мм), заполненные сорбентом (хромосорб и др.), [1755] или экстракцию [1743].

Показана возможность определения Cu, Ni, Pb, Co, Mn, Hg и Bi в сплавах, производственных растворах и водах методом ЖХВД. Диэтилдитиокарбаматы металлов экстрагируют хлороформом. Экст-

ракт вводят в стальную колонку ( $150 \times 4,6$  мм), заполненную гиперсилом (5 *мкм*), а затем элюируют метанолом со скоростью 1,25—1,5 *мл/мин*. Фотометрический детектор настраивают на волну 280 *нм*. Продолжительность анализа — 8 мин. [1743].

Разработаны методы определения селена в питьевых, речных и сточных водах. Диэтилдитиокарбамат селена, адсорбированный на модифицированной  $C_8$ -фазе, элюируется смесью метанол—вода (80 : 20) и детектируется фотометрически при 254 *нм* [1839]. Из-за образования селеном соединений, в которых Se имеет различные степени окисления, на хроматограммах наблюдается два пика, но их суммарная площадь остается постоянной. Предел обнаружения при объеме пробы 50 *мкл* составляет 5 *нг/мл* [1841].

Предложены два метода определения Pt(II) в моче, основанные на экстракционном ее выделении диэтилдитиокарбаматом диэтиламмония в  $CHCl_3$  и анализе методом ЖХВД на колонках, заполненных силикагелем, модифицированным группами CN [1716] или  $C_{18}$  [1724]. В качестве подвижной фазы используют смеси гептан—изопропанол (82 : 18) и ацетонитрил—вода (60 : 40).

При фотометрическом детекторе (254 *нм*) предел обнаружения ионов металлов — 25 *нг/мл*.

Для отдельного определения Cr(III) и Cr(VI) в сточных водах применяют диэтил- [1857] и пирролидиндитиокарбаматы [1842], которые дают на хроматограммах соответственно два и три пика. Первый пик (по порядку выхода из колонки) приписывают тиурамдисульфидам, второй — комплексам Cr(III), образовавшимся в процессе восстановления Cr(VI). Площади пиков воспроизводимы и линейно зависят от концентрации Cr(VI).

### РАДИОАКТИВАЦИОННЫЕ, РАДИОМЕТРИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ

В активационном анализе дитиокарбаматы применяют для радиохимического выделения (концентрирования и разделения) определяемых элементов и их отделения от основы, обладающей высокой радиоактивностью после облучения.

Содержание примесей в металлическом бериллии определяют по радиоактивности продуктов захвата тепловых нейтронов. После облучения образцы растворяют и отделяют Au, As и Sn от основы экстракцией их диэтилдитиокарбаматов из 10 *M HCl* [352].

Для отделения Sb(III), As(III) и Cu(II) от олова после облучения их экстрагируют диэтилдитиокарбаматом диэтиламмония в хлороформе [988].

Хроматографию и экстракцию диэтилдитиокарбаматов используют для выделения и разделения Se и Te при их активационном определении в мышьяке, галлии и арсениде галлия [1419]. При нейтронно-активационном определении тяжелых металлов в водах проводят их концентрирование экстракцией в виде дитиокарбаматов [1689, 1787, 1803, 1872].

Активационное определение примесей в иттрии [569] и молиб-

дене [426] проводят с использованием вытеснительной экстракционной хроматографии.

Образцы вместе с эталонами определяемых элементов облучают в реакторе потоком нейтронов  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup> в течение 20 час. После удаления поверхностных загрязнений растворяют иттрий в HNO<sub>3</sub>, а молибден — в смеси HCl и HNO<sub>3</sub> (3:1). К растворам добавляют по 1 мкг Mn, Cd, Cu, Ag, Hg, Co и 5 мкг Zn в качестве носителей. Примеси экстрагируют хлороформом при pH 5—6 в виде диэтилдитиокарбаматов (после отделения Mo экстракцией этилацетатом из 6 M HCl). Органическую фазу упаривают и разрушают смесью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>, растворяют в воде, устанавливая pH 5—6 и пропускают через колонку с фторопластом ПФ-4 и диэтилдитиокарбаматом цинка в хлороформе. Элементы Ag, Hg, Cu и Cd образуют более устойчивые комплексы с диэтилдитиокарбаматом и заполняют узкую полосу на колонке, а Mn и Co проходят в элюат.

Колонку промывают водой для удаления вытесненного цинка и элементов, образующих более слабые комплексы, чем цинк. Для полного удаления цинка его вымывают сначала субстехиометрическим количеством Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (необходимым для вытеснения 50% Zn, находящегося в органической фазе), а затем избыточным его количеством. Органическую фазу насыщают Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и вымывают Cu эквивалентным количеством AgNO<sub>3</sub>. Серебро вытесняют из комплекса с помощью субстехиометрического количества Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, а ртуть — 1 M раствором KI при pH 1. Радиоактивность фракции кадмия измеряют на β-счетчике, а остальных элементов — на γ-спектрометре с 512-канальным анализатором. Чувствительность определения — 10<sup>-8</sup>% при навесках в 1 г. Коэффициент вариации не превышает 20% [589].

Разработан метод нейтронно-активационного определения Cu, Mn, Zn и In в стандартных материалах сравнения, изготовленных из стекла и биологических материалов. Пробы облучают в ядерном реакторе с нейтронным потоком  $2 \cdot 10^{12}$  нейтрон/см<sup>2</sup>. Проводят экстракционное разделение элементов в виде диэтилдитиокарбаматов, используя маскировку (цитраты, KCN, ЭДТА) и реэкстракцию. В выделенных фракциях измеряют радиоактивность <sup>64</sup>Cu, <sup>115m</sup>In, <sup>56</sup>Mn и <sup>69m</sup>Zn по γ-пикам, которая составляет 0,511; 1,274; 0,840 и 0,44 MeV соответственно. Измерения проводят на γ-спектрометре с кристаллом NaJ колодезного типа [1420].

При активационном определении Cd в металлическом цинке в геологических или биологических материалах и отделении от продуктов деления урана его экстрагируют из растворов 5 M NaOH, содержащих винную кислоту, диэтилдитиокарбаматом в хлороформе и реэкстрагируют 2 M HCl. После выдерживания в течение 24 час. измеряют спектр по линии 336 KeV <sup>115</sup>Cd/<sup>115m</sup>In [117].

Субстехиометрическую экстракцию дитиокарбаматов применяют для повышения избирательности и упрощения активационного определения Au. Следы Au (до 10<sup>-10</sup>г) определяют нейтронноактивационным методом в свинце высокой чистоты, присадках и биологических материалах. Для его выделения используют субстехиометрическую экстракцию диэтилдитиокарбаматом меди в хлороформе [622, 623].

Разработан активационный метод определения Cu ( $1 \cdot 10^{-8}$  г)



в алюминии, кремнии и других металлах высокой чистоты. Метод включает субстехиометрическое выделение  $^{64}\text{Cu}$  из облученной пробы путем экстракции хлороформом соединения с диэтилдитиокарбаматом [1160].

Диэтилдитиокарбамат цинка в хлороформе применяют при активационном анализе биологических материалов для выделения Hg [1638] и As [1668].

Субстехиометрическую экстракцию используют для группового отделения элементов при активационном определении примесей в биологических материалах и металлическом олове. При этом Au и Hg отделяют количественно из 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Медь отделяется незначительно из 0,1 N  $\text{HClO}_4$  экстракцией диэтилдитиокарбаматом цинка в  $\text{CCl}_4$  [1165].

Обменно-экстракционный метод широко используется при активационном определении Bi, Te, Cd и других элементов в биологических материалах и других объектах [1637].

Метод изотопного разбавления применяют для определения золота [752, 753].

К пробе, содержащей следы золота, добавляют радиоактивное  $^{198}\text{Au}$ , затем экстрагируют Au(I) из 0,1—6 M  $\text{HCl}$  в присутствии аскорбиновой кислоты субстехиометрическим количеством диэтилдитиокарбамата цинка в хлороформе и измеряют радиоактивность двух порций (3 и 2 мл) органической фазы. По полученным данным рассчитывают его содержание в пробе.

Определению мешают 100-кратные количества Sb(III), Se(IV), Te(IV) и 1000-кратные количества Hg(II) и Pb(II), поэтому их предварительно отделяют экстракцией диэтиловым эфиром. Мешающее влияние Pd устраняют экстракцией диметилглиоксимом в хлороформе, а Cu, Bi и Hg маскируют ЭДТА. Метод позволяет определять больше чем  $5 \cdot 10^{-7}$  г Au в полупроводниковом кремнии и рудах [624].

При определении Zn ( $10^{-6}$ — $10^{-8}$  г/мл) методом изотопного разбавления используют экстракцию его дитизоном в  $\text{CCl}_4$ , а диэтанолдитиокарбамат применяют для маскировки мешающих элементов [1527].

Разработан радиоаналитический метод определения элементов, основанный на изотопном обмене центрального атома металла в дитиокарбамате  $\text{M}(\text{ДТК})_n$  и в простом координационном комплексе  $\text{MX}_n$  ( $\text{X}=\text{Hal}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ) в органической фазе [1525]. Для такого определения необходимы высокие скорости изотопного обмена и возможность разделения комплексов, поскольку экстрагируемость многих дитиокарбаматных комплексов возрастает с увеличением pH, а координационных — наоборот, с увеличением кислотности среды. Экстракцию дитиокарбаматов металлов рекомендуют проводить при  $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{дтк}} + \lg K_{\text{дтк}}$  (чтобы органическая фаза не содержала избытка реагента), а разделение  $\text{M}(\text{ДТК})_n$  и  $\text{MX}_n$  при  $\text{pH} \approx 8 - (1/n)K_{\text{MX}_n}^{\text{ex}}$ .

При определении не менее 0,01 мкг Bi к 7 мл анализируемой пробы добавляют 2 мл буферного раствора (0,01 N ЭДТА, KCN и 1 M NaOH) до pH ~ 11, затем 5 мл  $\text{CCl}_4$ , 1 мл диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют в течение 5 мин. После

фильгрования органическую фазу смешивают с 0,5 мл иодида  $^{210}\text{Bi}(\text{RaD} + \text{RaF})$  в амлацетате. Через 30 сек. после установления изотопного равновесия комплексы разделяют рекстракцией раствором, содержащим 0,05 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,02 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,01 M винную кислоту, 0,02 M тартрат аммония, 0,01 M ЭДТА (ацетатный буферный раствор, pH 4). Измеряют радиоактивность проб одинакового объема: органической ( $a_1$ ), содержащей  $\text{Bi}(\text{ДТК})_3$  и водной фазы ( $a_2$ ), содержащей  $\text{HBI}_4$ . Содержание  $\text{Bi}$  определяют по калибровочному графику (по оси ординат откладывают вычисленное отношение  $a_1/a_2$ , а по оси абсцисс — концентрацию  $\text{Bi}$ ) или по формуле  $x = y(a_1/a_2)$  (где  $y$  — количество  $\text{Bi}$  в иоиде).

Мешают определению 10-кратные количества  $\text{Sb}(\text{III})$  и 100-кратные  $\text{Hg}(\text{II})$  и  $\text{Tl}(\text{I})$ .

Изложенный выше метод применяют для определения следов  $\text{As}$  (0,1—10  $\mu\text{кг}$ ) в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [1669], используя изотопный обмен между  $\text{As}(\text{ДТК})_3$  в  $\text{CCl}_4$  и  $^{76}\text{AsJ}_3$  [1526]. Исследования показали, что высокая скорость изотопного обмена характерна также для диэтилдитиокарбаматов  $\text{Tl}(\text{I})$  и  $\text{Tl}(\text{III})$  в нитробензоле или метилизобутилкетоне [1032] и для свинца в диэтилдитиокарбамате и в воде, содержащей тартрат натрия [1524].

Предложено несколько вариантов радиометрического метода, основанного на реакциях обмена, для определения следов элементов [859]. Радиометрическое определение индия без удаления сопутствующих элементов проводят вытеснением его из соединения с 3-метил-5-фенилпиразолиндитиокарбаматом в хлороформе избытком соли, содержащей  $^{65}\text{Zn}$ . Таллий в алюминии определяют, используя соединение  $^{114}\text{In}$  в хлороформе [70].

Для определения  $\text{Co}$  его экстрагируют диэтилдитиокарбаматом цинка, содержащем изотоп  $^{35}\text{S}$ . Избыток реагента и мешающие элементы удаляют вытеснением их ртутью (II) и  $\text{KCN}$ . По радиоактивности  $^{35}\text{S}$  в органической фазе определяют 0,1  $\mu\text{кг}$   $\text{Co}$ . При определении 0,8  $\mu\text{кг}$   $\text{Co}$  обмен и удаление мешающих элементов проводят с помощью  $^{203}\text{Hg}(\text{II})$ , по радиоактивности которой в органической фазе оценивают количество  $\text{Co}$  [856].

Свинец определяют с помощью  $^{204}\text{Tl}$  также двумя способами: по радиоактивности  $^{204}\text{Tl}(\text{III})$  в экстракте или по радиоактивности  $^{204}\text{Tl}(\text{I})$  в водной фазе [858].

Экстракционное радиометрическое титрование используют, как метод контроля, при изучении обменной экстракции диэтилдитиокарбамата золота [1164] и для разработки субстехиометрических методов определения многих элементов [1636]. При анализе гранитов, в которых содержание свинца —  $1 \cdot 10^{-5}$  г, для проверки полноты его выделения используют  $\text{ThB}$  [204]. Другие методы радиометрического титрования с участием дитиокарбаматов изложены ранее.

Рентгенофлуоресцентные методы обладают невысокой чувствительностью и требуют предварительного концентрирования элементов. Для этого используют осаждение и соосаждение дитиокарбаматов металлов [1786, 1797].

**Определение следов  $\text{Mn}$  и  $\text{Fe}$  в титане [1648].** Пробы растворяют, добавляя последовательно  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{F}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  и затем  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Растворы разбавляют водой, вводят 50  $\mu\text{кг}$   $\text{Co}$  в качестве внутреннего стандарта, 10%-ный раствор цитрата аммония,  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 7—9 и 10%-ный раствор диэтилдитиокарбамата натрия. Осадок

собирают на мембранном фильтре и высушивают. Определяют концентрацию по отношению интенсивностей  $K_{\alpha}$ -линий Mn и Fe к интенсивности  $K_{\alpha}$ -линий Co. Коэффициент вариации составляет 0,66 и 0,92% для 50 мкг Mn и 100 мкг Fe соответственно.

Проведено определение следовых количеств тяжелых металлов в соленой воде энергетически дисперсным рентгенофлюоресцентным методом [1027] с использованием предварительного концентрирования элементов диэтилдитиокарбаматом натрия.

Разработан метод определения тяжелых металлов рентгенофлюоресцентным методом в сбросовых и речных водах. Коэффициент вариации — 1,8—8,9% [1048].

## МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА

Обзор методов анализа, в которых применяют обменную экстракцию внутрикомплексных соединений, содержится в работах [273, 423, 1448]. Существующие в настоящее время методы, основанные на реакциях обмена, можно выделить в несколько групп.

1. Методы, в которых используются в качестве избирательных экстракционных реагентов растворенные в не смешивающихся с водой органических растворителях внутрикомплексные соединения дитиокарбаматов тяжелых металлов.

Чаще всего в качестве реагента подбирают соединение такого металла, ионы которого по своей обменной способности занимают место в середине или конце ряда обмена, и обычно при анализе этот реагент употребляется в избыточном количестве по отношению к определяемому элементу. Этот прием удобен для прямого определения металлов, стоящих в начале ряда обмена (образующих более прочные дитиокарбаматы). Металлы, стоящие справа в ряду обмена от определяемого (образующие менее прочные дитиокарбаматы), не мешают определению и таким образом повышается избирательность дитиокарбаматов.

В большинстве случаев предполагается, что один из участников реакции обмена образует окрашенный дитиокарбамат, что позволяет проводить количественные определения элемента фотометрическим путем. Так, например, для определения меди в различных объектах очень часто применяется диэтилдитиокарбамат свинца в хлороформе.

**Приготовление диэтилдитиокарбамата свинца [541, 1153].** Растворяют 0,1 г ацетата свинца в воде, прибавляют 5 мл 10%-ного раствора сегнетовой соли, подщелачивают 2 N KOH до pH 8,5—9, прибавляют 5 мл 1 N раствора KCN (для маскировки Cu и Fe) и 0,12 г диэтилдитиокарбамата натрия в воде. Образовавшийся осадок диэтилдитиокарбамата свинца взбалтывают в делительной воронке с 250 мл  $\text{CHCl}_3$ . После разделения фаз хлороформный раствор промывают водой, фильтруют через сухой бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки хлороформом.

Таким путем готовят и другие реагенты этого класса.

**Определение меди в воде.** К 200 мл анализируемой пробы добавляют 5 мл 10%-ного раствора тартрата аммония и экстрагируют 10 мл диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе. Экстракт фильтруют через ватный тампон с безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и измеряют оптическую плотность при 425 мμ.

Определению не мешают до 50 мг/л Zn, Mn, Co, Ni, Fe, Pb и Вd до 500 мг/л Ca и Mg, анионы минеральных и оксикислот. Мешают Ag и Hg [759, 1204], а также цианид- и ферроцианид-ионы [1019]. Другие авторы указывают, что при определении Cu в дистиллированной воде [541] ионы Ag(I) и Hg(II) не мешают, так как хотя они и вытесняют свинец из дитиокарбамата, но образуют бесцветные соединения.

Описан экстракционно-фотометрический метод определения меди в водах, основанный на поглощении ее катионитом с последующим вымыванием раствором  $\text{CaCl}_2$  и обработкой элюата диэтилдитиокарбаматом свинца в хлороформе. Указывается, что присутствие Ag(I) и Hg(II) в высоких концентрациях мешает, так как вызывает увеличенный расход реагента [1291].

Диэтилдитиокарбамат свинца в хлороформе применяют для определения меди в сульфидах, селенидах кадмия и цинка [366], некоторых других полупроводниковых материалах [769], в азотнокислом кадмии [191], металлическом индии [18], катодном никеле [274], солях никеля и кобальтовых рудах [11, 243], почвах и золе растений [429], олове [1345] и чистых металлах [578], иодиде натрия высокой чистоты [44], арсениде галлия [203], пищевых продуктах [1312], растворах [1118].

Диэтилдитиокарбамат свинца в бензоле применяют для определения меди в свинце [249]. Диэтилдитиокарбамат свинца в бутаноле используют для определения меди в сыворотке крови [816]. Определение обычно проводят при pH 3—5 [274, 429] или pH 1,5—2 [18]. Чувствительность метода — 0,02 мкг/мл Cu [1019, 1153] или  $2 \cdot 10^{-5}\%$  [18], продолжительность определения (например, в индии) порядка 3-х час. Методы пригодны для определения меди в полевых условиях (зола, почва). Для определения меди в катодном никеле используют диэтилдитиокарбамат кадмия в  $\text{CCl}_4$  [1429].

Диэтилдитиокарбамат кадмия в хлороформе применяют также для определения меди в котловой воде [251]. Определению не мешают 100-кратные количества Mg, Ca, Zn, Al, Mn(II), Fe(II, III), Co и Ni. Аналогичные результаты получены при анализе сульфидов [1590].

Диэтилдитиокарбамат цинка в четыреххлористом углероде применяют для определения меди в металлическом цинке и его солях высокой чистоты. Метод позволяет определять  $\geq 5 \cdot 10^{-6}\%$  меди с ошибкой  $\sim 5\%$  (навеска — 1—10 г). Измерение оптической плотности производят при 436 нм в кювете с  $l = 1—3$  см. Присутствие 500-кратных количеств Ni, Co или Fe, 10-кратных количеств Tl(III) и 2-кратных количеств Bi определению меди не мешает [1342].

Для чувствительного и селективного определения Cu применяют диэтилдитиокарбамат селена(II) в хлороформе или четыреххлористом углероде [1275].

Дибензилдитиокарбамат цинка в четыреххлористом углероде применяют для экстракционно-фотометрического определения меди в сталях [640], пиве и ускорителях окислительного обмена [1536], в резине, красителях [1244], маслах и жирах [575], растительных

материалах [600] и моче [933]. Экстракцию  $\text{Cu}$  проводят из 0,5—2 М кислой среды. При этом не мешают определению  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{W}$ . Оптическую плотность измеряют при 440 нм [1047].

**Определение меди в металлическом ниобии и тантале [913].** Пробы (1 г) растворяют в платиновой чашке в смеси  $\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), выпаривают с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), добавляют  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , разбавляют и экстрагируют 0,03%-ным раствором дибензилдитиокарбамата цинка в  $\text{CCl}_4$ . Линейность градуировочного графика сохраняется в пределах 0—25 мкг (кювета с  $l = 1$  см) и 0—5 мкг (кювета с  $l = 5$  см) для объема органической фазы 10 мл.

Дибензилдитиокарбамат цинка в четыреххлористом углероде используют также для определения таллия [883, 978]. Определению мешают  $\text{Cu}$  и  $\text{Bi}$ , которые удаляют экстракцией дибензилдитиокарбаматом цинка в  $\text{CCl}_4$  после восстановления таллия сульфидом натрия. Оптическую плотность измеряют при 438 нм. Раствор подчиняется закону Бера при концентрации таллия 0,1—0,5 мг в 10 мл. Хорошие результаты получены при определении таллия в  $\text{ZnSO}_4$ . Для определения меди применяют также дибензилдитиокарбамат сурьмы (III) [439]. Пирролидиндитиокарбамат сурьмы (III) используют для определения  $\text{Cd}$  [1760].

Поскольку диэтилдитиокарбамат меди обладает высокой чувствительностью, его используют для повышения чувствительности определения элементов, образующих менее окрашенные соединения. Разработаны спектрофотометрический и хелатометрический методы определения палладия с использованием диэтилдитиокарбамата меди в  $\text{CCl}_4$  [1139].

Диэтилдитиокарбамат меди в хлороформе предложен для определения серебра в черновой меди. При этом интенсивность окраски желтого раствора уменьшается по мере образования бесцветного диэтилдитиокарбамата серебра. Концентрация диэтилдитиокарбамата серебра, оцениваемая по уменьшению оптической плотности органического слоя, прямо пропорциональна концентрации серебра в растворе и обратно пропорциональна концентрации меди в водном растворе [276].

Аналогичный принцип использован при определении серебра в бедных рудах и продуктах цветной металлургии [201, 272].

Внутрикомплексные соединения дитиокарбаматов тяжелых металлов в не смешивающихся с водой органических растворителях применяются в анализе и для других целей.

Отделение  $\text{Cu}$  от  $\text{Sb}$  [578] и  $\text{Ti}$  [1531],  $\text{Cu}$  от  $\text{Co}$  [278] и  $\text{Pb}$  от  $\text{Ti}$  [1715] проводят диэтилдитиокарбаматом цинка в хлороформе. Дибензилдитиокарбамат цинка применяют для отделения  $\text{Bi}$  от больших количеств  $\text{Pb}$  [1649].

Концентрирование золота и его отделение от сопутствующих элементов при спектральном определении в минералах проводят диэтилдитиокарбаматом меди в хлороформе [277]. В атомно-абсорбционном анализе для отделения и концентрирования меди применяют дибензилдитиокарбамат цинка в метилизобутилкетоне [1049].

Для выделения следов сурьмы из растворов солей цинка применяют диэтилдитиокарбамат цинка в хлороформе [1344]. Этот же реа

генг применяют для экстракции следов Ag, As, Bi, Cd и других элементов из концентрированных растворов  $ZnSO_4$  [1343]. В этом случае примеси концентрируются, и тем самым исходный раствор очищается.

Разработан способ очистки водного раствора хлорида цинка, в котором на первой стадии цинк в виде диэтилдитиокарбамата экстрагируют хлороформом, а затем после реэкстракции соляной кислотой раствор упаривают для удаления кислоты и водный раствор встряхивают с диэтилдитиокарбаматом цинка. При этом из водной фазы удаляются все элементы, которые способны вытеснить цинк из комплекса [421].

При нейтронно-активационном определении элементов [622, 623, 1638, 1668] в методах субстехиометрического изотопного разбавления [624, 752, 753] и других радиометрических методах [70] также используют для концентрирования и разделения дитиокарбаматы металлов, содержащие радиоактивные изотопы. Применение радиоактивных изотопов открывает новые возможности для разработки прямых методов определения с использованием реакций обмена. Это дает возможность расширить круг пригодных для определения элементов дитиокарбаматов, значительно ускорить работу и повысить надежность результатов и чувствительность. Так, 3-метил-5-фенилпиразолиндитиокарбамат  $^{114}In$  в хлороформе применяют для определения таллия (III) в алюминии [70]. Подбирая изотопы с большей удельной активностью, можно значительно повысить чувствительность определения.

II. Методы, основанные на избирательном вытеснении определяемого элемента из органической фазы, содержащей другие ионы, раствором соли металла, который образует более прочные дитиокарбаматы в органической фазе, чем определяемый (элемент, стоящий слева от определяемого в ряду вытеснения).

По окраске органической фазы судят о количестве вытесненного в водную фазу элемента. При определении Pb, Tl или Bi(III) используют вытеснение их из органической фазы ионами Cu, находящимися в водном растворе. В этом случае наряду с высокой избирательностью повышается чувствительность определения [1484].

Разработан метод определения Pb в реагентах особой чистоты в иодиде таллия. После удаления макрокомпонентов экстракцией изоамиловым эфиром уксусной кислоты из солянокислых растворов и экстракции следов Cu, Ni, Co, Mn и Zn в виде пиридинроданидных комплексов диэтилдитиокарбамат свинца экстрагируют хлороформом при pH 8 (аммиачно-цитратный буферный раствор) и встряхивают с 0,01%-ным раствором  $CuSO_4$  в том же буферном растворе [64]. Измерение оптической плотности органической фазы проводят при 435 нм. Ошибка определения Pb —  $\pm 1\%$ . Мешают определению Bi, Cd и Tl [1105]. Поэтому при определении Pb в железе, стали, меди и ее сплавах, не содержащих Tl, экстракцию проводят из растворов, содержащих тартрат, KCN и ЭДТА, при pH 8—10 [1568].

Описан экстракционно-фотометрический метод определения свинца в чугунах.

Образцы растворяют в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (3 : 1). Железо удаляют экстракцией смесью метилизобутилкетона и изоамилацетата (1 : 1). Водную фазу выпаривают досуха, добавляют 5 капель концентрированной  $\text{HCl}$ , 25 мл воды и нагревают. Отбирают аликвотную часть такого раствора, устанавливают  $\text{pH} \sim 9$ , добавляют диэтилдитиокарбамат натрия и экстрагируют четыреххлористым углеродом соединение свинца. Экстракт обрабатывают раствором  $\text{CuSO}_4$  и измеряют оптическую плотность окрашенного соединения при 435 нм. Точность определения —  $\pm 0,0002\%$  [1594].

Установлено, что ионы  $\text{Cu(II)}$  в присутствии даже небольших количеств соляной кислоты, галогенидов или роданидов щелочных металлов в водной фазе вытесняют  $\text{Hg(II)}$  из ее соединения с диэтилдитиокарбаматом в хлороформе. Этот факт положен в основу метода определения  $\text{Hg(II)}$  в фармацевтических препаратах [197, 397] и в протравленном зерне [199].

**Определение теллура в арсенидах галлия, мышьяка и индия [202].** После переведения анализируемого образца в раствор проводят экстракцию диэтилдитиокарбамата теллура четыреххлористым углеродом при  $\text{pH} \sim 9$ ; экстракт переносят в другую воронку содержащую  $\text{CuSO}_4$  и встряхивают. После этого измеряют оптическую плотность на ФЭК-Н-54 в кювете с  $l = 3$  см (светофильтр № 2) и сравнивают с холостым опытом. Чувствительность метода —  $2 \cdot 10^{-4}\%$ , продолжительность определения — 1,5 дня.

Мешающие элементы можно избирательно вытеснить, не затронув дитиокарбамат определяемого элемента, который остается в органической фазе и затем фотометрируется. Так поступают при определении кобальта в рудах [1398] и солях [428, 1399, 1400]. Мешающие ионы удаляют обработкой водным раствором нитрата ртути (II). Возможен и другой путь, когда подлежащий определению каким-либо другим способом элемент избирательно отделяется вытеснением из органической фазы раствором соли металла, избыток которой в водной фазе не мешает определению избранным способом. Например,  $\text{Mn}$  отделяют [846] от  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Fe}$  перед его определением с формальдексимом в оксидном никеле [845, 847] вытеснением его солью цинка. Предложен метод активационного определения примесей  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$  и  $\text{Co}$  в металлическом иттрии и молибдене, основанный на вытеснении элементов, образующих диэтилдитиокарбаматы, субстехиометрическим количеством конкурирующего металла, находящегося в водном растворе [426, 569, 589].

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения примесей суммы тяжелых металлов в особо чистых веществах и скнтилляционных материалах, основанный на их экстракции в виде диэтилдитиокарбаматов и количественном определении измерением оптической плотности органической фазы после обмена с ионами  $\text{Cu(II)}$  [45] или  $\text{Hg(II)}$  [46].

III. Методы двухфазного титрования, основанные на различиях в значениях произведений растворимости соответствующих соединений, и титриметрические методы, в которых используют обменную экстракцию.

а) Методы прямого визуального титрования одного элемента, образующего наименее растворимое неокрашенное соединение с дитиокарбаматом. Конечную точку титрования определяют по окраске соединения определяемого элемента, образующегося с первой избы-

точной каплей реагента [1612], или по окраске соединения этого элемента с дитизоном [1614, 1615].

При pH 1—3 с использованием дитизона как внутреннего индикатора проводят прямое титрование  $\text{Bi}$  диэтилдитиокарбаматом натрия в органических растворителях, смешивающихся с водой. Определение возможно в присутствии больших количеств  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Th}$ , и  $\text{Nb}$ , которые мешают при его определении комплекснометрическим методом [36]. Диэтилдитиокарбамат натрия применяют для титрования малых количеств  $\text{Ag}$  в присутствии тиосульфата, используя дитизон в качестве индикатора [1547].

Диэтанолдитиокарбамат аммония применяют для титрования  $\text{Hg(II)}$  в присутствии  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  в водно-ацетоновых растворах. Конечную точку определяют по появлению желтой окраски соединения меди с первой избыточной каплей реагента [906]. Таким же способом фиксируют конечную точку при определении  $\text{Hg(II)}$  4-сульфобензилдитиокарбаматом натрия [1563].

Диэтилдитиокарбамат свинца используют, как экстракционно-титриметрический реагент, для селективного определения  $\text{Ag(I)}$  и  $\text{Hg(II)}$  в присутствии меди. Конечную точку титрования определяют визуально или измерением оптической плотности при 420 нм. При определении 240—259 мг элементов не мешают 50 мг  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe(II, III)}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ . Медь мешает при определении ртути. Относительное стандартное отклонение —  $\pm 0,85\%$  [1416]. Диэтилдитиокарбамат свинца в бензоле применяют при определении  $\text{Hg(II)}$  и  $\text{Bi(III)}$  [175],  $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Zn}$  [176] в среде безводной уксусной кислоты методом амперометрического титрования с двумя платиновыми дисковыми микроэлектродами в анодной области поляризации.

б) Косвенные (непрямые) методы титрования. В этом случае ионы металлов, образующие бесцветные соединения с дитиокарбаматами в органической фазе, вытесняются ионами, образующими окрашенные соединения; последние, в свою очередь, вытесняются водными растворами элементов, образующими неокрашенные дитиокарбаматы. По обесцвечиванию органической фазы обнаруживают конечную точку титрования. Так определяют  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  [1613—1615].

Раствор нитрата ртути (II) применяют для непрямого визуального титрования цианида; в качестве индикатора используют диэтилдитиокарбамат меди в хлороформе. В конечной точке окраска исчезает [1564]. Примерно таким же путем цианид определяют фотометрически, используя окраску соединения  $\text{Hg(II)}$  с диэтанолдитиокарбаматом аммония [1014] или 4-сульфобензилдитиокарбамовой кислотой [1562].

Непрямой комплексометрический метод определения  $\text{Hg(II)}$  основан на вытеснении  $\text{Cu}$  из ее соединения с диэтилдитиокарбаматом в органической фазе и титровании при pH 4,5 0,002 М ЭДТА с пиридилазонафтолом в качестве индикатора [1141].

При комплексометрическом определении  $\text{Te}$  его экстрагируют четыреххлористым углеродом в виде диэтилдитиокарбамата при pH 8,7—8,8, органическую фазу встряхивают с аммиачным раствором



Cu(II), диэтилдитиокарбамат меди в  $CCl_4$  встряхивают с водным аммиачным раствором серебра и ионы Cu(II) титруют 0,002 M ЭДТА с индикатором глицинтимолом синим [1338].

Для спектрофотометрического определения сульфид-иона его осаждают в виде CuS, растворяют в смеси 3 M NaOH, диэтилдитиокарбамата натрия и  $CCl_4$  и измеряют оптическую плотность диэтилдитиокарбамата меди при 438  $\mu\text{m}$  по сравнению с  $CCl_4$ . Закон Бера выполняется при концентрации  $S^{2-}$  выше чем 53  $\mu\text{кг}$  [1319].

Разработаны методы непрямого полярографического определения Ag, в которых используется вытеснение серебром ионов Bi [1143] или Cu [241] из их диэтилдитиокарбаматных комплексов; метод комплексонометрического определения Hg(II) с применением суспензии диэтилдитиокарбамата меди [1140].

IV. Методы, в которых применяется обмен лигандами в растворах органических растворителей. Разработан метод определения Cu (2—55  $\text{мг}$  в 10  $\text{мл}$  раствора), основанный на количественной экстракции меди при pH 4,5 (ацетатный буферный раствор) 5,5-диметилгексанол-2,4-дионом в бензоле. К экстракту добавляют диэтилдитиокарбамат натрия, перемешивают и измеряют оптическую плотность диэтилдитиокарбамата меди при 436  $\mu\text{м}$  [1146].

При определении As(III) его экстрагируют в виде диэтилдитиокарбамата хлороформом при pH 5—5,2, отделяют органическую фазу и добавляют к ней дитизонат серебра. Измеряют оптическую плотность разнолигандного соединения относительно хлороформного раствора дитизона при 600—620  $\mu\text{м}$  [1479].

## ДРУГИЕ МЕТОДЫ

В последнее время появился новый метод, сочетающий экстракцию дитиокарбаматов металлов с методом ЭПР. Метод ЭПР характеризуется высокой чувствительностью и селективностью. В некоторых случаях можно обнаружить ничтожное число парамагнитных центров в присутствии больших количеств непарамагнитных веществ. Количественные определения сходятся к установлению интенсивности резонансных линий и сравнению их с калибровочным графиком.

Интенсивность спектра ЭПР пропорциональна числу парамагнитных частиц при условии неизменности ширины линий ЭПР, места образца в резонаторе и его добротности. Атомы элементов с непарным электроном имеют своеобразную электронную структуру, и в таком случае методы определения элементов напоминают собой метод экстракционно-радиометрического титрования. Для определения концентрации вещества необходимо иметь раствор пробы в органическом неполярном растворителе порядка 0,25  $\text{мл}$ . Диамагнитные соединения или ионы не мешают определению.

Метод определения серебра основан на экстракции дитиокарбамата Ag(I) бензолом, окислении его тиурамдисульфидом до Ag(II), установлении интенсивности резонансных линий и сравнении их с калибровочным графиком. В этом случае минимальное количество определяемого элемента равно 2  $\mu\text{кг}$ . В другом варианте метода

при определении Ag и Pd, к их растворам добавляют диэтилдитиокарбамат меди. Он начинает экстрагироваться лишь после того, как полностью проэкстрагируются Ag и Pd. Появление сигналов ЭПР в органической фазе указывает на конец экстракции [418].

Разработан метод определения железа [419].

К анализируемому раствору приливают буферную смесь с pH 7, вносят 150-кратный избыток гидразинсульфата и 5-кратный избыток диэтилдитиокарбамата натрия. Смесь нагревают до кипения и экстрагируют хлороформом после охлаждения. Экстракт разбавляют до 25 мл и измеряют интенсивность спектра ЭПР. Ошибка определения железа в соли Мора  $< 4,1\%$  [419].

На этом же принципе основан метод определения меди [1641].

Предложен метод для определения количества лекарственных препаратов (стиптицина, риванола, акрихина и аминокрихина) в растворах, порошках и таблетках. В этом методе катионы фармацевтических препаратов (в растворах при pH 10—11) взаимодействуют с анионами диэтилдитиокарбамовой кислоты, образуя соединения, которые затем экстрагируются хлороформом. Измеряют оптическую плотность экстрактов непосредственно после вытеснения катионов препаратов медью [198].

**Определение катиона дифенилиодония.** К 10 мл раствора, содержащего 1—4 мг иодониевых соединений, добавляют ацетатно-аммиачный буферный раствор (pH 9) диэтилдитиокарбамат натрия. Экстрагируют хлороформом, переносят органическую фазу в воронку с раствором  $\text{CuSO}_4$ , встряхивают в течение 1 мин. и измеряют оптическую плотность относительно чистого хлороформа при 435 нм.

Определению не мешают щелочные элементы и другие «ониевые» соединения, так как они не образуют экстрагируемых комплексов с диэтилдитиокарбаматом натрия [693].

Разработан селективный метод экстракционно-фотометрического определения ряда дибензилтионов (Д47) с солями Cu и Ni, которые образуют окрашенные бензилдитиокарбаматы [958].

Для определения Zn и Cd предложен спектрополяриметрический метод определения с использованием оптически активных соединений Zn и Cd с N-пропил- $\alpha$ -фенилэтилдитиокарбаматом [446].

Перспективно применение дитиокарбаматов в качестве ион-селективных электродов. Разработан ион-селективный электрод для определения  $\text{NO}_3^-$ , полученный смешением  $\text{AgNO}_3$  и диэтилдитиокарбамата натрия, спрессованных в мембрану, после полимеризации с фенолформальдегидной смесью [1337]. Ион-селективный мембранный электрод, содержащий диэтилдитиокарбамат свинца, чувствителен к ионам Pb(II) в интервале концентраций  $10^{-2} - 10^{-6}$  М [1550].

1. Агамирова Р. М. — Сб. тр. Азерб. мед. ин-та, 1958, вып. 4, с. 315—318.
2. Агре В. М., Шугам Е. А. — В кн.: III Всесоюз. совещ. по применению новейших физических методов к исследованию координационных соединений: Тез. докл. Кишинев: Штиинца, 1968, с. 125.
3. Агре В. М., Шугам Е. А. — Кристаллография, 1972, т. 17, с. 303—308.
4. Агре В. М., Шугам Е. А. — Журн. структур. химии, 1972, т. 13, с. 660—664.
5. Агре В. М., Шугам Е. А., Рухадзе Е. Г. — Журн. структур. химии, 1966, т. 7, с. 897—898.
6. Акимов В. К., Бусев А. И., Емельянова И. А. — Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 231—237.
7. Акимов В. К., Бусев А. И., Емельянова И. А. и др. — Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 864—868.
8. Алексеева А. Н., Семенова Л. В., Шушканова И. М. — В кн.: Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965, с. 426—428.
9. Алексеева Т. А., Терещенко А. П., Тресвятская Н. А. — В кн.: Каталог депонированных рукописей. Естественные и точные науки, техника. М.: ВИНТИ, 1972, № 28, с. 120.
10. Алесковская В. Н., Алесковский В. Б. — Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 243—249.
11. Алесковский В. Б., Семикозов Г. С., Калинин И. П. — Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1960, вып. 61, с. 144.
12. Алимарин И. П., Тарасевич Н. И., Цалев Д. Л. — Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 647—650.
13. Аманова А. З., Кукина Г. А., Порай-Кошиц М. А. — Журн. структур. химии, 1967, т. 8, с. 174—175.
14. Аналитическая химия урана. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 421 с.
15. Аналитическая химия урана и тория. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 363 с.
16. Ангерман В., Бастус Х. — В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Металлургия, 1968, с. 206.
17. Андреев А. С., Кайн С. — Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1959, № 201, с. 42—45.
18. Андриади Е. Л., Михеева Г. А., Хрюкин Л. Т. — В кн.: Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965, с. 175.
19. Ангелов И. И., Пятницкая Г. И. — Тр. ИРЕА, 1958, вып. 22, с. 155—158.
20. Ангелов И. И., Шафран И. Г., Певцов Г. А. — Бюл. науч.-техн. информ. ИРЕА, 1957, № 10/11, с. 12; 18.
21. Ангелов И. И., Шварц М. М., Бурис Е. В., Хаинсон С. И. — Тр. ИРЕА, 1958, вып. 22, с. 159—162.
22. Ануфриенко В. Ф., Коган Т. М., Рухадзе Е. Г. и др. — Теорет. и эксперим. химия, 1967, т. 3, с. 370—374.
23. Ануфриенко В. Ф., Шкляев А. А. — Докл. АН СССР, 1970, т. 191, с. 107—110.
24. Арефьева Т. В., Позднякова А. А. — Сб. науч. тр. НИИ, цв. металлов, 1958, № 14, с. 67—73.
25. Астахов К. В., Михалева С. В., Теслин В. И. — Радиохимия, 1962, т. 4, с. 540—543.
26. Бабичева А. В., Дербисер Г. В., Афанасьева Г. Г. — Журн. неорганич. химии, 1962, т. 7, с. 15—20.
27. Бабкин М. П., Лотарева В. И. — Укр. хим. журн., 1961, т. 27, с. 811.
28. Бабко А. К., Кузьмин Н. М., Лисецкая Г. С. и др. — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1968, вып. 15, с. 79—83.

29. *Бабко А. К., Кузьмин Н. М., Лисецкая Г. С.*, и др. — Укр. хим. журн., 1967, т. 33, с. 828—830.
30. *Бабко А. К., Маркова Л. В.* — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1966, вып. 13, с. 117—119.
31. *Бабко А. К., Маркова Л. В.* — Укр. хим. журн., 1964, т. 30, с. 967—971.
32. *Бабко А. К., Маркова Л. В.* — Укр. хим. журн., 1966, т. 32, с. 281—283.
33. *Бабко А. К., Маркова Л. В., Приходько М. У.* — Укр. хим. журн., 1966, т. 32, с. 72—74.
34. *Бабко А. К., Маркова Л. В., Приходько М. У.* — Журн. аналит. химии, 1966, т. 21, с. 935—939.
35. *Бабко А. К., Фрегер С. В., Овруцкий М. И., Лисецкая Г. С.* — Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 670—674.
36. *Бабко А. К., Целинский Ю. К.* — Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 547—551.
37. *Базреев В. В., Золотов Ю. А.* — Журн. аналит. химии, 1962, т. 17, с. 852—857.
38. *Банковский Ю. А., Стурис А. П., Ашакс Я. В., Аболиня М. Я.* — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1972, № 1, с. 19—22.
39. *Бардин В. В., Мохов А. В., Шичко В. А.* — Журн. аналит. химии, 1979, т. 34, с. 2061—2062.
- 39а. *Баркалов В. С., Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И.* — Укр. хим. журн., 1969, т. 35, с. 590—593.
40. *Баскова З. А.* — Журн. аналит. химии, 1959, т. 14, с. 75—80.
41. *Беляева В. П., Калиначенко В. Р., Кузьмин Н. М., Якименко Л. М.* — Завод. лаб., 1962, т. 28, с. 685.
42. *Бикгантаев И. Т., Овчинников И. В.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 5, с. 1178—1180.
43. *Бирюк Е. А.* — В кн.: Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965, с. 176.
44. *Бланк А. Б.* — Журн. аналит. химии, 1965, т. 20, с. 3—16.
45. *Бланк А. Б., Сизоненко Н. Т., Булгакова А. М.* — Журн. аналит. химии, 1963, т. 18, с. 1064; В кн.: Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Харьков: ВНИИ Монокристалл, 1971, ч. 2, с. 62—64.
46. *Бланк А. Б., Экспериандова Л. Л.* — Завод. лаб., 1979, т. 45, с. 7—9.
47. *Блох Г. А.* Органические ускорители вулканизации каучуков / 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1972. 559 с.
48. *Бойчинов В. С., Алесковский В. Б.* — Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1958, № 48, с. 94—96.
49. *Боровская Г. К., Чеботарев В. К., Дионисьев В. Д.* — В кн.: Методы химического анализа. М.: МДНТП, 1969, с. 49—53.
50. *Бреслер С. Е., Прядилова В. И., Хайнман В. Я.* — Журн. техн. физики, 1954, т. 24, с. 577—598.
51. *Будевски О.* Върху едно приложение на дитиокарбаминооцетната киселина като маскиращо средство в аналитичната химия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. София.: Бълг. АН. Ин-т по обща и неорганична химия, 1968.
52. *Будевски О., Захариева О.* — Изв. ИОНХ Бълг. АН, 1966, т. 4, с. 15.
53. *Будевски О., Руссева Е.* — Изв. ИОНХ Бълг. АН, 1966, т.4, с. 5.
54. *Будников Г. К., Супин Г. С., Улахович Н. А., Шакурова Н. К.* — Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 2275—2277.
55. *Будников Г. К., Торопова В. Ф., Кормачев В. В., Русяева В. А.* — Электрохимия, 1969, т. 5, с. 1459—1463.
56. *Будников Г. К., Торопова В. Ф., Улахович Н. А.* — Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 492—497.
57. *Будников Г. К., Торопова В. Ф., Улахович Н. А., Витер И. П.* — Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 752—755; 1977, т. 32, с. 212—217.
58. *Будников Г. К., Торопова В. Ф., Улахович Н. А., Витер И. П.* — Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 1204—1209.
59. *Будников Г. К., Торопова В. Ф., Улахович Н. А., Витер И. П.* — Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 2120—2124.
60. *Будников Г. К., Торопова В. Ф., Улахович Н. А.* и др. — Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 1698—1701.
61. *Будников Г. К., Улахович Н. А.* — Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 448—453.

62. Будников Г. К., Улахович Н. А. — Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1129—1132.
63. Будников Г. К., Улахович Н. А., Витер И. П., Колесникова Л. В. — Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 730—736.
64. Булгакова А. М., Волкова А. М. — Журн. аналит. химии, 1960, т. 15, с. 591—594.
65. Булычева И. Б., Алешечкина А. Е., Лыскова И. П. — Сб. тр. Урал. н.-и. хим. ин-та, 1971, вып. 26, с. 33—37.
66. Бусев А. И. Синтезы новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: Изд-во МГУ, 1972. 124 с.
67. Бусев А. И., Бырько В. М. Современные проблемы и методы анализа высокочистых веществ. М.: Знание, 1972. 47 с.
68. Бусев А. И., Бырько В. М. — Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1958, т. 9, с. 200—204.
69. Бусев А. И., Бырько В. М. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1960, т. 3, с. 52—55.
70. Бусев А. И., Бырько В. М. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1960, № 3, с. 46—51.
71. Бусев А. И., Бырько В. М. — В кн.: Совещ. по методам аналитического контроля на металлургических и металлообрабатывающих заводах: Тез. докл. Днепропетровск: Днепропетр. металлург. ин-т, 1962, с. 10.
72. Бусев А. И., Бырько В. М. — В кн.: Совещ. по методам концентрирования элементов в аналитической химии: Тез. докл. М.: ГЕОХИ, 1963, с. 7.
73. Бусев А. И., Бырько В. М. — В кн.: Совещ. по аналитической химии полупроводниковых веществ: Тез. докл. Кишинев: Штиинца, 1965, с. 9.
74. Бусев А. И., Бырько В. М. — В кн.: Совещ. по аналитической химии полупроводниковых веществ: Тез. докл. Кишинев: Штиинца, 1965, с. 10.
75. Бусев А. И., Бырько В. М., Армеева Н. Г., Каралашвили Л. Г. — В кн.: Успехи аналитической химии. М.: Наука, 1974, с. 199—205.
76. Бусев А. И., Бырько В. М., Гранберг И. И. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1960, № 2, с. 76—80.
77. Бусев А. И., Бырько В. М., Дикусар А. И. — Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 1380—1389.
78. Бусев А. И., Бырько В. М., Дикусар А. И. — В кн.: Всесоюз. совещ. по усовершенствованию анализа минер. сырья методами электрохимии, фотоколориметрии и флуоресценции: Тез. докл. Алма-Ата: Госкомитет Совета Министров КазССР по печати, 1970, с. 30.
79. Бусев А. И., Бырько В. М., Дикусар А. И. — В кн.: III Всесоюз. конф. по аналит. химии неводных растворов и их физ.-хим. свойствам: Тез. докл. Горький, 1971, с. 15.
80. Бусев А. И., Бырько В. М., Дикусар А. И. — В кн.: IV Конф. по аналит. химии, посвящ. 50-летию СССР: Тез. докл. Оренбург: Пед. ин-т, 1972, с. 10—12.
81. Бусев А. И., Бырько В. М., Жукова Р. Г. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1966, № 6, с. 72—76.
82. Бусев А. И., Бырько В. М., Каралашвили Л. Г., Ковтун Н. П. — В кн.: VIII Конф. заводских и производственных лабораторий Казахстана и Средней Азии: Тез. докл. Алма-Ата, 1968, с. 18.
83. Бусев А. И., Бырько В. М., Каралашвили Л. Г., Ковтун Н. П. — В кн.: Совещ. работников вузов и заводских лабораторий Юго-Востока СССР: Тез. докл. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1968, с. 86.
84. Бусев А. И., Бырько В. М., Квеситадзе А. Г. — Сообщ. АН ГССР, 1970, т. 60, с. 577—580.
85. Бусев А. И., Бырько В. М., Квеситадзе А. Г. — Тр. Груз. политехн. ин-та, 1971, № 2 (142), с. 1—7.
86. Бусев А. И., Бырько В. М., Квеситадзе А. Г., Кошель З. М. — Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 2225—2231.
87. Бусев А. И., Бырько В. М., Квеситадзе А. Г., Симонова В. Н. — Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 1802—1806.
88. Бусев А. И., Бырько В. М., Квеситадзе А. Г. и др. — В кн.: VIII Совещ. по химии, анализу и технологии благородных металлов: Тез. докл. Новосибирск, 1969, с. 60.
89. Бусев А. И., Бырько В. М., Ковтун Н. П., Каралашвили Л. Г. — Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 237—242.

90. Бусев А. И., Бырько В. М., Хоанг Ким Иен и др. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1972, № 3, с. 319—322.
91. Бусев А. И., Бырько В. М., Кондакова Г. К. — Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 1028—1035.
92. Бусев А. И., Бырько В. М., Лернер Л. А., Мизгунова И. В. — Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 607—610.
93. Бусев А. И., Бырько В. М., Полинская М. Б. — В кн.: IV Конф. по аналит. химии, посвящ. 50-летию СССР: Тез. докл. Оренбург: Пед. ин-т, 1972, с. 5—7.
94. Бусев А. И., Бырько В. М., Полинская М. Б. — В кн.: IV Конф. работников вузов и заводских лабораторий Юго-Востока СССР по вопросам общей химии, химической технологии и химико-аналитического контроля производства: Тез. докл. Махаачкала, 1972, ч. 2, с. 6.
95. Бусев А. И., Бырько В. М., Прохорова Л. Н. — В кн.: Методы определения и анализа редких элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 626—627.
96. Бусев А. И., Бырько В. М., Симонова Л. Н. — В кн.: Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965, с. 449—450.
97. Бусев А. И., Бырько В. М., Терещенко А. П. и др. — Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 665—669.
98. Бусев А. И., Бырько В. М., Терещенко А. П. и др. — Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 649—652.
99. Бусев А. И., Бырько В. М., Хоанг Ким Иен — В кн.: VIII Конф. заводских лабораторий Казахстана и Средней Азии: Тез. докл. Алма-Ата, 1968, с. 60.
100. Бусев А. И., Бырько В. М., Хоанг Ким Иен — В кн.: Современные методы химической технологии и контроля производства: Тез. докл. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1968, с. 86.
101. Бусев А. И., Бырько В. М., Хоанг Ким Иен, Квеситадзе А. Г. — В кн.: Всесоюз. конф. по химии экстракции: Тез. докл. М.: ГЕОХИ, 1969, с. 130.
102. Бусев А. И., Бырько В. М., Хоанг Ким Иен, Квеситадзе А. Г. — Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 2069—2074.
103. Бусев А. И., Жолондковская Т. Н., Кузнецова З. М. — Журн. аналит. химии, 1960, т. 15, с. 49—57.
104. Бусев А. И., Золотарева М. С. — В кн.: Химический анализ цветных и редких металлов. Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1964, с. 70—78.
105. Бусев А. И., Терещенко А. П., Кротова Н. Б. и др. — Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 853—862.
106. Бусев А. И., Тетерников Л. И. — Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 1134; т. 24, с. 918.
107. Быкова И. Н., Манова Т. Г., Федорович А. А. — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1973, вып. 21, с. 76—78.
108. Былинская Л. А., Козырев Б. М., Овчинников И. В. — Докл. АН СССР, 1970, т. 193, с. 844.
109. Бырько В. М. — В кн.: Науч. конф. мол. ученых хим. фак. МГУ: Тез. докл. М.: Изд-во МГУ, 1959, с. 54.
110. Бырько В. М. — В кн.: Сопещение по экстракции в аналитической химии: Тез. докл. М.: ГЕОХИ, 1961, с. 42.
111. Бырько В. М. — Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1963, т. 14, с. 191—201.
112. Бырько В. М. Пиразолиндиитиокарбаматы как аналитические реагенты: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1964.
113. Бырько В. М. — В кн.: II Всесоюз. совещ. «Применение органических реактивов в аналитической химии»: Тез. докл. Саратов: Приволж. кн. изд-во, 1966, с. 67—68.
114. Бырько В. М. — В кн.: IV Всесоюз. конф. «Органические реагенты в аналитической химии»: Тез. докл. Киев: Наук. думка, 1976, ч. 2, с. 49—50.
115. Бырько В. М., Баевская Г. М., Раковский Э. Е. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1972, № 5, с. 567—569.
116. Бырько В. М., Бусев А. И. — В кн.: II Всесоюз. симпозиум по методам определения микроэлементов в природных объектах: Тез. докл. Самарканд: Самарк. ун-т, 1973, с. 122—123.
117. Бырько В. М., Бусев А. И., Дикусар А. И. — В кн.: Повышение эффективности контроля химического состава материалов. М.: МДНТП, 1972, с. 49—53.

118. *Бырько В. М., Бусев А. И., Дикусар А. И., Пара Ф. М.* — В кн.: XIII Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений: Тез. докл. М.: Наука, 1978, с. 66.
119. *Бырько В. М., Бусев А. И., Добычина Н. Л.* — В кн.: Науч.-техн. конф. по использованию органических реагентов в контроле производства: Тез. докл. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1974, с. 12.
120. *Бырько В. М., Бусев А. И., Квеситадзе А. Г., Ковтун Н. П.* — В кн.: IX Всесоюз. совещ. по химии, анализу и технологии благородных металлов: Тез. докл. Красноярск, 1973, с. 38.
121. *Бырько В. М., Бусев А. И., Ковтун Н. П.* — В кн.: IV Всесоюз. конф. по химии экстракции: Тез. докл. Донецк: Донецкий ун-т, 1973, с. 37—38.
122. *Бырько В. М., Бусев А. И., Ковтун Н. П.* — Радиохимия, 1973, т. 15, с. 258—261.
123. *Бырько В. М., Бусев А. И., Ковтун Н. П.* — Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 451—458.
124. *Бырько В. М., Бусев А. И., Меманишвили И. П.* — В кн.: Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья. М.: МДНТП, 1976, с. 151—155.
125. *Бырько В. М., Бусев А. И., Меманишвили И. П.* — В кн.: Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси. М.: МДНТП, 1975, с. 84—87.
126. *Бырько В. М., Бусев А. И., Тихонова Т. И.* — В кн.: II Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама: Тез. докл. Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 1974, с. 155; Рукопись деп. в ВИНТИ 24.12.75, № 9684-75 Деп.
127. *Бырько В. М., Бусев А. И., Тихонова Т. И.* и др. — Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 1885—1891.
128. *Бырько В. М., Гриндель Н. М., Малинина М. С.* — Науч. докл. высш. шк. Биол. науки, 1973, № 5, с. 135—139.
129. *Бырько В. М., Дикусар А. И.* — В кн.: Новые методы химического анализа материалов. М.: МДНТП, 1971, ч. 1, с. 7—10.
- 129а. *Бырько В. М., Дикусар А. И.* Рукопись деп. в ВИНТИ 14.04.76, № 1258-76 Деп; РЖХим, 1976, 17Г312.
- 129б. *Бырько В. М., Дикусар А. И.* Рукопись деп. в ВИНТИ 14.04.76, № 1257-76 Деп; РЖХим, 1976, 17Г327.
130. *Бырько В. М., Добычина Н. Л., Чан Динь Дат, Кост А. Н.* Рукопись деп. в ВИНТИ 23.07.73, № 7626-73 Деп; РЖХим, 1974, 8Г40.
131. *Бырько В. М., Изыиеев А. А., Кравченко В. Б.* и др. — В кн.: V Всесоюз. конф. по получению и анализу веществ особой чистоты: Тез. докл. М.: Наука, 1976, с. 79.
132. *Бырько В. М., Каменев А. И., Виноградова Е. Н., Дикусар А. И.* — В кн.: V Всесоюз. совещ. по полярографии: Тез. докл. Кишинев: Штинница, 1972, с. 142—243.
133. *Бырько В. М., Каралашвили Л. Г., Армеева Н. Г.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, т. 28, с. 717—720.
134. *Бырько В. М., Каралашвили Л. Г., Шепель Л. И.* и др. — Сообщ. АН ГССР, 1973, т. 70, с. 81—83.
135. *Бырько В. М., Каралашвили Л. Г., Шепель Л. И.* и др. Рукопись деп. в ВИНТИ, 1973, № 6896-73 Деп; РЖХим, 1974, 4В177.
136. *Бырько В. М., Квеситадзе А. Г.* — В кн.: IV Республ. научн.-техн. конф. мол. ученых: Матер. докл. Тбилиси: Изд-во Тбил. ун-та, 1973, с. 189.
137. *Бырько В. М., Ковтун Н. П.* — В кн.: Оптические методы контроля химического состава материалов. М.: МДНТП, 1974, с. 123—127.
138. *Бырько В. М., Ковтун Н. П.* Рукопись деп. в ВИНТИ 3.10.73, № 6895-73 Деп; РЖХим, 1974, 5В129.
139. *Бырько В. М., Ковтун Н. П.* — В кн.: II Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама: Тез. докл. Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 1974, с. 151.
140. *Бырько В. М., Ковтун Н. П., Окунена Г. А.* — В кн.: IX Всесоюз. совещ. по химии, анализу и технологии благородных металлов: Тез. докл. Красноярск, 1973, с. 84.

141. *Бырько В. М., Левина З. И., Кружлякова С. Н.* В кн.: Фазовые равновесия и комплексобразование в растворах. Саранск: Мордовский ун-т, 1977, с. 73—78.
142. *Бырько В. М., Меманишвили И. П.* — В кн.: II Науч. конф. Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Аналитическая химия: Тез. докл. Рига: Латв. ун-т, 1976, с. 95.
143. *Бырько В. М., Меманишвили И. П.* — В кн.: III Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама: Тез. докл. Орджоникидзе: Северо-Кавказский горно-металлург. ин-т, 1977, с. 133.
144. *Бырько В. М., Меманишвили И. П.* — В кн.: Конф. по аналитической химии радиоактивных элементов: Тез. докл. М.: Наука, 1977, с. 55—56.
- 144а. *Бырько В. М., Меманишвили И. П., Квеситадзе А. Г.* — В кн.: Методы контроля с повышенной точностью и чувствительностью химического состава материалов. М.: МДНТП, 1979, с. 66—70.
145. *Бырько В. М., Меманишвили И. П., Серов А. И.* — В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Аналитическая химия: Реф. докл. и сообщ. № 5, М.: Наука, 1975, с. 17.
146. *Бырько В. М., Меманишвили И. П., Серов А. И.* — В кн.: X Всесоюз. совещ. по химии, анализу и технологии благородных металлов: Тез. докл. Новосибирск: Ин-т орг. химии, 1976, ч. 2, с. 217.
147. *Бырько В. М., Полинская М. Б., Бусев А. И.* — В кн.: XV Международ. конф. по координационной химии: Тез. докл. М.: Наука, 1973, с. 695.
148. *Бырько В. М., Полинская М. Б., Бусев А. И.* — Журн. неорганической химии, 1973, т. 18, с. 2783—2789.
149. *Бырько В. М., Полинская М. Б., Бусев А. И.* — Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 1365—1367.
150. *Бырько В. М., Полинская М. Б., Бусев А. И., Кузьмина Т. А.* — Журн. неорганической химии, 1973, т. 18, с. 1557—1562.
151. *Бырько В. М., Прищепов Л. Ф., Шихеева И. А.* — Завод. лаб., 1975, т. 41, с. 525—527.
152. *Бырько В. М., Тихонова Т. И., Байбакова И. А., Павлова Г. И.* Рукопись деп. в ВИНТИ 29.01.76, № 262-76 Деп; РЖХим, 1976, 11Г10.
153. *Бырько В. М., Тихонова Т. И., Павлова Г. И.* — Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, с. 1086—1089.
154. *Бырько В. М., Чеховских М. М., Добычина Н. Л., Тихонова Т. И.* — В кн.: Всесоюз. семинар: «Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд»: Тез. докл. М.: Наука, 1974, с. 98—99.
- 154а. *Бырько В. М., Шепель Л. И.* — В кн.: Фазовые равновесия и комплексобразование в растворах. Саранск: Мордовский ун-т, 1977, с. 79—84.
155. *Вайль Е. И., Гершунс А. Л., Калмыкова Л. З.* — Укр. хим. журн., 1964, т. 30, с. 452—457.
156. *Вайнштейн Э. Е., Валов П. М., Ларионов С. В., Шульман В. М.* — Докл. АН СССР, 1966, т. 168, с. 130—133.
157. *Вайнштейн Э. Е., Садовский Э. П., Ларионов С. В.* — Журн. структур. химии, 1966, т. 7, с. 623—625.
158. *Валов П. М., Ларионов С. В., Каплин Д. Ф., Размахнин Ю. Е.* — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1967, № 7, вып. 3, с. 3—13.
159. *Василенко В. Т.* — Завод. лаб., 1965, т. 31, с. 1070—1071.
160. *Виноградова В. Г., Майзус З. К.* — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 298—302.
161. *Виноградова Е. Н., Дроздова И. И., Прохорова Г. В., Северови Т. А.* — Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 183—185.
162. *Вихм Н., Педак Э.* — Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 1966, вып. 193, с. 115.
163. *Владимирова В. М., Кучмистая Г. И., Давидович Н. К., Разумова Л. С.* — В кн.: Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965, с. 222.
164. *Власов В. М., Попова Г. Д., Красникова Г. В. и др.* — Завод. лаб., 1973, т. 39, с. 1048—1050.
165. *Возженников В. М., Звонкова З. В., Рухадзе Е. Г. и др.* — Докл. АН СССР, 1962, т. 143, с. 1131—1134.
166. *Гавричев С. В., Иофа Б. З., Колесникова Н. М.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1968, т. 11, с. 263.



167. Галкина Е. И., Коваленко П. Н., Иванова З. И. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1969, т. 12, с. 712—715.
168. Галушко С. В., Усатенко Ю. И. — Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 750—754.
169. Галушко С. В., Усатенко Ю. И. — Завод. лаб., 1974, т. 40, с. 776—778.
170. Галушко С. В., Усатенко Ю. И., Лобач Е. М. Рукопись деп. в ВИНТИ, 1974, № 3079-74; РЖХим, 1975, 8Г12.
171. Гарифьянов Н. С., Каменев С. Е., Овчинников И. В. — Теорет. и эксперим. химия, 1967, т. 3, с. 661—666.
172. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М. — Теорет. и эксперим. химия, 1965, т. 1, с. 525—528.
173. Гарус З. Ф., Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И. — Хим. технология. Респ. межвед. темат. науч.-техн. сб. 1969, вып. 15, с. 106—108.
174. Гарус З. Ф., Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И. — В кн.: Определение микропримесей. М.: МДНТП, 1968, № 2, с. 72.
175. Георгян А. М., Талипов Ш. Т., Хадеев В. А. и др. — Журн. аналит. химии, 1979, т. 34, с. 929—934; Докл. АН УзССР, 1979, № 6, с. 23—24; 1978, № 3, с. 38—39; Рукопись деп. в ВИНТИ, 1975, № 2034-75, РЖХим, 1975, 20Г51.
176. Георгян А. М., Хадеев В. А., Костылев В. С. и др. — Докл. АН УзССР, 1980, № 4, с. 45—46; 1979, № 6, с. 64—65; Рукопись деп. в ВИНТИ, 1978, № 3408-78, РЖХим, 1979, 3Г121; В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Аналитическая химия: Реф. докл. и сообщ. № 5, М.: Наука, 1975, с. 32.
177. Генчев Мл., Постаджян Х. — Науч. тр. Висш. пед. ин-т — Пловдив, 1966, т. 4, с. 97—106.
178. Гершунс А. Л., Вайль Е. И., Мирная А. П. и др. — Завод. лаб., 1961, т. 27, с. 1465—1467.
179. Гершунс А. Л., Калмыкова Л. З. — Завод. лаб., 1960, т. 26, с. 152—153.
180. Гершунс А. Л., Растрепина И. А., Вайль Е. И., Калмыкова Л. З. — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1964, вып. 9, с. 89.
181. Гибало И. М. — Журн. аналит. химии, 1966, т. 21, с. 718—728.
182. Гибало И. М., Алимарин И. П., Даваадорж П. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1965, № 4, с. 73—75.
183. Гибало И. М., Алимарин И. П., Даваадорж П. — Докл. АН СССР, 1963, т. 149, с. 1326—1327.
184. Гибало И. М., Алимарин И. П., Даваадорж П. — Журн. аналит. химии, 1963, т. 18, с. 835—839.
185. Гибало И. М., Алимарин И. П., Даваадорж П. — Журн. аналит. химии, 1964, т. 19, с. 467—469.
186. Гибало И. М., Алимарин И. П., Еремина Г. В. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1968, № 1, с. 72—75.
187. Гибало И. М., Алимарин И. П., Еремина Г. В. — Докл. АН СССР, 1967, т. 176, с. 1300—1301.
188. Гибало И. М., Алимарин И. П., Еремина Г. В., Степанова Л. А. — Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 1821—1825.
189. Гозоршвили П. В., Цкитишвили М. Г. — Журн. неорганической химии, 1962, т. 7, с. 1258—1264.
190. Голянд С. М., Лазарев В. И. — Журн. аналит. химии, 1962, т. 17, с. 734—738.
191. Горбенко Ф. П., Смирная В. С., Мануева Л. Ф. — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1967, вып. 14, с. 115—117.
192. Горбенко Ф. П., Целинский Ю. К., Красуская Т. А. — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1968, вып. 15, с. 104—106.
193. Гордон Б. Е. — Криминалист. и судеб. экспертиза. Респ. межвед. сб. науч. и науч.-метод. работ, 1966, № 3, с. 298—306.
194. Гордон Б. Е. — Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, с. 1885—1893; Укр. хим. журн., 1970, т. 36, с. 940—946.
195. Гордон Б. Е., Калачикова В. П. — Криминалист. и судеб. экспертиза. Респ. межвед. сб. науч. и науч.-метод. работ, 1967, № 4, с. 260—275.
196. Гордон Б. Е., Меламед Э. А. — Криминалист. и судеб. экспертиза. Респ. межвед. сб. науч. и науч.-метод. работ, 1966, № 3, с. 316—324.

197. *Гордон Б. Е., Разнатовская В. Ф.* — Криминалист. и судеб. экспертиза. Респ. межвед. сб. науч. и науч.-метод. работ, 1969, № 6, с. 323—327.
198. *Гордон Б. Е., Разнатовская В. Ф.* — Фармацевтический журн., 1970, № 5, с. 63—68.
199. *Гордон Б. Е., Танклевская Р. М.* — Криминалист. и судеб. экспертиза, Респ. межвед. сб. науч. и науч.-метод. работ, 1968, № 5, с. 263—267.
200. *Гордон Б. Е., Танклевская Р. М., Калачикова В. П.* — Криминалист. и судеб. экспертиза. Респ. межвед. сб. науч. и науч.-метод. работ, 1964, № 1, с. 197—203.
201. *Горюнова И. Ф.* — В кн.: Анализ и технология благородных металлов. М.: Металлургия, 1971. 168 с.
202. *Горюшина В. Г., Бирюкова Е. Я.* — В кн.: Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965, с. 153.
203. *Горюшина В. Г., Бирюкова Е. Я., Разумова Л. С.* — Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 1044—1046.
204. *Гращенко С. М., Соботович Э. В.* — В кн.: Радиохимические методы определения микроэлементов. М.; Л.: Наука, 1965, с. 73.
205. *Грекова И. М.* — Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 1157—1160.
206. *Грекова И. М., Назаренко В. А.* — Завод. лаб., 1969, т. 35, с. 537—539.
207. *Грушина Н. В., Цевун В. И., Храпченкова Г. В. и др.* — Журн. аналит. химии, 1966, т. 21, с. 980—984.
208. *Губен-Вейль.* Методы органической химии. М.: Госхимиздат, 1963. 605 с.
209. *Гурьянова Е. Н.* — Журн. физ. химии, 1954, т. 28, с. 67—72.
210. *Гурьянова Е. Н., Кузина Л. С.* — Журн. физ. химии, 1954, т. 28, с. 2116—2123.
211. *Гурьянова Е. Н., Кузина Л. С.* — Журн. физ. химии, 1956, т. 30, с. 616—621.
212. *Гурьянова Е. Н., Кузина Л. С.* — Журн. физ. химии, 1958, т. 32, с. 2301—2308.
213. *Гусейн-заде С. М.* — Докл. АН АзССР, 1953, т. 9, с. 321—328.
214. *Гусейн-заде С. М.* — Сб. тр. Азерб. мед. ин-та, 1958, вып. 4, с. 320—323.
215. *Гусейнов С. Д., Дзотиоти С. Х.* — Тр. Азерб. ун-та. Химия, 1952, вып. 2, с. 45—48.
216. *Гусейнов Х. К., Мустафаев Н. П., Ибрагимов И. Ю., Гасан-заде Г. Р.* — Журн. орган. химии, 1974, т. 10, с. 1438—1442.
217. *Даваадорж П., Гибало И. М.* — БНМАУ Шинжлэх Ухааны Акад. мэдээ, 1963, № 4, с. 20.
218. *Даниленко Е. Ф., Шаронина Ю. И., Усатенко Ю. И.* — В кн.: Оптические методы контроля химического состава материалов. М.: МДНТП, 1974, с. 15—19.
219. *Дионисьев В. Д., Чеботарев В. К.* — В кн.: Материалы IX Науч. конф. аспирантов Ростов н/Д ун-та. Сер. точн. и естеств. наук: Тез. докл. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1969, с. 38.
220. *Добровольская Н. Н., Проворова В. Н., Тарадай Е. П.* — Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1963, т. 13, с. 191.
221. *Додин Е. И., Григорьева Л. А., Харламов И. П., Филатова Л. В.* — Завод. лаб., 1977, т. 43, с. 919—920.
222. *Евтушенко Н. П.* — Укр. хим. журн., 1965, т. 31, с. 618—620.
223. *Еременко В. Я.* — В кн.: Спектрографическое определение микроэлементов в природных водах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 46 с.
224. *Еременко В. Я., Мельников Е. А.* — Гидрохим. материалы, 1970, № 1, с. 87—90.
225. *Ефремов Г. В., Чайкина Н. И.* — Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. физ. и хим., 1962, № 16, с. 151—155.
226. *Жданов Г. С., Звонкова З. В., Раннев Н. В.* — Кристаллография, 1956, т. 1, с. 514—519.
227. *Жуков В. В., Маров И. Н., Петрухин О. М., Ермаков А. Н.* — Журн. неорган. химии, 1973, т. 18, с. 2863—2865.
228. *Заев Е. Е., Ларионов С. В., Молин Ю. Н.* — Докл. АН СССР, 1966, т. 168, с. 341—343.
229. *Звонкова З. В., Хваткина А. П., Иванова Н. С.* — Кристаллография, 1967, т. 12, с. 1065—1068.
230. *Зильберман Я. И., Пещевицкий Б. И.* — Радиохимия, 1960, т. 2, с. 663—667.

231. Золотов Ю. А. — Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1965, т. 15, с. 3.
232. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968. 313 с.
233. Золотов Ю. А., Багреев В. В. — Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1969, т. 17, с. 251.
234. Золотов Ю. А., Воробьева Г. А., Изосенкова А. А. Кинетика и механизм элементарного акта экстракции внутрикомплексных соединений. М.: ГЕОХИ, 1964, 55 с.
235. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971. 272 с.
236. Иванова З. И., Сажнева Т. В., Чеботарева В. К., Шелепин О. Е. — Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 466—471.
237. Идельсон Е. М. — Завод. лаб., 1960, т. 26, с. 947—948.
238. Йорданов Н. Д., Шопов Д. — Докл. Болг. АН, 1970, т. 23, с. 1239—1242.
239. Йорданов Н. Д. — Теорет. и эксперим. химия, 1973, т. 9, с. 706—707.
240. Йосида Хитоси, Тага Мицухико, Хакимэ Сэйитиро. — Бунсэки кагаку=Яр. Anal., 1967, т. 16, с. 605—607.
241. Кавахата Масао, Кадзияма Рокуро. — Бунсэки кагаку.=Яр. Anal., 1965, т. 14, с. 583—586.
242. Калининченко Н. Б., Маров И. Н., Ермаков А. Н., Дубров Ю. Н. — Журн. неорган. химии, 1973, т. 28, с. 2861—2863.
243. Калинин И. П., Семикозов Г. С. — Завод. лаб., 1961, т. 27, с. 17—20.
244. Каплан Б. Я., Кириллова З. П., Мерисов Ю. И. и др. — Завод. лаб., 1974, т. 40, с. 256—259.
245. Каплан Б. Я., Мерисов Ю. И., Петрова Е. И. — В кн.: Оптические методы контроля химического состава материалов. М.: МДНТП, 1974, с. 135—137.
246. Каплан Б. Я., Ширяева О. А. — Завод. лаб., 1965, т. 31, с. 39.
247. Каплина А. А., Пичугина В. М., Михайлова Э. С. — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1971, вып. 10, с. 82—83.
248. Каранович Г. Г. — Тр. ИРЕА, 1951, вып. 20, с. 244.
249. Каролев Асен. — Рудодобив, 1969, т. 23, с. 37—39.
250. Ким Ня Су, Ли Бу Гын — Чосон минчучуи инмин конхвачук квахаквон тхонбо (корейск.), 1966, № 1, с. 38—39; РЖХим, 1967, 10Г81.
251. Кинья С., Иосимита М., Тацуо Н., Хирото В. — Бунсэки кагаку=Яр. Anal., 1965, т. 14, с. 1127—1133.
252. Китовская М. И. Химическое и термогравиметрическое исследование некоторых дитиокарбаминатов (фунгицидов) и методы их анализа: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Рига: Рижский политехн. ин-т, 1973.
253. Клебанский А. П., Фомина А. П. — Журн. общ. химии, 1960, т. 30, с. 794.
254. Климов И. Т., Еременко В. Я. — Гидрохим. материалы, 1961, т. 31, с. 191.
255. Климов И. Т., Еременко В. Я. — Гидрохим. материалы, 1959, т. 29, с. 254.
256. Клисенко М. А., Векштейн М. Ш. — Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 159—163.
257. Клисенко М. А., Векштейн М. Ш. — Журн. общ. химии, 1971, т. 41, с. 1122—1127.
258. Ковалева А. Г. — Уч. зап. Сарат. ун-т, 1954, т. 34, с. 176.
259. Ковалева А. Г., Кульберг Л. М. — Уч. зап. Сарат. ун-т, 1959, т. 71, с. 221.
260. Коваленко П. Н., Иванова З. И., Галкина Е. И. и др. — В кн.: Применение органических реагентов в химико-аналитическом контроле качества материалов. М.: МДНТП, 1967, ч. 1, с. 39.
261. Кокк Х. Ю., Алесковский В. Б. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1964, т. 7, с. 19; с. 564.
262. Колнинов О. В., Терентьев А. П., Звонкова З. В., Рухадзе Е. Г. — Докл. АН СССР, 1966, т. 168, с. 1327—1330.
263. Комарь Н. П., Хухрянский А. К. — Журн. неорган. химии, 1966, т. 11, с. 1148—1154.
264. Комиссарова Л. Н., Бырько В. М., Меньков А. П., Тусеев Н. И. — Завод. лаб., 1968, т. 34, с. 410—411.
265. Конкин В. Д., Турубинер Л. М., Коробейник С. В. — Завод. лаб., 1969, т. 35, с. 1440—1441.

266. *Копиця Н. И.* Рукопись деп. в ВИНТИ 19.02.75, № 394-75Деп.; РЖХим, 1976, 1Б1292 Деп.
267. *Кораблев М. В.* Производные дитиокарбаминowych кислот. Химия, токсикология, фармакология и клиническое применение. Минск: Беларусь, 1971, 152 с.
268. *Косарева Л. А., Ларионов С. В., Черемисина И. М.* — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1974, № 7, вып. 3, с. 34—38.
269. *Кост А. Н., Бусев А. И., Грандберг И. И., Бырько В. М.* — Науч. докл. высш. школы. Химия и хим. технология, 1958, № 2, с. 349—353.
270. *Кост А. Н., Терентьев П. Б., Бырько В. М.* — Вестн. МГУ. Химия, 1959, № 4, с. 195—198.
271. *Котляр Е. Е., Назарчук Т. Н.* — Журн. аналит. химии, 1961, т. 16, с. 688—691.
272. *Красильникова Л. Н., Ефимова М. Г., Пономарева Л. С.* — В кн.: Анализ благородных металлов. М.: Металлургия, 1965, с. 161—169; Сб. науч. тр. НИИ цв. металлов, 1965, с. 9.
273. *Креймер С. Е.* — В кн.: Синтез, очистка и анализ неорганических материалов. Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1971, с. 252—258.
274. *Креймер С. Е., Бутылкин Л. П.* — Завод. лаб., 1958, т. 24, с. 131—133.
275. *Креймер С. Е., Ломехов А. С.* — Журн. аналит. химии, 1963, т. 18, с. 567—569.
276. *Креймер С. Е., Ломехов А. С., Стогова А. В.* — Журн. аналит. химии, 1962, т. 17, с. 674—677.
277. *Креймер С. Е., Михайлов П. М., Ломехов А. С.* — Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 1105—1108.
278. *Креймер С. Е., Тужилина Н. В., Гаева Л. М., Ломехов А. С.* — Журн. аналит. химии, 1961, т. 16, с. 303—307.
279. *Кремер В. А., Цвиндина Г. Ф.* — В кн.: Тр. III Всесоюз. конф. по аналит. химии неводных растворов и их физ.-хим. свойствам. Аналитическая химия неводных растворов. Горький: Политехн. ин-т им. А. А. Жданова, 1974, ч. 1, с. 109—113.
280. *Кротова И. К., Кошелева М. М., Твердова И. А.* и др. — В кн.: Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965, с. 254—256.
281. *Кротова Н. Б., Терещенко А. П.* — Космич. биология и авиакосм. медицина, 1972, вып. 4, с. 83—88.
282. *Крылова А. Н.* — Вопр. судебно-мед. экспертизы, 1968, вып. 4, с. 193—196.
283. *Крылова А. И., Кузьмин Н. П., Каханович З. Н.* и др. — В кн.: Совещ. по химическим и инструментальным методам анализа природных и сточных вод: Тез. докл. М.: ГЕОХИ, 1973, с. 58.
284. *Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В.* Полярнографический анализ. М.: Госхимиздат, 1959, 212 с.
285. *Кузина Л. С., Гурьянова Е. И.* — Журн. физ. химии, 1959, т. 33, с. 2030.
286. *Кузнецов В. И., Могорычева И. А.* — Пром-сть орган. химии, 1936, т. 2, с. 542—544.
287. *Кузьмин Н. М.* — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1968, вып. 15, с. 86.
288. *Кузьмин Н. М., Беляева В. П., Калиначенко В. Р.* и др. — Завод. лаб., 1963, т. 29, с. 691.
289. *Кузьмин Н. М., Беляева В. П., Калиначенко В. Р.* и др. — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1964, вып. 8, с. 49; 53.
290. *Кузьмин Н. М., Власов В. С., Красильщик В. З., Ламбрев В. Г.* — Завод. лаб., 1977, т. 43, с. 1—25.
291. *Кузьмин Н. М., Журавлев Г. И., Кузовлев И. А.* и др. — Журн. аналит. химии, 1969, т. 24, с. 429—434.
292. *Кузьмин Н. М., Сабатовская В. Л., Хоркина Л. С.* — В кн.: Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Харьков: ВНИИ Монокристалл, 1971, с. 57—61.
293. *Кузьмин Н. М., Якименко Л. М., Калиначенко В. Р.* — Методы анализа хим. реактивов и препаратов. 1968, вып. 15, с. 84—85.
294. *Кульберг Л. М., Блок Г. А.* — Завод. лаб., 1948, т. 14, с. 278.
295. *Кульберг Л. М., Ковалева А. Т.* — Докл. АН СССР, 1954, т. 98, с. 79—81.
296. *Кульберг Л. М., Ковалева А. Т.* — Уч. зап. Сарат. ун-т, 1952, т. 30, с. 225—233.
297. *Кульберг Л. М., Ковалева А. Т., Черкесов А. И., Молот Л. А.* — Уч. зап. Сарат. ун-т, 1954, т. 34, с. 135—138.

298. *Кухтенко И. И., Блох Г. А., Миклухин Г. П.* — Укр. хим. журн., 1955, т. 21, с. 227—233.
299. *Кухтенко И. И., Бурксер Л. Е., Миклухин Г. П.* — Докл. АН СССР, 1956, т. 106, с. 1023—1026.
300. *Кухтенко И. И., Миклухин Г. П.* — Докл. АН СССР, 1955, т. 100, с. 921.
301. *Кушев А. М., Гасан-заде Г. Р., Расулова М. А.* и др. — Журн. прикл. химии, 1975, т. 48, № 4, с. 849—852.
302. *Лазарев А. И., Лазарева В. И.* — Завод. лаб., 1959, т. 25, с. 783—786.
303. *Лазарев А. И., Лазарева В. И.* — В кн.: Оптические методы контроля химического состава материалов. М.: МДНТП, 1974, с. 118—122.
304. *Лапшин Ф. В., Овруцкий М. И., Лапшин В. Ф.* — Хим. технология, Науч.-произв. сб., 1975, № 2, с. 63—64.
305. *Ларин Г. М., Зеленцов В. В., Ракитин Ю. В., Дяткина М. Е.* — Журн. неорганической химии, 1972, т. 17, с. 2133—2135.
306. *Ларионов С. В., Косарева Л. А., Маликова А. Ф., Шкляев А. А.* — Журн. неорганической химии, 1977, т. 22, с. 2401—2412; 1979, т. 24, с. 1446—1456.
307. *Ларионов С. В., Косарева Л. А., Маликова А. Ф.* — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1974, № 9, вып. 4, с. 120—125.
308. *Лебедева Н. В., Назаренко В. А.* — Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1960, т. 11, с. 287—298.
309. *Лернер Л. А., Недлер В. В.* — Почвоведение, 1970, № 11, с. 105—108.
310. *Лившиц С. С., Преображенская Н. А.* — Журн. общ. химии, 1945, т. 15, с. 925.
311. *Лившиц С. С., Преображенская Н. А.* — Журн. общ. химии, 1947, т. 17, с. 1706.
312. *Локтюшкина М. Б., Стригина В. И., Туровская Р. В.* и др. — Завод. лаб., 1975, т. 41, с. 402—403.
313. *Лотарева В. И.* — Журн. аналит. химии, 1964, т. 19, с. 184—187.
314. *Лотарева В. И.* — Журн. аналит. химии, 1965, т. 20, с. 790—792.
315. *Лотарева В. И.* — Завод. лаб., 1963, т. 29, с. 1049—1050.
316. *Ляликов Ю. С., Бодю В. И., Козлова И. В.* — Завод. лаб., 1965, т. 31, с. 1190.
317. *Лесковец Г. В., Абрамова Г. Ф.* — В кн.: Методы анализа вещественного состава горных пород и вод при геохимических исследованиях. Минск, 1978, с. 90—95.
318. *Мазуренко Е. А.* Справочник по экстракции. Киев: Техніка, 1972. 446 с.
319. *Максай Л. И., Силава А. А.* — Тр. Всесоюз. науч.-исслед. горно-металлург. ин-та цв. металлов, 1962, № 7, с. 345.
320. *Манова Т. Г., Бабыкина Н. А.* — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1973, вып. 21, с. 79—81.
321. *Манова Т. Г., Бознякова Г. П., Рагинская Л. К.* — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1973, вып. 21, с. 85—89.
322. *Мануйлов Ю. П., Миронов М. С., Кузин И. А.* и др. — В кн.: Науч.-техн. конф. Подсекция радиохимии и химии ядерных превращений. Секция радиохимии и сорбционной техники: Крат. сообщ. Л.: Ленингр. технол. ин-т, 1971, с. 40—41.
323. *Маркова Е. И., Шхиянц И. В., Шер В. В., Санин П. И.* — Нефтехимия, 1973, т. 13, с. 294—299.
324. *Маров И. Н., Беляева В. К., Полинская М. Б., Бырько В. М.* — Координационная химия, 1975, т. 1, с. 173—184.
325. *Маров И. Н., Беляева В. К., Полинская М. Б., Бырько В. М.* — В кн.: II Всесоюз. Совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама: Тез. докл. Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 1974, с. 154.
326. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
327. *Марченко П. В.* — Укр. хим. журн., 1967, т. 33, с. 965—968.
328. *Марченко П. В., Вдовенко М. Е., Набиванец Б. И.* и др. — Завод. лаб., 1961, т. 27, с. 638.
329. *Мацашек Ф.* — Журн. аналит. химии, 1969, т. 24, с. 1443—1444.
330. *Межарицис Г. П., Каула А. Я., Дзинтарниекс М. Я.* и др. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1966, № 4, с. 441—443.
331. *Миллер А. Д., Либина Р. И.* — Журн. прикл. химии, 1959, т. 32, с. 2624—2631.
332. *Мирошниченко И. В., Рухадзе Е. Г., Запужкалова С. Ф.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, т. 9, с. 1658—1661.

333. Михайлова Т. П., Гвозденко О. И., Шифрин Т. А. — Изв. СО АН СССР Сер. хим. наук, 1971, № 12, вып. 5, с. 100—104.
334. Михальчук Б. В., Сазонова З. А. — Сообщ. о науч.-исслед. работах и новой технике науч. ин-та удобрений и инсектофунгицидов, 1968, т. 10, с. 71.
335. Михаял Ян, Зыка Я. — Журн. аналит. химии, 1959, т. 14, с. 422—426.
336. Морозов Н. П., Дёмина Л. Л. — Тр. ВНИИ мор. рыб. х-ва и океаногр., 1974, т. 100, с. 23—27.
337. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1960. 311 с.
338. Мотодзима Кэндзи, Тамура Нори — Бунсэки кагаку = Jar. Anal., 1965, т. 14, с. 1150—1153.
339. Музыка И. Д., Молодцова В. А. — Укр. хим. журн., 1960, т. 26, с. 535—539.
340. Музыка И. Д., Романенко Э. Д., Тананаева Н. Н. — Радиохимия, 1964, т. 6, с. 653.
341. Музыка И. Д., Романенко Э. Д., Тананаева Н. Н. — Журн. неорганической химии, 1966, т. 11, с. 1214—1219.
342. Музыка И. Д., Тананаева Н. Н. — В кн.: Матер. Всесоюз. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХИМ, 1967, с. 217.
343. Мухамеджанова Д., Хадеев В. А., Талипов Ш. Т. — Докл. АН УзССР, 1973, № 11, с. 31—32.
344. Мухина З. С. — Завод. лаб., 1952, т. 18, с. 783—785.
345. Мухина З. С., Котова Г. С., Кузьмичева Р. А. — Журн. аналит. химии, 1965, т. 20, с. 785—789.
346. Мэррей А., Уильямс Д. Л. Синтезы органических соединений с изотопами галонидов, азота, кислорода, фосфора, серы. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 145 с.
347. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. — Завод. лаб., 1959, т. 25, с. 28.
348. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В. — Завод. лаб., 1961, т. 27, с. 1339—1341.
349. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Лебедева Н. В. — Завод. лаб., 1957, т. 23, с. 891.
350. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Шустова М. Б. — В кн.: Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965, с. 142.
351. Назаренко В. А., Шустова М. Б. — В кн.: Спектральные и химические методы анализа материалов. М.: Металлургия, 1964, с. 150; Завод. лаб., 1978, т. 44, с. 928—930.
352. Негина В. Р., Замятина В. Н. — Журн. аналит. химии, 1961, т. 16, с. 209—212.
353. Недлер В. В., Бродская Б. Д., Ноткина М. П. — В кн.: Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965, с. 166—169.
354. Некрасов В. В. Руководство к малому практикуму по органической химии. М.: Л.: Химия, 1964, с. 318.
355. Нефедов В. И., Петрухин О. М., Сальнь Я. В. и др. — Журн. неорганической химии, 1974, т. 19, с. 2893—2895.
356. Новиков Е. Г., Кондратов В. К. — Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 955—958.
357. Новикова В. Н., Эльтеков Ю. А., Киселев А. В. и др. — Коллоид. журн., 1967, т. 29, с. 707—711.
358. Новоселов Р. И., Соколовская И. П. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук., 1974, № 12, вып. 5, с. 60—66.
359. Ноткина М. А., Петрова Е. И., Черкашина Т. В., Чернихов Ю. А. — Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1965, т. 15, с. 80—85.
360. Оганесян Л. Б., Агасян Э. П., Каменев А. И. и др. — Рукопись деп. в ВИНТИН 20.06.76, № 2793—76Деп; РЖХим, 1976, 13Г220.
361. Павленко Л. И., Петрухин О. М., Золотов Ю. А. и др. — Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 933—937.
362. Павличенко В. А., Ткачева Л. М., Усатенко Ю. И. — Завод. лаб., 1977, т. 43, с. 1303—1306; Хим. технология. Респ. межвед. науч.-техн. сб. 1968, вып. 13, с. 88.
363. Павлова В. Н., Васильева Н. Г., Кашлинская С. Э. — Завод. лаб., 1961, т. 27, с. 965—966.
364. Палей П. Н. — В кн.: Докл. Советской делегации на международ. конф. по

- мирному использованию атомной энергии. Исследования в области геологии, химии, металлургии. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 34.
365. *Панталер Р. П.* — В кн.: Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов. Харьков: ВНИИ Монокристалл, 1962, вып. 1, с. 7.
366. *Панталер Р. П.* — В кн.: Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965, с. 408—409.
- 366а. *Парахони Ю. П., Севостьянов А. И., Волков И. И.* — В кн.: Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1977, с. 150—154.
367. *Певцов Г. А., Манова Т. Г.* — Журн. аналит. химии, 1961, т. 16, с. 720—723.
368. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Красильщик В. З.* — Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1967, вып. 30, с. 186—189.
369. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Рагинская Л. К.* — Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 159—160.
370. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Рагинская Л. К., Герасимова Т. С.* — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1968, вып. 15, с. 69—72.
371. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Рагинская Л. К., Хасянова С. Ф.* — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1968, вып. 15, с. 73—75.
372. *Перминова Д. Н., Щербов Д. П.* — В кн.: Исследование и разработка фотометрических методов для определения микроколичеств элементов в минеральном сырье. Алма-Ата: ОНТИ КазИМС, 1967, с. 70—74.
373. *Перцовский А. Л., Ботвиньева А. М., Присмотров Ю. А.* — Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 181—182.
374. *Петрухин О. М., Демина Л. А., Золотов Ю. И.* — В кн.: VIII Всесоюз. совещ. по химии и технологии благородных металлов: Тез. докл. Новосибирск, 1969, с. 30.
375. *Пехота Ф. И., Каменев А. И., Бырько В. М.* — Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 1210—1213.
376. *Пещевицкий Б. И.* — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1959, № 9, вып. 1, с. 56—62.
377. *Пилипенко А. Т.* — Успехи химии, 1956, т. 25, с. 1402—1428.
378. *Пилипенко А. Т., Мельникова Н. В.* — Журн. неорганической химии, 1969, т. 14, с. 462—466; 1843—1846.
379. *Подгорная И. В., Таюшева Н. Н., Постовский И. Я.* — Журн. общ. химии, 1964, т. 34, с. 2521—2525.
380. *Подчайнова В. Н.* — Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1960, т. 11, с. 146—164.
381. *Подчайнова В. Н., Липлак И. Л., Ушакова Л. Н.* — Завод. лаб., 1972, т. 38, с. 411—412.
382. *Подчайнова В. Н., Малкина Т. Г., Пацук В. В.* — Тр. ВНИИ стандарт. образцов, 1968, т. 4, с. 5—25.
383. *Подчайнова В. Н., Пацук В. В.* — Сб. науч. тр. Свердл. фил. Моск. ин-та нар. х-ва, 1967, вып. 3, с. 70—99.
384. *Подчайнова В. Н., Крылов Е. И., Рябчиков Д. И.* — Журн. неорганической химии, 1956, т. 1, с. 406—409.
385. *Попов Ас.* — Докл. Болг. АН, 1962, т. 15, с. 139—141.
386. *Попов Ас., Гъдева В.* — Докл. Болг. АН, 1959, т. 12, с. 419; 1960, т. 13, с. 411—415.
387. *Попов Ас., Гъдева В.* — Докл. Болг. АН, 1961, т. 14, с. 467—469.
388. *Попов Ас., Гъдева В.* — Изв. на хим. ин-т на БАН, 1959, т. 7, с. 351—362.
389. *Попов Ас., Гъдева В.* — Изв. на ин-та по орган. химии (BAND), 1964, т. 1, с. 71—88.
390. *Порай-Кошиц М. А., Кукина Г. А.* — В кн.: Кристаллохимия. М.: ВНИИГП, 1974, т. 9, с. 5—10. (Итоги науки и техники).
391. *Пржевальский Е. С., Николаева Е. Р., Климова Н. С.* — Вестн. МГУ Химия, 1958, т. 13, с. 217.
392. Проект номенклатуры неорганических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959; Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: ВНИИГП, 1979, т. 1, с. 41, 106; 113; 121.
393. *Пшеницын Н. К., Федоренко И. В.* — Журн. неорганической химии, 1957, т. 11, с. 2375—2382.
394. *Пшеницын Н. К., Федоренко И. В.* — Журн. аналит. химии, 1959, т. 14, с. 388—391.

395. *Пишницын Н. К., Федоренко Н. В.* — В кн.: Анализ благородных металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 23—28.
396. *Рагинская Л. К., Манова Т. Г., Астахова В. М., Сотникова В. С.* — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1973, вып. 21, с. 82—84.
397. *Разнатовська В. Ф., Гордон Б. Е.* — Фармацевтический журн., 1972, № 2, с. 62—63.
398. *Раковский Э. Е., Баевская Г. М.* — Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 1796—1799.
399. *Рачинский Ф. Ю., Мозжухин А. С., Словачевская Н. М., Танк Л. И.* — Успехи химии, 1959, т. 28, с. 1489—1507.
400. *Родэ В. В., Рухадзе Е. Г., Терентьев А. П.* — Успехи химии, 1963, т. 32, с. 1488—1524.
401. *Рублев В. В., Мартынов А. В., Камадеева Н. Н., Ушакова К. П.* — В кн.: Жидкостная экстракция: Тр. III Всесоюз. науч.-техн. совещ. Л.: Химия, 1969, с. 413.
402. *Рудзит Г. П.* — Уч. зап. аспирантов Латв. ун-та. Сер. хим., 1967, т. 88, с. 113—118.
403. *Руссева Е., Будевски О.* — Изв. отд. хим. наук. Бълг. АН, 1972, т. 5, с. 253—263.
404. *Рухадзе Е. Г., Павлова Е. В., Дунина В. В., Терентьева А. П.* — Журн. общ. химии, 1969, т. 39, с. 2545—2551.
405. *Рябчиков Д. И., Лазарев А. И., Лазарева В. И.* — Журн. аналит. химии, 1964, т. 19, с. 1110—1116.
406. *Рябчиков Д. И., Назаренко И. И.* — Успехи химии, 1964, т. 33, с. 108.
407. *Сажнева Т. В., Шабанова Т. М.* — В кн.: Физико-химические методы анализа и контроля производства. Махачкала, 1976, с. 107.
408. *Сараева Н. Ф., Максимова З. Н.* — Сб. науч. тр. НИИ цв. металлов, 1965, № 23, с. 341—343.
409. Сборник: Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений / Ред. Сиггиа С. Перев. под ред. Березкина В. Г. М.: Мир, 1974. 277 с.
410. Сборник: Концентрирование и определение микроэлементов / Под ред. Александровского В. Б. Л.: Госхимиздат, 1958, вып. 2. 60 с.
411. Сборник: Производные тио- и дитиокарбаминových кислот / Под ред. Мельникова Н. Н. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 195 с.
412. Сборник: Успехи в области изучения пестицидов / Под ред. Мельникова Н. Н. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 137 с.
413. *Селезнева Т. Е., Систер Ю. Д., Супин Г. С.* — В кн.: Физико-химические методы анализа. Кишинев: Штиинца, 1971, с. 45.
414. *Сендэл Е. Б.* Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964. 902 с.
415. *Синдо Эйдзи, Морито Мамору.* — Кагаку но рёнки = J. Jar. Chem., 1967, т. 21, с. 206—212.
416. *Сизоненко Н. Т., Беленко Л. Э., Яковенко Е. И.* — В кн.: Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИ Монокристалл, 1975, вып. 11, с. 134—137.
417. *Соломатин В. С., Бырьюко В. М., Джупий Л. С.* и др. — Электронная техника. Сер. материалы, 1978, вып. 4, с. 104—107.
418. *Солженкин П. М., Василенко Л. Ф., Лосева Н. П.* — В кн.: Анализ и технология благородных металлов. М.: Металлургия, 1971, с. 268—271.
419. *Солженкин П. М., Сидоренко Г. Г.* — Докл. АН ТаджССР, 1973, т. 16, с. 45—48.
420. *Сонгина О. А., Бесарабова И. М.* — Завод. лаб., 1973, т. 39, с. 641—655.
421. *Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А.* — Докл. АН СССР, 1969, т. 184, с. 1380—1386.
422. *Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А.* — Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 1124—1133.
423. *Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А.* — Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 616—633.
424. Справочник химика: Дополнительный том / 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1968, с. 232; 241; 258; Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: ВИНТИ, 1979, т. 2, с. 416; 512; 513; 525; 531.
425. *Стары И.* Экстракция хелатов. М.: Мир, 1966. 392 с.
426. *Степанец О. В., Яковлев Ю. В., Алимарин И. П.* — Журн. аналит. химии, 1970, с. 25, с. 1905.



427. *Степанюк О. М.* — Сб. науч. тр. Днепропетр. мед. ин-т, 1958, вып. 6, с. 447—449.
428. *Столяров К. П.* — Журн. аналит. химии, 1961, т. 16, с. 452—457.
429. *Столяров К. П., Драчев В. И.* — Уч. зап. Ленингр. гос. ун-та. Сер. хим., 1960, вып. 19, с. 162.
430. *Стрельникова Н. П.* — Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1963, т. 14, с. 305.
431. *Стрельникова Н. П., Лысцова Г. Г., Долгорукова Г. С.* — Завод. лаб., 1962, т. 28, с. 1319.
432. *Сузука Харуо, Адзами Тадасигэ.* — Нихон гому кёкайси=J. Soc. Rubber Ind. Jap., 1966, т. 39, с. 999.
433. *Судзуки Таканори, Исии Макого.* — Бунсэки кики=Aнал. and Instrum., 1974, т. 12, с. 439.
434. *Султанова К. Г., Степанов В. М.* — Сб. науч. сообщ. Дагест. ун-та. Кафедра общей химии, 1975, вып. 9, с. 80—81.
435. *Такахаси М., Цукахара И., Сибуя С.* — Бунсэки кагаку=Jар. Анал., 1971, т. 20, с. 188—193.
436. *Такигути Т., Абэ М., Курасаки К.* и др. — Когё кагаку дзасси=Soc. Jар., Ind. Chem. Sec., 1967, т. 70, с. 1182—1184; РЖХим, 1968, 7В39.
437. *Такэси И., Кагэкира У.* — Кагаку кэмистри, 1975, т. 30, с. 71—74; РЖХим, 1975, 12Г57.
438. *Такэути Ц., Янагисава М.* — Бунсэки кагаку=Jар. Анал., 1966, т. 15, с. 1059; РЖХим, 1967, 12Г154.
439. *Тапака Й.* — Бунсэки кагаку=Jар. Анал., 1971, т. 20, с. 1240; РЖХим, 1972, 9Г64.
440. *Тарасевич Н. И., Козырева Г. В., Португальская З. П.* — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1975, № 2, с. 241—243.
441. *Терентьев А. П., Возженников В. М., Колнинов О. В.* и др. — Докл. АН СССР, 1965, т. 160, с. 405—408.
442. *Терентьев А. П., Кост А. Н., Цукерман А. М., Потапов В. М.* Номенклатура органических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 232 с.
443. *Терентьев А. П., Родэ В. В., Володина М. А.* — Науч. докл. Высш. школы. Химия и хим. технология, 1959, № 1, с. 129—132.
444. *Терентьев А. П., Родэ В. В., Рухадзе Е. Г.* — Высокомолекуляр. соединения, 1962, т. 4, с. 1005—1010.
445. *Терентьев А. П., Рухадзе Е. Г., Возженников В. М.* и др. — Докл. АН СССР, 1962, т. 147, с. 1094—1099.
446. *Терентьев А. П., Рухадзе Е. Г., Дунина В. В.* — Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 1008—1012.
447. *Терентьев А. П., Рухадзе Е. Г., Дунина В. В., Дробышевская Е. В.* — Докл. АН СССР, 1970, т. 195, с. 380—384.
448. *Терентьев А. П., Рухадзе Е. Г., Дунина В. В., Дробышевская Е. В.* — Журн. общ. химии, 1968, т. 38, с. 745—749.
449. *Терентьев А. П., Рухадзе Е. Г., Родэ В. В.* — Высокомолекуляр. соединения, 1962, т. 4, с. 821—827.
450. *Тихонов В. Н., Никитина А. П.* — Завод. лаб., 1962, т. 28, с. 662.
451. *Ткачева Л. М., Усатенко Ю. И.* Рукопись деп. в ВИНИТИ 30.01.76, № 275-76; РЖХим, 1976, 10В113.
452. *Ткачева Л. М., Усатенко Ю. И.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1976, т. 19, с. 813—814.
453. *Томсон Дж.* Защита млекопитающих от ионизирующих излучений. М.: Атомиздат, 1964. 176 с.
454. *Торопова В. Ф., Будников Г. К., Медянцева Э. П., Улахович Н. А.* — Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 638—645.
455. *Торопова В. Ф., Будников Г. К., Улахович Н. А.* — Журн. неорган. химии, 1974, т. 19, с. 1852—1857.
456. *Торопова В. Ф., Будников Г. К., Улахович Н. А.* — Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 380—384.
457. *Торопова В. Ф., Будников Г. К., Улахович Н. А.* — Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 653—656.

458. *Горопова В. Ф., Будников Г. К., Улахович Н. А., Витер И. П.* Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 1359—1365.
459. *Горопова В. Ф., Будников Г. К., Фролова В. П., Улахович Н. А.* Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 1850—1852.
460. *Горопова В. Ф., Турьян Я. И., Будников Г. К.* — В кн.: Электросинтез и механизм органических реакций. М.: Наука, с. 256—289.
461. *Горопова В. Ф., Будников Г. К., Улахович Н. А.* — Журн. аналит. химии, 1974, с. 29, с. 752—756.
462. *Тулюпа Ф. М.* — В кн.: II Всесоюз. совещ. «Применение органических реактивов в аналитической химии»: Тез. докл. Саратов: Приволж. кн. изд-во, 1966, с. 125.
463. *Тулюпа Ф. М., Баркалов В. С., Усатенко Ю. И.* — Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 399—405.
464. *Тулюпа Ф. М., Баркалов В. С., Усатенко Ю. И.* — Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 508—513.
465. *Тулюпа Ф. М., Баркалов В. С., Усатенко Ю. И.* — Хим. технология. Респ. межвед. темат. науч.-техн. сб., 1969, вып. 12, с. 61—67.
466. *Тулюпа Ф. М., Беклешова Г. Е., Виткина М. А.* — Журн. аналит. химии, 1966, т. 21, с. 783—787.
467. *Тулюпа Ф. М., Гарус З. Ф., Усатенко Ю. И.* — Завод. лаб., 1968, т. 34, с. 787—788.
468. *Тулюпа Ф. М., Желтобрюх Л. П.* — Координац. химия, 1977, т. 3, с. 59—61.
469. *Тулюпа Ф. М., Желтобрюх Л. П.* — Укр. хим. журн., 1976, т. 42, с. 72—76.
470. *Тулюпа Ф. М., Желтобрюх Л. П., Серебритская Л. М.* и др. — В кн.: IV Всесоюз. конф. «Органические реагенты в аналитической химии»: Тез. докл. Киев: Наук. думка, 1976, ч. 2, с. 121.
471. *Тулюпа Ф. М., Павличенко В. А., Усатенко Ю. И.* — Укр. хим. журн., 1970, т. 26, с. 201—210.
472. *Тулюпа Ф. М., Павличенко В. А., Усатенко Ю. И.* — Завод. лаб., 1968, т. 34, с. 14—16.
473. *Тулюпа Ф. М., Ткачева Л. М., Павличенко В. А., Усатенко Ю. И.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1968, т. 11, с. 1219—1223.
474. *Тулюпа Ф. М., Ткачева Л. М., Усатенко Ю. И.* — Укр. хим. журн., 1969, т. 35, с. 458—461.
475. *Тулюпа Ф. М., Ткачева Л. М., Усатенко Ю. И.* — В кн.: II Всесоюз. совещ. «Применение органических реактивов в аналитической химии»: Тез. докл. Саратов: Приволж. кн. изд-во, 1966, с. 86.
476. *Тулюпа Ф. М., Ткачева Л. М., Усатенко Ю. И.* — Журн. неорганической химии, 1968, т. 13, с. 2058—2061.
477. *Тулюпа Ф. М., Ткачева Л. М., Усатенко Ю. И.* — Хим. технология. Респ. межвед. темат. науч.-техн. сб., 1967, вып. 7, с. 87—93.
478. *Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И.* — Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1959, вып. 12, ч. 1, с. 189—192.
479. *Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Баркалов В. С.* — Журн. аналит. химии, 1968, т. 22, с. 1844—1846.
480. *Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Баркалов В. С.* — Журн. неорганической химии, 1968, т. 13, с. 3227—3229.
481. *Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Баркалов В. С.* — Журн. прикл. спектроскопии, 1968, т. 9, с. 27—32.
482. *Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Баркалов В. С.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1971, т. 14, с. 1200—1204.
483. *Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Баркалов В. С.* — Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1969, т. 17, с. 315—321.
484. *Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Беклешова Г. Е., Виткина М. Н.* — В кн.: IX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция аналит. химии: Тез. докл., № 8. М.: Наука, 1965, с. 6.
485. *Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Гарус З. Ф., Ткачева Л. М.* — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1970, № 4, с. 110—112.
486. *Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Гарус З. Ф., Ткачева Л. М.* — В кн.: VIII Всесоюз. совещ. по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, с. 44.

487. Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Павличенко В. А. — Завод. лаб., 1968, т. 34, с. 14—16.
488. Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Павличенко В. А. — В кн.: Применение органических реагентов в химико-аналитическом контроле качества материалов. М.: МДНТП, 1967, ч. 2, с. 33—36.
489. Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Ткачева Л. М. — Теорет. и эксперим. химия, 1969, т. 5, с. 403—406.
490. Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Федаш Н. П. — В кн.: IX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция аналит. химии: Тез. докл., № 8. М.: Наука, 1965, с. 116.
491. Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Федаш Н. П. — В кн.: Ускоренные методы химического анализа металлов и сплавов. М.: МДНТП, 1965, ч. 2, с. 23—27.
492. Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Швыдка Л. Ф. — Журн. неорганической химии, 1972, т. 17, с. 1411—1415.
493. Туткуевне В. Е., Раманаускас Э. И. — Журн. аналит. химии, 1966, т. 21, с. 564—567.
494. Тютина Н. А., Алесковский В. Б., Миллер А. Д. — Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1958, вып. 48, с. 101—105.
495. Уварова К. А., Усатенко Ю. И. — Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1959, вып. 12, ч. 2, с. 177—181.
496. Уварова К. А., Усатенко Ю. И., Клопова Ж. Г. — Завод. лаб., 1970, т. 36, с. 909—911.
497. Уварова К. А., Усатенко Ю. И., Мельникова Н. В., Клопова Ж. Г. — Журн. неорганической химии, 1971, т. 16, с. 2137—2141.
498. Уварова К. А., Усатенко Ю. И., Топалова Т. С., Фролова И. Б. — Завод. лаб., 1976, т. 42, с. 653—655.
499. Улахович Н. А., Будников Г. К., Фомина Л. Г. — Журн. аналит. химии, 1979, т. 34, с. 241—244.
500. Усатенко Ю. И., Баркалов В. М., Тулюпа Ф. М. — Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 1458—1461.
501. Усатенко Ю. И., Куценко Л. М. — Журн. аналит. химии, 1964, т. 19, с. 1315—1321.
502. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1958, т. 1, с. 56—60.
503. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М. — Завод. лаб., 1958, т. 24, с. 1327—1331.
504. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М. — Завод. лаб., 1959, т. 25, с. 281—283.
505. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М. — Журн. неорганической химии, 1959, т. 4, с. 2495—2499.
506. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М. — Завод. лаб., 1959, т. 25, с. 400—402.
507. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М. — Завод. лаб., 1960, с. 26, с. 783—786.
508. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М. — Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1959, вып. 12, ч. 1, с. 25—35.
509. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М. — В кн.: Химический контроль производства в металлургической и металлообрабатывающей промышленности. Днепропетровск: Днепропетр. кр. издат., 1960, с. 170.
510. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М., Баркалов В. С. — Завод. лаб., 1966, т. 32, с. 787—790.
511. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М., Гарус З. Ф. — Журн. неорганической химии, 1968, т. 13, с. 1023—1026.
512. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М., Гарус З. Ф. — Хим. технология. Респ. межвед. темат. науч.-техн. сб., 1968, вып. 14, с. 26.
513. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М., Ткачева Л. М., Гарус З. Ф. — В кн.: Современные методы химической технологии и контроля производства: Тез. докл. Ростов-н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1968, с. 67.
514. Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М., Швыдка Л. Ф. и др. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1969, т. 12, вып. 12, с. 1654.
515. Усатенко Ю. И., Уварова К. А. — Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1959, вып. 12, ч. 1, с. 17—21.
516. Усатенко Ю. И., Уварова К. А. — Завод. лаб., 1960, т. 26, с. 1098—1101.
517. Усатенко Ю. И., Уварова К. А. — Укр. хим. журн., 1962, т. 28, с. 383—388.
518. Усатенко Ю. И., Уварова К. А. — Укр. хим. журн., 1963, т. 29, с. 193—197.

519. Усатенко Ю. И., Федаш Н. П. — Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1963, т. 14, с. 183—190.
520. Усатенко Ю. И., Федаш Н. П. — В кн.: Совещ. по экстракции в аналитической химии: Тез. докл. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 44.
521. Ушкаова Л. Н., Подчайнова В. Н., Смирнова С. В., Берг Н. А. — Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1589—1592.
522. Федоренко Н. В., Филимонова В. Н. — Завод. лаб., 1964, т. 30, с. 402—403.
523. Федоров Б. П., Горушкина Г. И., Гольдфарб Я. Л. — Журн. орган. химии, 1965, т. 1, с. 777—787.
524. Федяшина А. Ф., Юдеlevич И. Г., Строкина Т. Г. — Журн. аналит. химии, 1966, т. 21, с. 1232—1235.
525. Федяшина А. Ф., Юдеlevич И. Г., Строкина Т. Г. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1965, вып. 2, № 7, с. 71—74.
526. Филипова Н. А., Керостылева В. А., Юровская С. Б. — В кн.: Спектральные и химические методы анализа материалов. М.: Металлургия, 1964, с. 176—178.
527. Фишкова Н. Л. — В кн.: Анализ и технология благородных металлов. М.: Металлургия, 1971, с. 248—253.
528. Фишкова Н. Л., Казарина Т. М. — Завод. лаб., 1971, т. 37, с. 1447—1449.
529. Фрегер С. В., Овруцкий М. И., Лисецкая Г. С. — Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 19—23.
530. Фридман Я. Д., Долгашова Н. В. — Журн. аналит. химии, 1970, т. 15, с. 395—401.
531. Харламов И. П., Еремина Г. В., Неймарк В. Ю. — Завод. лаб., 1976, т. 42, с. 1320—1331.
532. Ходжаев И. В., Кисин Ю. В. — Коллоид. журн., 1961, т. 23, с. 322.
533. Ходжаев И. В., Кисин Ю. В. — Журн. физ. химии, 1963, т. 37, с. 791—795.
534. Христианова Л. А., Удальцова Н. И., Солдатова С. С. — Гигиена и санитария, 1975, № 1, с. 70—72.
535. Цалев Д. Л. — Годичн. Софийск. ун-т. Хим. фак., 1975, т. 66, с. 225—232.
536. Цалев Д. Л., Алимарин И. П., Нейман С. И. — Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 1223—1224.
537. Цалев Д. Л., Братанова Д. — Хигиена и здравеопазване, 1976, т. 15, с. 388—391.
538. Цалев Д. Л., Мжельска Т. И. — Хигиена и здравеопазване, 1975, т. 18, с. 326—330.
539. Цалев Д. Л., Мжельская Т. И., Ларский Э. Г. — Лаб. дело, 1973, № 7, с. 390—391.
540. Цалев Д. Л., Тарасевич Н. И., Алимарин И. П. — Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 19—21.
541. Целинский Ю. К., Красуская Т. А., Горбенко Ф. П. — Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1967, вып. 14, с. 108—109.
542. Церковицкая И. А., Боровая М. С. — Уч. зап. Ленингр. ун-та, 1960, вып. 19, с. 96—99.
543. Чеботарев В. Е., Галкина Е. И., Дионисьев В. Д. и др. — В кн.: Современные методы химической технологии и контроля производства: Тез. докл. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1968, с. 65.
544. Чернцов О. М., Чалих Е. А., Гурьянова Е. Н. — Журн. общ. химии, 1964, т. 34, с. 952—955.
545. Черемисина И. М., Кожевина Л. И., Юрченко Э. Н. — Журн. структур. химии, 1975, т. 16, с. 583—591.
546. Черкашина Т. В., Петрова Е. И., Горянская Г. П. — Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 1338—1341.
547. Черников Ю. А., Добкина Б. М. — Завод. лаб., 1946, т. 12, с. 1143.
548. Черников Ю. А., Добкина Б. М. — Завод. лаб., 1949, т. 15, с. 906—909.
549. Черников Ю. А., Добкина Б. М. — Завод. лаб., 1950, т. 16, с. 402—406.
550. Черников Ю. А., Добкина Б. М. — Завод. лаб., 1956, т. 22, с. 519—521.
551. Черников Ю. А., Добкина Б. М. — Завод. лаб., 1956, т. 22, с. 1019—1024.
552. Черников Ю. А., Черкашина Т. В. — Журн. аналит. химии, 1966, т. 21, с. 714—717.
553. Чернова Л. А., Карбаинов Ю. А., Седова С. А., Захарова Э. А. — Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 1058—1063.

554. Черноморченко Л. И., Гржегоржевский А. С., Бутенко Г. А. — Завод. лаб., 1976, т. 42, с. 401—402.
555. Черняев И. И., Машенцев А. И. — Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, т. 23, с. 72.
556. Черняев И. И., Машенцев А. И. — Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, т. 26, с. 62.
557. Шаронина Р. М., Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1974, т. 17, с. 186—192.
558. Швыдка Л. Ф., Тулюпа Ф. М., Толубара А. И., Усатенко Ю. И. — В кн.: Анализ и технология благородных металлов. М.: Металлургия, 1971, с. 103—106.
559. Швыдка Л. Ф., Тулюпа Ф. М., Толубара А. И., Усатенко Ю. И. — В кн.: VIII Всесоюз. совещ. по химии, анализу и технологии благородных металлов: Тез. докл. Новосибирск, 1969, с. 100.
560. Швыдка Л. Ф., Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М. — Журн. неорганической химии, 1973, т. 18, с. 756—761.
561. Шершнев В. А. — Каучук и резина, 1958, т. 17, с. 33.
562. Шкляев А. А., Ануфриенко В. Ф. — Журн. структур. химии, 1971, т. 12, с. 601—608.
563. Шкляев А. А., Гуперов Ф. Ф., Ануфриенко В. Ф. — Журн. структур. химии, 1972, т. 13, с. 406—412.
564. Шугам Е. А., Агре В. М. — Кристаллография, 1968, т. 13, с. 253—257.
565. Шугам Е. А., Левина В. М. — Кристаллография, 1960, т. 5, с. 257—260.
566. Шугам Е. А., Левина В. М. — Кристаллография, 1958, т. 3, с. 749—751.
567. Шустова М. Б. — Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1965, т. 15, с. 111—120.
568. Шустова М. Б., Шелехина Е. И. — Завод. лаб., 1967, т. 33, с. 810—811.
569. Яковлев Ю. В., Степанец О. В. — Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 578—579.
570. Якубович А. Я., Гинзбург В. А. — Журн. общ. химии, 1958, т. 28, с. 1031—1035.
571. Якубович А. Я., Климова В. А. — Журн. общ. химии, 1939, т. 9, с. 1777—1782.
572. Янсон Э. Я. — Успехи химии, 1976, т. 45, с. 2020—2049.
573. Aalvoort J. G. M., van der Beurskens P. T. — Cryst. Struct. Commun., 1974, vol. 3, p. 653—656.
574. Aava U., Hesse R. — Ark. kemi, 1969, bd 30, s. 149.
575. Abbott D. C., Polhill R. D. A. — Analyst, 1954, vol. 79, p. 547.
576. Abson D., Lipscomb A. G. — Analyst, 1957, vol. 82, p. 152.
577. Ackermann G., Köthe J. — Ztschr. anal. Chem., 1967, Bd. 231, S. 252.
578. Adamiec I. — Rudy i metale niez zel., 1960, vol. 5, p. 409—412.
579. Aggett J., West T. S. — Anal. chim. acta, 1971, vol. 57, p. 15—21.
580. Akerström S. — Acta chem. scand., 1956, bd 10, s. 698—699.
581. Akerström S. — Acta chem. scand., 1964, bd 18, s. 824.
582. Akerström S. — Ark. kemi, 1959, bd 14, s. 387—401.
583. Akerström S. — Ark. kemi, 1959, bd 14 s. 403—417.
584. Akerström S. — Ark. kemi, 1965, bd 24, s. 495—502.
585. Akerström S., Ublin A. — Ark. kemi, 1965, bd 24, s. 503—504.
586. Albert D. K., Granatelli L. — Anal. Chem., 1959, vol. 31, p. 1593.
587. Albers H., Lange S. — Chem. Ber., 1952, Bd. 85, S. 278.
588. Alexander O. R., Goder E. M., Linde N. J. — Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed., 1946, vol. 18, p. 206.
- 588a. Alison J. M. C., Stephenson T. A. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, N 3, p. 254—263.
589. Alimarin I. P., Yakovlev Yu. V., Stepanets O. V. — J. Radioanal. Chem., 1972, vol. 11, p. 209.
590. Allan J. E. — Spectrochim. acta, 1961, vol. 17, p. 467.
591. Al-Mahdi A. K., Wilson C. L. — Mikrochemie, 1951, Bd. 36, S. 218.
592. Al-Mahdi A. K., Wilson C. L. — Mikrochemie, 1952, Bd. 40, S. 138.
593. Alyea E. C., Bradley D. C. — J. Chem. Soc. A, 1969, vol. 16, p. 2330—2333.
594. Alyea E. C., Ramaswamy B. S., Bhat A. N., Fay R. C. — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1973, vol. 9, N 4, p. 399—403.
595. Amos R. — J. Chromatogr., 1967, vol. 31, p. 263.
596. Anacker-Eickhoff H., Jennische P., Hesse R. — Acta chem. scand. A, 1975, bd 29, s. 51—59.

- 597 Analytical Methods Committee. *Analyst*, 1954, vol. 79, p. 397.
- 598 Analytical Methods Committee. *Analyst*, 1960, vol. 85, p. 629.
- 599 *Andreuch M.* — *Monatsch. Chem.*, 1910, Bd. 31, S. 786.
- 600 *Andrus S.* — *Analyst*, 1956, vol. 80, p. 514.
- 601 *Ang L.-T., Graddon D. P.* — *Austral. J. Chem.*, 1976, vol. 29, p. 1429-1430.
- 602 *Annuar B., Hill J. O., Magee R. J.* — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1974, vol. 36, p. 1253-1257.
- 603 *Anthoni U.* — *Acta chem. scand.*, 1966, bd 20, s. 2742-2746.
- 604 *Anthoni U., Dahl B. M., Larsen Ch., Nielsen P. H.* — *Acta chem. scand.*, 1969, bd 23, s. 1061-1063; 1967, bd 21, s. 2571.
- 605 *Anthoni U., Dahl B. M., Larsen Ch., Nielsen P. H.* — *Acta chem. scand.*, 1970, bd 24, s. 959-984.
- 605a *Aravamudan J., Brown D. H., Venkappayya D.* — *J. Chem. Soc. A*, 1971, p. 2744-2747.
- 606 *Arnac M., Verboom G.* — *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, p. 2059.
- 607 *Artigas J., Ciutat M.* — *An. fis. Real soc. esp. fis. y quim.*, 1961, vol. 57B, p. 445-452.
- 608 *Aspila K. I., Chakrabarti Ch. L., Sastri V. S.* — *Anal. Chem.*, 1973, vol. 45, p. 363-367.
- 609 *Aspila K. I., Chakrabarti Ch. L., Sastri V. S.* — *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, p. 945-946.
- 610 *Aspila K. I., Joris S., Chakrabarti Ch. L.* — *J. Phys. Chem.*, 1970, vol. 74, p. 3625-3629.
- 611 *Aspila K. L., Joris S., Chakrabarti Ch. L.* — *Anal. Chem.*, 1971, vol. 43, p. 1529-1530.
- 612 *Aspila K. L., Sastri V. S., Chakrabarti Ch. L.* — *Talanta*, 1969, vol. 16, p. 1099-1102.
- 613 *Atkins W. R. G.* — *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*, 1936, vol. 20, p. 625.
- 614 *Atsuya I.* — *Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ. A*, 1967, vol. 19, N 1, p. 59.
- 615 *Avdeef A., Fackler J. P., Fischer R. G.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, p. 6972-6974.
- 616 *Chem. anal. (PRL)*, 1971, vol. 16.
- 617 *Bajo S., Wyttenbach A.* — *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, p. 158-161; 1771/1774; 1976, vol. 48, p. 902-905.
- 618 *Balatre P., Pinkas M.* — *Chim. anal.*, 1961, vol. 43, p. 433-438.
- 619 *Ballinger D., Lishka R.* — *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1962, vol. 54, p. 1424.
- 620 *Battistoni C., Mattogno G., Monaci A., Tarli F.* — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1971, vol. 33, p. 3815-3832.
- 621 *Bayer I., Posgay E.* — *Pharmazie*, 1961, Bd. 100, S. 65-71.
- 622 *Beardsley D. A., Briscoe G. B., Ružička I., Williams M.* — *Proc. Soc. Anal. Chem.*, 1965, vol. 2, p. 137.
- 623 *Beardsley D. A., Briscoe G. B., Ružička I., Williams M.* — *Talanta*, 1965, vol. 12, p. 829-839.
- 624 *Beardsley D. A., Briscoe G. B., Ružička I., Williams M.* — *Talanta*, 1967, vol. 14, p. 879-886.
- 625 *Bellamy L. J., Lawrie H. J., Press E. W.* — *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1947, vol. 22, p. 308.
- 626 *Beltranei M., Massarani G., Scalvini M.* — *Jap. J. Appl. Phys.*, 1965, vol. 4, p. 203.
- 627 *Bergendahl T. J., Bergendahl E. M.* — *Inorg. Chem.*, 1972, vol. 11, p. 638-639.
- 628 *Bergson G.* — *Ark. kemi*, 1962, bd 18, s. 409-434.
- 629 *Bernard M. A., Borel M. M.* — *Bull. Soc. chim. France*, 1969, N 9, p. 3064-3066.
- 630 *Bernaer K., Fallab K. S., Erlenmeyer H.* — *Helv. chim. acta*, 1956, vol. 39, p. 1993.
- 631 *Beurskens P. T., Blaauw H. J. A., Cras J. A., Steggerda J. J.* — *Inorg. Chem.*, 1968, vol. 7, p. 805-810.
- 632 *Beurskens P. T., Bosman W. P. J. H., Cras J. A.* — *J. Cryst. and Mol. Struct.*, 1972, vol. 2, p. 23.
- 633 *Beurskens P. T., Cras J. A., Hummelink Th. W., Linden J. G. M. van der.* — *Rec. trav. chim.*, 1970, bd. 89, blz. 984-985.
- 634 *Beurskens P. T., Cras J. A., Linden J. G. M. van der.* — *Inorg. Chem.*, 1970, vol. 9, p. 475-479.

635. *Beurskens P. T., Cras J. A., Steggerda J. J.* — *Inorg. Chem.*, 1968, vol. 7, p. 810—813.
636. *Beyer W., Likussar W.* — *Mikrochim. acta*, 1967, N 4, S. 721—724.
637. *Beyer W., Likussar W.* — *Mikrochim. acta*, 1971, N 4, S. 610—614.
638. *Beyer W., Ott R. D.* — *Mikrochim. acta*, 1965, N 5/6, S. 1130—1135.
639. *Beyermann K.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1964, Bd. 200, S. 183.
640. *Bhargava O. P.* — *Talanta*, 1969, vol. 16, p. 743.
641. *Bhat A. N., Fay R. C., Lewis D. F.* et al. — *Inorg. Chem.*, 1974, vol. 13, p. 886—892.
642. *Bhatt I. M., Soni K. P., Trivedi A.* — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1967, vol. 44, p. 802—803.
643. *Bhatt I. M., Soni K. P.* — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1968, vol. 45, p. 277—278.
644. *Bhatt I. M., Soni K. P.* — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1972, vol. 49, p. 19—22.
645. *Bhatt I. M., Soni K. P.* — *J. Inst. Chem. (India)*, 1971, vol. 43, p. 96—99.
646. *Bighi C.* — *J. Chromatogr.*, 1964, vol. 14, p. 348—391.
647. *Bighi C., Saglietto C.* — *J. Chromatogr.*, 1965, vol. 17, p. 13—22.
648. *Bighi C., TrabANELLI G., Betti A.* — *Ann. chim. (Ital.)*, 1965, vol. 55, p. 56—68.
649. *Bihan A. Le., Courtot-Coupez J.* — *Anal. Lett.*, 1975, vol. 8, p. 269—281.
650. *Bilikova A., Zyka J.* — *Chem. listy*, 1965, sv. 59, s. 91.
651. *Blaauw H. J. A., Nivard R. J. F., Kerk G. J. M. van der.* — *J. Organometal. Chem.*, 1964, vol. 2, p. 236—244.
652. *Blake E. S.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, vol. 65, p. 1267.
653. *Blechte V.* — *Chem. prüm.*, 1964, vol. 14, p. 373.
654. *Bloomfield G. F.* — *J. Polym. Sci.*, 1946, vol. 1, p. 312.
655. *Bobtelsky M., Eisenstradter J.* — *Anal. chim. acta*, 1957, vol. 16, p. 479.
656. *Bobtelsky M., Rajailoff R.* — *Anal. chim. acta*, 1956, vol. 14, p. 247; 1956, vol. 14, p. 339.
657. *Bobtelsky M., Rajailoff R.* — *Anal. chim. acta*, 1956, vol. 15, p. 457.
658. *Bobtelsky M., Rajailoff R.* — *Anal. chim. acta*, 1957, vol. 16, p. 488.
659. *Bobtelsky M., Rajailoff R.* — *Anal. chim. acta*, 1957, vol. 17, p. 267.
660. *Bock R., Gorbach S.* — *Mikrochim. acta*, 1958, N 5, S. 593—601.
661. *Bock R., Jacob D.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1964, Bd. 200, S. 113—114.
662. *Bock R., Monerjan A.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1967, Bd. 226, S. 29—38.
663. *Bock R., Tschöpel R.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1969, Bd. 246, S. 81—108.
664. *Bode H.* — *Angew. Chem.*, 1954, Bd. 66, S. 756.
665. *Bode H.* — *Ztschr. anorg. und allg. Chem.*, 1957, Bd. 289, S. 207—218.
666. *Bode H.* — *Ztschr. anorg. und allg. Chem.*, 1962, Bd. 317, S. 3—11.
667. *Bode H.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1954, Bd. 142, S. 414—423.
668. *Bode H.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1954, Bd. 143, S. 182—195.
669. *Bode H.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1955, Bd. 144, S. 90—100.
670. *Bode H.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1955, Bd. 144, S. 165—173.
671. *Bode H., Hachmann K.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1967, Bd. 229, S. 261—269.
672. *Bode H., Hachmann K.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1968, Bd. 241, S. 18—30.
673. *Bode H., Mösenthin H.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1958, Bd. 164, S. 232—241.
674. *Bode H., Neumann F.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1959, Bd. 169, S. 410—416.
675. *Bode H., Neumann F.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1960, Bd. 172, S. 17—21.
676. *Bode H., Nikolovski A.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1967, Bd. 226, S. 49—61.
677. *Bode H., Tusche K. J.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1957, Bd. 157, S. 414—422.
678. *Bode H., Tusche K. J., Warnhausen H. F.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1962, Bd. 190, S. 48.
679. *Bokil J.* — *J. Sci. Res. Banaras Hindi Univ.*, 1955, vol. 6, N 2, p. 201—205.
680. *Bokil J., Ramamruty C. V.* — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1955, vol. 32, p. 487—488.
681. *Boltz D. F., Havelna E. G.* — *Anal. chim. acta*, 1964, vol. 30, p. 565—568.
682. *Bonamico M., Dessy G., Mariani C.* et al. — *Acta crystallogr.*, 1965, vol. 19, p. 619—626.
683. *Bonamico M., Dessy G., Mugnoli A.* et al. — *Acta crystallogr.*, 1965, vol. 19, p. 886—897.
684. *Bonamico M., Mazzone G., Vaciago A., Zambonelli L.* — *Acta crystallogr.*, 1965, vol. 19, p. 898—909.
685. *Bonamico M., Dessy G., Mazzone G.* et al. — *Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur.*, 1963, vol. 35, p. 338—347.

686. *Bonati F., Minghetti G.* — *Chim. e ind. (Ital.)*, 1970, vol. 52, p. 1204—1205.
687. *Bonati F., Ugo R.* — *J. Organometal. Chem.*, 1967, vol. 10, p. 257—268.
688. *Bond A. M., Casey A. T., Thackeray J. R.* — *Inorg. Chem.*, 1973, vol. 12, p. 887—893.
689. *Bontoyan W.* — *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 1965, vol. 48, p. 562—564.
690. *Borchard L. G., Butler J. P.* — *Anal. Chem.*, 1957, vol. 29, p. 414.
691. *Bors G., Ioanid N.* — *Farmacina (RSR)*, 1965, vol. 13, p. 593—598.
692. *Bosman W. P., Gal A. W.* — *Cryst. Struct. Commun.*, 1975, vol. 4, p. 465—468.
693. *Bowd A. J., Burns Thorburn D.* — *Microchim. acta*, 1966, N 6, S. 1051—1058.
694. *Boyle E. A., Edmond J. M.* — *Anal. chim. acta*, 1977, vol. 91, p. 189—197.
695. *Bradley D. C., Giltitz M. H.* — *J. Chem. Soc. A*, 1969, N 7, p. 1152—1156.
696. *Bradley D. C., Moss R. M., Sales K. D.* — *Chem. Commun.*, 1969, N 8, p. 1255.
697. *Brainina Kh. L., Krapivkina T. A.* — *Anal. Lett.*, 1969, vol. 2, p. 269.
698. *Brand M. J. D., Fleet B.* — *Analyst*, 1968, vol. 93, p. 498—503.
699. *Brand M. J. D., Fleet B.* — *Analyst*, 1970, vol. 95, p. 905—909.
700. *Braun J., Deutsch M.* — *Chem. Ber.*, 1912, Bd. 45, S. 2188.
701. *Braun J., Stechele F.* — *Chem. Ber.*, 1903, Bd. 36, S. 2275.
702. *Braun T., Farag A. B.* — *Anal. chim. acta*, 1975, vol. 76, p. 107—112.
703. *Bremanis E., Schaible L., Bergner K. J.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1955, Bd. 145, S. 18.
704. *Brennan T., Bernal I.* — *Inorg. chim. acta*, 1973, vol. 7, p. 283—291.
- 704a. *Brennan T., Bernal I.* — *J. Phys. Chem.*, 1969, vol. 73, p. 443—445.
705. *Brinkhoff H. C.* — *Inogr. and Nucl. Chem. Lett.*, 1971, vol. 7, p. 413—420.
706. *Brinkhoff H. C.* — *Rec. trav. chim.*, 1971, bd. 90, blz. 377—380.
707. *Brinkhoff H. C., Crass J. A., Steggerda J. J., Williams J.* — *Rec. trav. chim.*, 1969, bd. 88, blz. 633—640.
708. *Brinkhoff H. C., Dautzenberg J. A.* — *Rec. trav. chim.*, 1972, bd. 91, blz. 117.
709. *Brinkhoff H. C., Grotens A. M.* — *Rec. trav. chim.*, 1971, bd. 90, blz. 252—257.
710. *Brinkhoff H. C., Grotens A. M., Steggerda J. J.* — *Rec. trav. chim.*, 1970, bd. 89, blz. 11—17.
711. *Brinkhoff H. C., Mattijssen A. G., Oomes C. G.* — *Inorg. and Nucl. Chem. Lett.*, 1971, vol. 7, p. 87.
712. *Briscoe G. B., Humphries S.* — *Talanta*, 1969, vol. 16, p. 1403—1419.
713. *Brooks R. R., Presley B. J., Kaplan I. R.* — *Anal. chim. acta*, 1967, vol. 38, p. 321—326.
714. *Brotherton P. D., Epstein J. M., White A., Willis A. C.* — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, N 21, p. 2341—2343.
715. *Brown K. L., Golding R. M., Healy P. C. et al.* — *Austral. J. Chem.*, 1974, vol. 27, p. 2075—2081.
716. *Brown D., Holah D. G., Rickard C. E. F.* — *J. Chem. Soc. A*, 1970, p. 786; 423—425.
717. *Browne A. W., Hoel A. B.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, vol. 44, p. 2106.
718. *Budevsky O., Platikanova E.* — *Talanta*, 1967, vol. 14, p. 901—907.
719. *Budevsky O., Russeva E., Mesrob B.* — *Talanta*, 1966, vol. 13, p. 277.
720. *Budevsky O., Russeva E., Sotyrova T.* — *Talanta*, 1968, vol. 15, p. 629—637.
721. *Budevsky O., Russeva E., Stoycheva R.* — *Talanta*, 1972, vol. 19, p. 937—944.
722. *Busev A. I., Bur'ko V. M.* — *Talanta*, 1961, vol. 8, p. 492—496.
723. *Busev A. I., Bur'ko V. M., Dobychina N. L., Polinskaya M. B.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1974, Bd. 270, S. 205—206.
724. *Busev A. I., Byr'ko V. M., Polinskaya M. B.* — *Anal. Lett.*, 1972, vol. 5, p. 553—557.
725. *Butcher R. J., Ferraro J. R., Jinn E.* — *Inorg. Chem.*, 1976, vol. 15, p. 2077—2079.
726. *Butler L. R. P., Mathews Ph. M.* — *Anal. chim. acta*, 1966, vol. 36, p. 319.
727. *Cahours A.* — *Ann. chim. (France)*, 1853, vol. 38, p. 88.
728. *Callan T., Henderson J. A. R.* — *Analyst*, 1929, vol. 54, p. 650.
729. *Callan T., Strafford N.* — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1924, vol. 43, p. 8.
730. *Cambi L., Corriselli C.* — *Gazz. chim. ital.*, 1936, vol. 66, p. 779.
731. *Cambi L., Malatesta L.* — *Chem. Ber.*, 1937, Bd. 70, S. 2067.
732. *Cambi L., Szegö L.* — *Chem. Ber.*, 1931, Bd. 64, S. 2591; 1933, Bd. 66, S. 656.



733. *Cantejord D. R., Buchanan A. S., Bond A. M.* — *Anal. Chem.*, 1973, vol. 45, p. 1327.
734. *Cardwell T. J., Desarro D. J., Uden P. C.* — *Anal. chim. acta*, 1976, vol. 85, p. 415—419.
735. *Carlin R., Canziani F., Bratton W. K.* — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1964, vol. 25, p. 898—901.
736. *Carloni L.* — *Ric. Sci.*, 1958, vol. 29, p. 1639.
737. *Casey A. T., Mackey D. J., Martin R. L., White A. H.* — *Austral. J. Chem.*, 1972, vol. 25, p. 477—492.
738. *Casey A. T., Thackeray J. R.* — *Austral. J. Chem.*, 1974, vol. 27, p. 757—768.
739. *Cauguis G., Lachenall D.* — *J. Electroanal. Chem.*, 1973, vol. 46, p. 41—49.
740. *Cavell H. J., Sugden S.* — *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 621—624.
741. *Chakrabarti C. L.* — *Anal. chim. acta*, 1967, vol. 39, p. 293.
742. *Chalmers R. A., Dick D. M.* — *Anal. chim. acta*, 1964, vol. 31, p. 520—527.
743. *Chalmers R. A., Dick D. M.* — *Anal. chim. acta*, 1965, vol. 32, p. 117—122.
744. *Chant R., Hendrickson A. R., Martin R. L., Rhode N.* — *Austral. J. Chem.*, 1973, vol. 26, p. 2553.
745. *Chao T. T., Sanzolone R. F.* — *J. Res. US Geol. Surv.*, 1973, vol. 1, p. 681—685.
746. *Chapps G. E., McCann S. W., Wickman H. M.* — *J. Chem. Phys.*, 1974, vol. 60, p. 990.
747. *Chatt J., Crabtree R., Dilworth J., Richards R.* — *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1974, N 21, p. 2358—2362.
748. *Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M.* — *Suomen kem.*, 1956, n. B29, s. 75—84; *Nature*, 1956, vol. 177, p. 1042—1043.
749. *Chatterjee R., Day Arun K.* — *Mikrochem. J.*, 1967, vol. 12, p. 151—156.
750. *Chattopadhyay S. S.* — *Ind. J. Chem.*, 1970, vol. 8, p. 1142.
751. *Cheng K. L., Bray R. H., Melsted S. W.* — *Anal. Chem.*, 1955, vol. 27, p. 24.
752. *Chermette H., Colonat J.-F., Montes H., Tousset J.* — *Anal. chim. acta*, 1977, vol. 88, p. 331—338; 1975, vol. 80, p. 335.
753. *Chermette H., Colonat J.-F., Montes H., Tousset J.* — *Anal. chim. acta*, 1977, vol. 88, p. 339—344.
754. *Chieh C.* — *Canad. J. Chem.*, 1977, vol. 55, p. 1115—1119.
755. *Chieh C., Leung L. P. C.* — *Canad. J. Chem.*, 1976, vol. 54, p. 3077—3084.
756. *Chilton J. M.* — *Anal. Chem.*, 1953, vol. 25, p. 1274.
757. *Chong R. W., Boltz D. F.* — *Anal. Lett.*, 1975, vol. 8, p. 721—727.
758. *Christian G. D.* — *Anal. Chem.*, 1969, vol. 41, p. 24A.
759. *Classen A., Bastings L.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1956, Bd. 153, S. 30—38.
760. *Classen A., Bastings L., Visser J.* — *Anal. chim. acta*, 1954, vol. 10, p. 373—385.
761. *Clarke D. G., Baum H., Stanley E. L., Hester W. F.* — *Anal. Chem.*, 1951, vol. 23, p. 1842—1846.
762. *Clarke B. L., Hermance H. W.* — *Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1937, vol. 9, p. 292.
763. *Clifford M. M., Lichty J. G.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, vol. 54, p. 1163.
764. *Clinch J., Guy M. J.* — *Analyst*, 1958, vol. 83, p. 429.
765. *Clinton R. O., Suter C. M., Laskowski S. C. et al.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, vol. 67, p. 594.
766. *Cluett M. L., Yoe J. H.* — *Anal. Chem.*, 1957, vol. 29, p. 1265—1269.
767. *Cluley H. J.* — *Analyst*, 1954, vol. 79, p. 561.
768. *Coates E., Rigg B., Saville B., Skelton D.* — *J. Chem. Soc.*, 1965, N 10, p. 5613—5620.
769. *Colapietro M., Domenicano A., Scaramuzza L., Vaciago A.* — *Chem. Commun.*, 1968, N 2, p. 302—303.
770. *Colapietro M., Vaciago A., Bradley D. C. et al.* — *Chem. Commun.*, 1970, N 7, p. 743—744.
771. *Colapietro M., Vaciago A., Bradley D. C. et al.* — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, N 9, p. 1052—1057.
772. *Colton R., Levitus R., Wilkinson G.* — *J. Chem. Soc.*, 1960, N 12, p. 5275—5276.
773. *Colton R., Rose G. G.* — *Austral. J. Chem.*, 1970, vol. 23, p. 1111—1116.
774. *Colton R., Scollary G. R.* — *Austral. J. Chem.*, 1968, vol. 21, p. 1427—1434.
775. *Conde A., López C. A., Márquez R.* — *An. Iis. Real. soc. esp. Iis. y quim.*, 1972, vol. 68, p. 59—73.
776. *Contreras G., Cortes H.* — *J. Inorg. and Nucl. Chem. Lett.*, 1970, vol. 6, p. 639—643.

777. *Contreras G., Cortes H.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol. 33, p. 1337-1343.
778. *Corden B. J., Riger R. H.* — Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 263.
779. *Cornock M. C., Davis R. C., Leaver D., Stephensen T. A.* — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 107, p. 44-45.
780. *Costa A. C., Favares T. M.* — Anal. Lett., 1970, vol. 3, p. 549-561.
781. *Cotton F. A., McCleverty J. A.* — Inorg. Chem., 1964, vol. 3, p. 1398-1402.
782. *Coucovanics D.* — Progr. Inorg. Chem., 1970, vol. 11, p. 233; 1980, vol. 26, p. 301.
- 782a. *Coucovanics D., Fackler J. P.* — Inorg. Chem., 1967, vol. 6, p. 2047-2053.
783. *Coutts R. S. P., Wailes P. C., Kingston V.* — Austral. J. Chem., 1970, vol. 23, p. 463-468.
784. *Coutts R. S. P., Wailes P. C.* — Austral. J. Chem., 1974, vol. 27, p. 2483-2486.
785. *Coutts R. S. P., Wailes P. C.* — J. Organometal. Chem., 1975, vol. 84, p. 47-52.
786. *Craig D., Davidson W. L., Juve A. E., Geib I. G.* — J. Polym. Sci., 1951, vol. 6, p. 1.
787. *Craig D., Juve A. E., Davidson W. L. et al.* — J. Polym. Sci., 1952, vol. 8, p. 321.
788. *Craig D., Robinson J. R., Fowler R. B.* — Canad. J. Chem., 1956, vol. 34, p. 1601.
789. *Cras J. A., Noordik J. H., Beurskens P. T., Verhoeven A. M.* — J. Cryst. and Mol. Struct., 1971, vol. 1, p. 155.
790. *Crawford A., Palmer J.* — Mikrochim. acta, 1958, N 2, S. 277-294.
791. *Critchlow P. B., Robinson S. D.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, N 13, p. 1367-1372.
792. *Croon M. H. J. M de, Gaal H. L. M van, Ent A. van der.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1974, vol. 10, N 12, p. 1081-1086.
793. *Cullen T. E.* — Anal. Chem., 1964, vol. 36, p. 221.
794. *Curphey E. G.* — Chem. Prod., 1956, Bd. 19, S. 194.
795. *Curtius Th., Heindenreich K.* — Chem. Ber., 1894, Bd. 1, S. 58; J. prakt. Chem., 1895, Bd. 2, N 52, S. 454; 487.
796. Chem. anal. (PRL), 1965, vol. 10.
797. Chem. anal. (PRL), 1966, vol. 11.
798. *Dal Cortivo L. A., Cejola M., Umberger C. J.* — Anal. Biochem., 1960, vol. 1, p. 491.
799. *Dale S. W., Fishbein L.* — J. Agr. Food. Chem., 1970, vol. 18, p. 713-716.
800. *Danchik R. S., Thompson D. E., Hillegass H. F.* — Anal. Lett., 1976, vol. 9, p. 687.
801. *Dank T. van, Tardif G. P., Spitz J. P.* — Anal. chim. acta, 1968, vol. 42, p. 341.
802. *Das Asoke K., Ramana Rao D. V.* — Ind. J. Chem., 1975, vol. 13, p. 620.
803. *Davis J., Easton A. J., Freezer J.* — Chem. and Ind., 1955, N 10, p. 241-242.
- 803a. *Davis R. E., Cohen A.* — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 440-443; 1960, vol. 82, p. 1590.
804. *Debus H.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1850, Bd. 73, S. 27.
805. *De Filippo D., Deplano P., Devillanova F. et al.* — J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 560-563.
806. *De Filippo D., Preti C.* — Ann. chim. (Ital.), 1964, vol. 54, p. 878-882.
807. *De Filippo D., Preti C.* — Gazz. chim. ital., 1965, vol. 95, p. 707-716.
808. *De Silva M. E. M. S.* — Analyst, 1974, vol. 99, p. 408-412.
809. *De Vries J. L. K. F., Trooster J. M., de Boer E.* — Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 81-85.
810. *De Vries J. L. K. F., Keizzers C. P., de Boer E.* — Inorg. Chem., 1972, vol. 11, p. 1343-1348.
811. *Delépine M.* — Bull. Soc. chim. France, 1901, vol. 27, N 4, p. 470; 1908, N 3, p. 643; 625; 1908, N 4, p. 652-654.
812. *Delépine M.* — C. r. Acad. Sci., 1907, vol. 144, p. 1125-1127; 1908, vol. 146, p. 981-984.
813. *Delépine M.* — Ann. chim. (France), 1951, vol. 6, p. 636-644.
814. *Delépine M.* — Bull. Soc. chim. France, 1958, N 1, p. 5-16.
815. *Del Re A. A., Fontana P.* — Chim. e ind. (Ital.), 1966, vol. 48, p. 486-489.
816. *Deszö J., Fülöp T.* — Mikrochim. acta, 1959, N 4, S. 592.

817. *Dhingra M. M., Ganguli P., Mitra S.* — Chem. Phys. Lett., 1974, vol. 25, p. 579—580.
818. *Dhoke M. P., Joshi A. P.* — J. Ind. Chem. Soc., 1976, vol. 53, p. 413—415.
819. *Dickinson D.* — Analyst, 1946, vol. 71, p. 327.
820. *Dickinson D., Holt R.* — Analyst, 1954, vol. 79, p. 104.
821. *Diehl H., Goetz C. A., Hach C. C.* — J. Amer. Water Works Assoc., 1950, vol. 42, p. 40.
822. *Dingle R.* — Acta chem. scand., 1966, bd 20, s. 33—34.
823. *Dingle R.* — Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 1141—1144.
824. *Dingman J. F., Gloss K. M., Milano E. A., Siggia S.* — Anal. Chem., 1974, vol. 46, p. 774—776.
825. *Dinstl G., Hecht F.* — Mikrochim. acta, 1962, N 1/2, S. 321.
826. *Dirand J., Ricard L., Weiss R.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1967, N 2, p. 278—282.
827. *Dittel F.* — Ztschr. anal. Chem., 1967, Bd. 228, S. 412—419.
828. *Ditz J., Dvorak J., Mareček J.* — Chem. prům., 1965, sv. 15, s. 677—678.
829. *Rocz. chem.*, 1976, wol. 50.
830. *Doddrell D. M., Bendall M. R., Gregson A. K.* — Austral. J. Chem., 1976, vol. 29, p. 55.
831. *Doll W., Specker H.* — Ztschr. anal. Chem., 1958, Bd. 161, S. 354.
832. *Domar G. A., Fredga A., Linderholm A.* — Acta chem. scand., 1949, bd. 3, s. 1441.
833. *Dornemann A., Kleist H.* — Ztschr. anal. Chem., 1979, Bd. 295, S. 116—118.
834. *Domenicano A., Vaciago A., Zambonelli L. et al.* — Chem. Commun., 1968, N 5, p. 476.
835. *Domenicano A., Torelli L., Vaciago A., Zambonelli L.* — J. Chem. Soc. A, 1968, N 10, p. 1351.
836. *Donnelly T. H., Fergusson J., Eccleston A. G.* — Appl. Spectrosc., 1975, vol. 29, p. 158—163.
837. *Droll H. A., Lott P. F., Lau H. K. Y.* — Mikrochem. J., 1972, vol. 17, p. 643.
838. *Dubois L., Teichman T., Monkman J. L.* — Mikrochim. acta, 1966, N 3, S. 415.
839. *Dubosq F.* — Chim. anal., 1967, vol. 49, p. 68.
840. *Dubský I. V., Neyezova E.* — Chem. obzor., 1940, sv. 15, s. 81.
841. *Dudas M.* — Atom. Absorpt. Newslett., 1974, vol. 13, p. 97—106.
842. *Duffy D. J., Pignolet L. H.* — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, p. 2045—2050; 1972, vol. 11, p. 2843.
843. *Dunderdale J., Watkins T. J.* — Chem. and Ind., 1956, p. 174.
844. *Ebner E.* — Ztschr. anal. Chem., 1964, Bd. 206, S. 106.
845. *Eckert G.* — Ztschr. anal. Chem., 1955, Bd. 148, S. 14—20.
846. *Eckert G.* — Ztschr. anal. Chem., 1956, Bd. 153, S. 261.
847. *Eckert G.* — Ztschr. anal. Chem., 1957, Bd. 155, S. 23—35.
848. *Eley R. R., Duffy N. V., Uhrich D. L.* — Inorg. and Nucl. Chem., 1972, vol. 34, p. 368.
849. *Eley R. R., Myers R. R., Duffy N. V.* — Inorg. Chem., 1972, vol. 11, p. 1128.
850. *Engst R., Schnaak W., Woggon H.* — Ztschr. anal. Chem., 1966, Bd. 222, S. 388—392.
851. *Ensslin F.* — Metall und Erz, 1941, Bd. 38, S. 305.
852. *Ensslin F., Dreyer H.* — Ztschr. anorg. und allg. Chem., 1942, Bd. 249, S. 119.
853. *Epstein L. M., Straub D. K.* — Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 560.
854. *Epstein L. M., Straub D. K.* — Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 784—789.
855. *Erdey L., Vigh K. M., Mazor L.* — Magy. kém. folyóirat, 1954, k. 60, old. 79; Acta chim. Acad. sci. hung., 1954, k. 4, old. 259.
856. *Erkelens P. C. van.* — Anal. chim. acta, 1961, vol. 24, p. 526.
857. *Erkelens P. C. van.* — Anal. chim. acta, 1961, vol. 25, p. 129.
858. *Erkelens P. C. van.* — Anal. chim. acta, 1962, vol. 26, p. 32—45.
859. *Erkelens P. C. van.* Radiometric trace analysis of lead. Utrecht: Drukkering H. J. Smits, 1960. 104 p.
860. *Eshelmann H. C., Dyer J., Armentor J.* — Anal. chim. acta, 1965, vol. 32, p. 411—417.
- 860a. *Esperås S., Husebye S., Sveren S. E.* — Acta chem. scand., 1974, bd 25, s. 3539.
861. *Everson R. J., Parker H. E.* — Anal. Chem., 1974, vol. 46, p. 2040—2042.

862. *Ewald A. H., Martin R. L., Sinn E., White A. H.* — *Inorg. Chem.*, 1969, vol. 8, p. 1837—1846; 1968, vol. 12, p. 200—205.
863. *Fabian J.* — *Theor. chim. acta*, 1968, Bd. 12, S. 247.
864. *Fabiani C., Spagna R., Vaciago A., Zambonelli L.* — *Acta crystallogr. B*, 1971, vol. 27, p. 1499—1504.
865. *Fackler J. P., Avdeef A., Fischer R. G.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, vol. 95, p. 774—782.
866. *Fackler J. P., Coucouvanis D.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, vol. 82, p. 3913—3920.
867. *Fackler J. P., Holah D. G.* — *Inorg. and Nucl. Chem. Lett.*, 1966, vol. 2, p. 251.
868. *Fackler J. P., Lin I. J. B., Andrews J.* — *Inorg. Chem.*, 1977, vol. 16, p. 450—457.
869. *Farmer J. B., Herring F. G., Tapping R. L.* — *Canad. J. Chem.*, 1972, vol. 50, p. 2079.
870. *Farrel F. J., Spiro T. G.* — *Inorg. Chem.*, 1971, vol. 10, p. 1606.
871. *Feigl F., Goldstein D.* — *Mikrochemie*, 1952, Bd. 40, s. 46.
872. *Figgis B. N., Toogood G. E.* — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, N 12, p. 2177.
873. *Firestone D., Vollmer P.* — *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 1956, vol. 39, p. 866.
874. *Fishbein L., Zielinski W., Thomas Richard O.* — *J. Chromatogr.*, 1967, vol. 30, p. 596—599.
875. *Fischer E.* — *J. Liebigs Ann. Chem.*, 1878, Bd. 190, s. 67.
876. *Fischer E.* — *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, 1901, Bd. 34, S. 441.
877. *Fischer W.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1952, Bd. 137, S. 90.
878. *Fischer F., Feuerstein H.* — *J. prakt. Chem.*, 1961, Bd. 4, S. 51—54.
879. *Fischer W., Uhlich U.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1960, Bd. 172, S. 175.
880. *Fitzsimmons B. W., Al-Mukhtar Saad E., Larkworthy L. F., Patel R. R.* — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1975, N 19, p. 1969—1973.
881. *Fletcher S. R., Skapski A. C.* — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, N 10, p. 1073—1078.
882. *Fletcher S. R., Skapski A. C.* — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, N 10, p. 1079—1082.
883. *Foley W. T., Pottie R. F.* — *Anal. Chem.*, 1956, vol. 28, p. 1101.
884. *Fonds A. W., Eshof A. J.* — *Tijdschr. drinkwatervoorz. en afvalwaterbehandel.*, 1973, bd. 6, blz. 465—467.
885. *Fontana P., Martelli R.* — *Ann. chim. (Ital.)*, 1954, vol. 44, p. 978.
886. *Foreman J. K., Ribey C. J., Smith T. D.* — *Analyst*, 1957, vol. 82, p. 89.
887. *Förster H.* — *J. Radioanal. Chem.*, 1970, vol. 4, p. 1—12.
888. *Forster W. A.* — *Analyst*, 1953, vol. 78, p. 614.
889. *Foss O.* — *Acta chem. scand.*, 1949, bd 3, s. 708.
890. *Foss O.* — *Acta chem. scand.*, 1953, bd 7, s. 226—227.
891. *Foss O.* — *Acta chem. scand.*, 1949, bd 3, s. 1385.
892. *Foss O., Pitha J. J.* — *Inorg. Synth.*, 1953, vol. 4, p. 91—93.
893. *Fowler E.* — *Analyst*, 1963, vol. 88, p. 380.
894. *Frank E., Abeledo C. R.* — *Inorg. Chem.*, 1966, vol. 5, p. 1453.
895. *Franzini M., Schiajfino L.* — *Atti. Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur.*, 1963, vol. 34, p. 670—673.
896. *Franzini M., Troysi M.* — *Atti Accad. naz. Lincei. Rend., Cl. sci. fis., mat. e natur.*, 1966, vol. 40, p. 653—657.
897. *Fraser K. A., Harding M. M.* — *Acta crystallogr.*, 1967, vol. 22, p. 75.
898. *Fredga A.* — *Rec. trav. chim.*, 1950, bd. 69, blz. 416, 949.
899. *Fresenius W., Schneider W.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1964, Bd. 203, S. 417—422.
900. *Freund M., Asbrand E.* — *J. Liebigs Ann. Chem.*, 1895, Bd. 285, S. 175, 191, 201.
901. *Frey H. E.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1951, Bd. 134, S. 273.
902. *Fried R.* — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1976, vol. 273, p. 212—218.
903. *Fritz J. S., Bradford E. C.* — *Anal. Chem.*, 1958, vol. 30, p. 1021.
904. *Fritz J. S., Richard M. I.* — *Anal. chim. acta*, 1959, vol. 20, p. 164.
905. *Fritz J. S., Richard M. I., Lane W. J.* — *Anal. Chem.*, 1958, vol. 30, p. 1776.
906. *Fritz J. S., Sulton S. A.* — *Anal. Chem.*, 1956, vol. 28, p. 1300—1303.
907. *Fromm V.* — *J. Liebigs Ann. Chem.*, 1906, Bd. 348, S. 146.
908. *Fry H. S., Farquhar B. S.* — *Rec. trav. chim.*, 1938, bd. 57., blz. 1223.
909. *Fujinaga T., Bradowsky H. A., Nagai T., Yamashita K.* — *Rev. Polarog. (Jap.)*, 1963, vol. 11, p. 217—223.

910. *Fujinaga T., Nagai T., Yamashita K.* — *Nippon Kagaku Zasshi* = *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec.*, 1963, vol. 84, p. 506—509.
911. *Fujinaga T., Yamashita K.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1964, vol. 37, p. 989.
912. *Fukanachi K., Morimoto M., Yanagawa M.* — *Bunseki Kagaku* = *Jap. Anal.*, 1972, vol. 21, p. 26—31.
913. *Fukasawa T., Yamane T.* — *Anal. chim. acta*, 1976, vol. 84, p. 195—199.
914. *Fuller C. W., Whitehead J.* — *Anal. chim. acta*, 1974, vol. 68, p. 407.
915. *Fuller C. W.* — *Atom. Absorpt. Newslett.*, 1975, vol. 14, p. 73—75.
916. *Furneaux R. H., Sinn E.* — *Inorg. and Nucl. Chem. Lett.*, 1976, vol. 12, p. 501—504.
917. *Gage J. C.* — *Analyst*, 1955, vol. 80, p. 789.
918. *Gage J. C.* — *Analyst*, 1958, vol. 83, p. 673.
919. *Gagliardi E., Haas W.* — *Mikrochim. acta*, 1955, N 4, S. 864.
920. *Galik A.* — *Talanta*, 1967, vol. 14, p. 731—736.
921. *Chem. anal. (PRL)*, 1972, vol. 17.
922. *Ganguli P., Marathe V. R., Mitra S.* — *Inorg. Chem.*, 1975, vol. 14, p. 970—973.
923. *Gastinger E.* — *Mikrochim. acta*, 1972, N 4, S. 526.
924. *Gattow G., Hahnkamm V.* — *Angew. Chem.*, 1966, Bd. 78, S. 334.
925. *Gattow G., Hahnkamm V.* — *Ztschr. anorg. und allg. Chem.*, 1969, Bd. 364, S. 161—176.
926. *Gattow G., Hahnkamm V.* — *Ztschr. anorg. und allg. Chem.*, 1969, Bd. 365, S. 70.
927. *Geary W. J.* — *Coord. Chem. Revs.*, 1971, vol. 7, p. 81.
928. *Geiger E., Müller H.* — *Helv. chim. acta*, 1943, vol. 26, p. 996.
929. *Geilmann W., Bode H., Kunkel E.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1955, Bd. 148, S. 161.
930. *Gersmann R., Swalen J. D.* — *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 36, p. 3221.
931. *Ghose Animesh K., Chatterjee R., Day Arun K.* — *Mikrochim. acta*, 1967, N 4, S. 685—689.
932. *Gilbert T. R., Clay A. M.* — *Anal. chim. acta*, 1973, vol. 67, p. 289—295.
933. *Giorgio A. J., Cartwright G. E., Wintrobe M. M.* — *Amer. J. Clin. Pathol.*, 1964, vol. 41, p. 22.
934. *Glass W. K., Shiels T.* — *J. Organometal. Chem.*, 1972, vol. 35, p. 64—66; 1974, vol. 67, p. 401—405.
935. *Gleu K., Schwab R.* — *Angew. Chem.*, 1950, Bd. 62, S. 320—324.
936. *Gleu K., Schwab R.* — *Chem.-Ztg.*, 1950, Bd. 74, S. 301.
937. *Goksáyur J.* — *Physiol. plant.*, 1955, vol. 8, p. 719.
938. *Golding R. M., Harris C. M., Jessop K. J., Tennant W. C.* — *Austral. J. Chem.*, 1972, vol. 25, p. 2567.
939. *Golding R. M., Healy P. C., Colombera P., White A. H.* — *Austral. J. Chem.*, 1974, vol. 27, p. 2089—2097.
940. *Golding R. M., Healy P. C., Newman P. W. G.* et al. — *Inorg. Chem.* 1972, vol. 11, p. 2435.
941. *Golding R. M., Healy P. C., Newman P.* et al. — *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, p. 3105—3109.
942. *Golding R. M., Lehtonen K.* — *Austral. J. Chem.*, 1974, vol. 27, p. 2083—2087.
943. *Golding R. M., Lehtonen K., Sinn E.* — *J. Chem. Phys.*, 1972, vol. 56, p. 4177—4154.
944. *Golding R. M., Rae A. D., Ralph B. J., Sulligoi L.* — *Inorg. Chem.*, 1974, vol. 13, p. 2499—2504.
945. *Golding R. M., Sinn E., Tennant W. C.* — *J. Chem. Phys.*, 1972, vol. 56, p. 5296—5299.
946. *Golding R. M., Tennant W. C., Bailey J. P. M., Hudson A.* — *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 48, p. 764—771.
947. *Golding R. M., Tennant W. C., Kanekar C. R.* et al. — *J. Chem. Phys.*, 1966, vol. 45, p. 2688—2693.
948. *Golding R. M., Whitfield H. J.* — *Trans. Faraday Soc.*, 1966, vol. 62, p. 1713.
949. *Gómez C. A., Dorado L. M. T., Jimenez S. J. L.* — *Rev. met. CENIM*, 1971, vol. 7, p. 390—406.
950. *Gómez C. A., Dorado L. M. T., Jimenez S. J. L.* — *Rev. met. CENIM*, 1972, vol. 8, p. 343—352.
951. *Gómez K. G., Moros de M. E., Pino F.* — *Inform. quim. anal.*, 1965, vol. 19, p. 173.

952. Gomišček S., Golič L., Lengar Z. — Anal. chim. acta, 1975, vol. 79, p. 296.
953. Chem. anal. (PRI.), 1967, vol. 12.
954. Goto H., Kakita Y. — Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ. A, 1955, vol. 7, p. 368—376; Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1954, vol. 3, p. 299.
955. Goto H., Kakita Y. — Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ. A, 1956, vol. 8, p. 243; Nippon Kagaku Zasshi = J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1956, vol. 77, p. 739.
956. Goto H., Kakita Y. — Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ. A, 1957, vol. 9, p. 253.
957. Gottschalk G. — Ztschr. anal. Chem., 1963, Bd. 194, s. 321.
958. Grahl R. — Ztschr. anal. Chem., 1977, Bd. 283, S. 275.
959. Grand A. F., Tamres M. — Anal. Chem., 1968, vol. 40, p. 1904—1905.
960. Grand A., Tamres M. — Inorg. Chem., 1969, vol. 8, p. 2495.
961. Grassellini T. M., Pennacchioni M. E. — Atti Soc. tosc. sci. natur. Ser. A, 1971, vol. 78, p. 110—117.
962. Gredson A. K., Mitra S. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, p. 3696.
963. Gredson A. K., Doddrell D. M. — Chem. Phys. Lett., 1975, vol. 31, p. 125—128.
964. Gregg E. C., Tyler W. P. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 4561.
965. Greenlee R. W., Kemp H. T., Davidson R. S., Baldwin M. M. — In: 1/th Sess. Nucl. Eng. and Sci. Conf.: Prepr. 71. Chicago, 1958.
966. Roc. chem., 1971, vol. 45.
967. Pr. Nauk Univ. Slask. Katowicach, 1974, vol. 4.
968. Grodzki M. — Berichte, 1881, Bd. 14, S. 2756.
969. Grossmann O., Grosse-Ruyken H. — Ztschr. anal. Chem., 1968, Bd. 233, S. 14—20.
970. Gupta S. K., Srivastava T. S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol. 32, p. 1611—1615.
971. Haas W. — Mikrochim. acta, 1962, N 4, S. 738—740.
972. Haas W. — Mikrochim. acta, 1963, N 2, S. 274—278.
973. Haas W., Irgolič K. — Ztschr. anal. Chem., 1963, Bd. 193, S. 248—259.
974. Haas W., Schwarz T. — Mikrochim. acta, 1963, N 2, S. 253—259.
975. Haas W., Winterstein P. — Mikrochim. acta, 1961, N 5, S. 787—795.
976. Haase H. W. — Ztschr. Erzbergbau Metallhüttenw., 1968, Bd. 21, S. 566.
977. Hagiwara K. — Bull. Gov. Ind. Res. Inst. Osaka, 1964, vol. 15, p. 219.
978. Hagiwara K., Suzuki H., Muraki J. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1961, vol. 10, p. 1607.
979. Hahnkam V., Kiel G., Gattow G. — Naturwissenschaften, 1968, Bd. 55, S. 80.
980. Hakkila E. A., Waterbury G. R. — Anal. Chem., 1960, vol. 32, p. 1340—1342.
981. Hall S. A., Stohman J. Wm., Schechter U. S. — Anal. Chem., 1951, vol. 23, p. 1866.
982. Hallway M. — Biochim. et biophys. acta, 1959, vol. 36, p. 538.
983. Halls D. — Mikrochim. acta, 1969, N 1, S. 62—77.
984. Halls D. J., Townshend A., Zuman P. — Analyst, 1968, vol. 93, p. 219—223.
985. Halls D. J., Townshend A., Zuman P. — Anal. chim. acta, 1968, vol. 40, p. 459—472.
986. Halls D. J., Townshend A., Zuman P. — Anal. chim. acta, 1968, vol. 41, p. 51—63.
987. Halls D. J., Townshend A., Zuman P. — Anal. chim. acta, 1968, vol. 41, p. 63—74.
988. Hamaguchi H., Kawabuchi K., Ohuma N., Kuroda R. — Anal. chim. acta, 1964, vol. 30, p. 335.
989. Hantzsch A., Bucierius W. — Ber. Dtsch. chem. Ges., 1926, Bd. 59, S. 793—814.
990. Harak I., Mori W., Inoue M. et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 576.
991. Hardwick W. H., Moreton-Smith H. — Analyst, 1958, vol. 83, p. 9.
992. Harreld C. S., Schlemper E. O. — Acta crystallogr. B, 1964, vol. 27, p. 1964—1967.
993. Hart H. V. — Analyst, 1951, vol. 76, p. 692.
994. Hastings J., Clarity T. A., Brondersck E. J. — Anal. Chem., 1954, vol. 26, p. 379—381.
995. Hauser P. J., Bordner J., Schreiner A. F. — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, p. 1347—1352.
996. Hauser P. J., Schreiner A. F. — Inorg. chim. acta, 1974, vol. 9, p. 113—115.
997. Havezov I., Jordanov N. — Galanta, 1974, vol. 21, p. 1013—1024.
998. Healy P. C., White A. H. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, N 14, p. 1883—1887.
999. Heskey P. R., Holah D. G. — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1970, vol. 6, p. 865—869.
1000. Heckley P. R., Holah D. G., Brown D. — Canad. J. Chem., 1971, vol. 49, p. 1151—1160.
1001. Heckley P. R., Holah D. G., Hughes A. N., Leh F. — Canad. J. Chem., 1970, vol. 48, p. 3827—3830.

1002. *Hendrickson A. R., Martin R. L., Rohde N. M.* — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, p. 1933—1939.
1003. *Hendrickson A. R., Martin R. L., Rohde N. M.* — Inorg. Chem., 1976, vol. 15, p. 2115—2119.
1004. *Hendrickson A. R., Martin R. L., Taylor D.* — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, N 6, p. 843—844.
1005. *Henriksen L., Jensen O. R.* — Acta chem. scand., 1969, bd 22, s. 3042.
1006. *Heres A., Girardi-Devasson O., Gauget J. et al.* — Analysis, 1972, vol. 1, p. 408—411.
1007. *Herring F. G., Tapping R. L.* — Canad. J. Chem., 1974, vol. 52, p. 4016—4020.
1008. *Herzmann J.* — Cas lékařů českých, 1955, sv. 38, s. 1034.
1009. *Hesse R., Nilson L.* — Acta chem. scand., 1969, bd 23, s. 825—845.
1010. *Hesse R.* — Ark. kemi, 1963, bd 20, s. 481—505.
1011. *Heuermann R. F.* — J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 1957, vol. 40, p. 264.
1012. *Hieber W., Lux F., Herget C.* — Ztschr. Naturforsch., 1965, Bd 20, S. 1159—1165.
1013. *Higgins G. M. C., Saville B.* — J. Chem. Soc., 1963, N 16, p. 2812—2817.
1014. *Hikime S., Yoshida H.* — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1961, vol. 10, p. 832—837.
1015. *Hilderbrand D. C., Pickett E. E.* — Anal. Chem., 1975, vol. 47, p. 424—427.
1016. *Hill D. M., Larkworthy L. F., O'Donoghue M. W.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, N 16/17, p. 1726—1728.
1017. *Hilton C. L., Newell J. E.* — Anal. Chem., 1953, vol. 25, p. 530.
1018. *Hlasiwetz H., Kachler J.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1873, Bd. 166, S. 137.
1019. *Hluchán E., Mayer I., Abel E.* — Fortschr. Wasserchem., 1965, N 2, S. 248—252.
1020. *Hodgkins J. E., Reeves W. P., Liu Y. T.* — J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 2352—2536.
1021. *Hofmann A. W.* — Berichte, 1868, Bd. 1, S. 27; 1872, Bd. 5, S. 241; J. prakt. Chem., 1868, vol. 104, p. 75.
1022. *Hofmann A. W.* — Ber. Dtsch. chem. Ges., 1880, Bd. 13, S. 1732.
1023. *Hořton M. E., Hubbard D. P.* — Anal. chim. acta, 1970, vol. 52, p. 425.
1024. *Holah D. G., Murphy C. N.* — Canad. J. Chem., 1971, vol. 49, p. 2726—2732.
1025. *Holland D. O.* — J. Chem. Soc., 1950, N 8, p. 2134—2135.
1026. *Holloway C. E., Gitlitz M. H.* — Canad. J. Chem., 1967, vol. 45, p. 2659.
1027. *Holyňská B., Bisiniek K.* — J. Radioanal. Chem., 1976, vol. 31, p. 159—166.
1028. *Hořápek H., Stottmeister U.* — Ztschr. anal. Chem., 1968, Bd. 234, S. 349—352.
1029. *Hoskins B. F., Martin R. L., Rohde N. M.* — Austral. J. Chem., 1976, vol. 26, p. 213—217.
1030. Methoden der organischen Chemie, 9. Teil. Stuttgart: Houben-Weyl, 1955, 823 S.
1031. *Hovenkamp S. G.* — Chem. Technol., 1970, vol. 25, p. 256—257.
1032. *Hradilova E., Starý J.* — Radiochem. and Radioanal. Lett., 1972, vol. 11, p. 343—349.
1033. *Hriůňák J., Konečňý V.* — Coll. Czech. Chem. Commun. 1967, vol. 32, p. 4136—4139.
1034. *Hughes R. E.* — J. Agr. and Food. Chem., 1966, vol. 9, p. 381.
1035. Acta chim. Acad. sci. hung., 1961, vol. 27.
1036. Chem. anal. (PRL), 1960, vol. 5.
1037. Chem. anal. (PRL), 1966, vol. 11.
1038. Talanta, 1967, vol. 14.
1039. Chem. anal. (PRL), 1970, vol. 15.
1040. Talanta, 1967, vol. 14.
1041. Chem. anal. (PRL), 1965, vol. 10.
1042. Talanta, 1965, vol. 12.
1043. *Husatomi K., Kuge Y.* — Water Purif. and Liquid Wasters Treat., 1974, vol. 15, p. 667—672.
1044. *Husebye S.* — Acta chem. scand., 1970, bd 24, s. 2198—2210.
- 1044a. *Husebye S., Helland-Madsen G.* — Acta chem. scand., 1970, bd 24, s. 2273—2281.
1045. *Husebye S., Svaren S. E.* — Acta chem. scand., 1973, bd 27, s. 763.
1046. *Hylin J. W.* — Bull. Environ. Contam. and Toxicol., 1966, vol. 1, p. 76—77.
1047. *Högdahl O. T., Melson S.* — Anal. Chem., 1966, vol. 38, p. 1414—1415.
1048. *Ichimura S., Ikeda I.* — New Nippon Electron. Technol. Rev., 1976, vol. 11, p. 55—60.
1049. *Ichinose N.* — Anal. chim. acta, 1974, vol. 70, p. 222—226.

1050. *Inarida M.* - Nippon Kagaku Zasshi = J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1958, vol. 79, p. 968.
1051. *Inarida M.* - Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, vol. 39, p. 403.
1052. *Ishibashi M.* - Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1962, vol. 11, p. 426.
1053. *Ishimari T., Tateda A.* - Nippon Kagaku Zasshi = J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1957, vol. 78, p. 78.
1054. *Ishizuka T., Sunahara H., Tanaka K.* - Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1972, vol. 21, p. 847-852.
1055. *Iskander M. F., Dessouky M. A. El, Sallam S. A.* - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1976, vol. 38, p. 2201-2207.
1056. *Iwasaki I. L.* - Acta crystallogr. B, 1973, vol. 29, p. 2115.
1057. *Jackwerth E., Berndt H.* - Anal. chim. acta, 1975, vol. 74, p. 299-307.
1058. *Jackwerth E., Kommar J., Schwark G.* - Ztschr. anal. Chem., 1972, Bd. 260, S. 101-103.
1059. *Jamada S., Ishikawa K., Achiwa K.* - Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 1965, vol. 13, p. 892; 1966, vol. 14, p. 921.
1060. *James W. O., Garton N.* - J. Exp. Bot., 1952, vol. 3, p. 310.
1061. *Jankovsky J.* - Ztschr. anal. Chem., 1963, Bd. 201, S. 330.
1062. *Jankovsky J.* - Ztschr. anal. Chem., 1965, Bd. 207, S. 415.
1063. *Jankovsky J.* - Chem. listy, 1966, sv. 60, s. 1227-1230.
1064. *Janssen M. J.* The electronic structure of organic tion compounds. Utrecht: Drukkering-Jens. 1959. 100 p.
1065. *Janssen M. J.* - Rec. trav. chim., 1956, bd. 75, blz. 1411.
1066. *Janssen M. J.* - Rec. trav. chim., 1957, bd. 76, blz. 827.
1067. *Janssen M. J.* - Rec. trav. chim., 1960, bd. 79, blz. 454-463.
1068. *Janssen M. J.* - Rec. trav. chim., 1960, bd. 79, blz. 464-473.
1069. *Janssen M. J.* - Rec. trav. chim., 1960, bd. 79, blz. 1066-1075.
1070. *Janssen M. J.* - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, vol. 8, p. 340-345.
1071. *Janßen A., Melchior H., Scholz D.* - Ztschr. anal. Chem., 1977, Bd. 183, S. 1-8.
1072. *Jenkins E. N.* - Analyst. 1954, vol. 79, p. 209.
1073. *Jennische P., Hesse R.* - Acta chem. scand., 1973, bd 27, s. 3531-3544.
1074. *Jennische P., Olín A., Hesse R.* - Acta chem. scand., 1972, bd 26, s. 2799-2812.
1075. *Jensen K. A.* - Ztschr. anorg. und allg. Chem., 1934, Bd. 224, S. 11.
1076. *Jensen K. A., Anthoni U., Holm A.* - Acta chem. scand., 1969, bd 23, s. 1916-1934.
1077. *Jensen K. A., Carlsen J. B., Holm A., Nielsen P. H.* - Acta chem. scand., 1963, bd 17, s. 550.
1078. *Jenšovský L.* - Chem. listy, 1955, sv. 49, s. 940.
1079. *Jewsbury A.* - Analyst. 1953, vol. 78, p. 363.
1080. *Joe J. H., Kirkland J. J.* - Anal. Chem., 1954, vol. 26, p. 1335.
1081. *Johnson B. F. G., Al-Obaidi K. H., McCleverty J. A.* - J. Chem. Soc. A, 1969, N 11, p. 1668-1673.
1082. *Johnson J. E., Hall N. F.* - J. Amer. Chem. Soc., 1948, vol. 70, p. 2344.
1083. *Jones G. B.* - Anal. chim. acta, 1954, vol. 11, p. 88-97.
1084. *Jones G. B.* - Anal. chim. acta, 1957, vol. 17, p. 254-258.
1085. *Jordanov N., Hayesov I.* - Ztschr. anal. Chem., 1969, Bd. 248, S. 296-298.
1086. *Jordanov N., Shopov D.* - Inorg. chim. acta. Revs. 1971, vol. 5, p. 679.
1087. *Jordanov N., Shopov D.* - J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, vol. 10, p. 883-886.
1088. *Joris S. J., Aspila K. I., Chakrabarti Ch. L.* - Anal. Chem., 1969, vol. 41, p. 1441.
1089. *Joris S. J., Aspila K. I., Chakrabarti Ch. L.* - Anal. Chem., 1970, vol. 42, p. 647-651.
1090. *Joris S. J., Aspila K. I., Chakrabarti Ch. L.* - J. Phys. Chem., 1970, vol. 70, p. 860.
1091. *Jowitt R. N., Mitchell P. C. H.* - J. Chem. Soc. A, 1969, N 17; p. 2633-2636.
1092. *Jowitt R. N., Mitchell P. C. H.* - J. Chem. Soc. A, 1970, N 10, p. 1702-1708.
1093. *Jowitt R. N., Mitchell P. C. H.* - Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1968, vol. 4, p. 39-42.
1094. *Jureček M., Kenik J.* - Chem. listy, 1954, sv. 48, s. 1771.
1095. *Jørgensen Chr. K.* - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, vol. 24, p. 1571-1585.



1096. *Kalt M. B., Boltz D. F.* — *Anal. Chem.*, 1968, vol. 40, p. 1086.
1097. *Kamada T.* — *Talanta*, 1976, vol. 23, p. 835.
1098. *Kandalla R., Patel C. C.* — *Analyst*, 1968, vol. 93, p. 342—343.
1099. *Kandalla R., Patel C. C.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1968, Bd. 238, s. 276.
1100. *Kaneshige T., Takizawa M., Nagai H.* — *Bunseki Kagaku*=*Jap. Anal.*, 1964, vol. 13, p. 780.
1101. *Kaneshima J., Yumoto Y., Kawakami K., Tanaka T.* — *Inorg. chim. acta*, 1976, vol. 18, p. 29—34.
1102. *Karle I. L., Estlin J. A., Britts K.* — *Acta crystallogr.*, 1967, vol. 22, p. 273—280.
1103. *Kato T., Takei S.* — *Bunseki Kagaku*=*Jap. Anal.*, 1953, vol. 2, p. 208—210.
1104. *Keijzers C. P., de Vries H. J. M., Avoird A. van der.* — *Inorg. Chem.*, 1972, vol. 11, p. 1338—1343.
1105. *Keil R.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1967, Bd. 229, S. 117—118.
1106. *Keil R.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1972, Bd. 258, S. 97—99.
1107. *Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. chim.*, 1961, vol. 9.
1108. *Rocz. Chem.*, 1969, wol. 43.
1109. *Rocz. Chem.*, 1962, wol. 36.
1110. *Kenji F., Toshihide K., Noritake J. et al.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1970, vol. 43, p. 1661—1667.
1111. *Keppel G. E.* — *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 1957, vol. 40, p. 270; 1957, vol. 42, p. 545.
1112. *Keppel G. E., Munsey V. F.* — *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 1957, vol. 40, p. 171.
1113. *Kerk G. J. M. van der.* — *Chem. weekbl.*, 1953, vol. 49, p. 329.
1114. *Kerk G. J. M. van der, Pluijgers C. W., Vries G. de.* — *Rec. trav. chim.*, 1955, bd. 74, blz. 1262.
1115. *Kerk G. J. M. van der, Raalte M. H. van, Sijpesteijn A. K., Veen R. van der.* — *Nature*, 1955, vol. 176, p. 308.
1116. *Kiboku M.* — *Bunseki Kagaku*=*Jap. Anal.*, 1968, vol. 17, p. 722.
1117. *Kida S., Yoneda H.* — *Nippon Kagaku Zasshi*=*J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec.*, 1955, vol. 76, p. 1059—1061.
1118. *Kim Hyong Kyom Kye un, Pak Jun Su.* — *Пинсок хвахак*, 1973, vol. 11, p. 126—128.
1119. *Kinnunen J., Wennerstrand B.* — *Chem. Anal.(USA)*, 1954, vol. 43, p. 88.
1120. *Kinrade J. D., Loon J. C. van.* — *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, p. 1894.
1121. *Kirmse R.* — *Ztschr. Chem.*, 1973, Bd. 13, S. 187—188.
1122. *Kita H., Tanaka K., Tanaka T.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1975, vol. 48, p. 2816.
1123. *Kita H., Tanaka K., Tanaka T.* — *Inorg. chim. acta*, 1977, vol. 21, p. 229—232.
1124. *Kitamura R.* — *J. Pharm. Soc. Jap.*, 1937, vol. 57, p. 29.
1125. *Kitamura R.* — *J. Pharm. Soc. Jap.*, 1937, vol. 57, p. 22.
1126. *Kitamura H., Ichimura A., Kitagawa T.* — *Nippon Kagaku Kaishi* = *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec.*, 1976, vol. 5, p. 773—776.
1127. *Klein J.* — *Rep. anal. Chem.*, 1887, vol. 7, p. 651.
1128. *Z. zag. kryminal.*, 1968, N 3, *Chem. anal. (PRL)*, 1967, wol. 12.
1129. *Klötting H. L., Kerk G. J. H. van der.* — *Rec. trav. chim.*, 1951, bd. 70, blz. 949.
1130. *Klug H. P.* — *Acta crystallogr.*, 1966, vol. 21, p. 536.
1131. *Knapek R., Chmiel Z.* — *Nahrung*, 1976, BD. 20, S. 165—168.
1132. *Kneebone B. M., Freiser H.* — *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, p. 942.
1133. *Koch H. P.* — *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 401.
1134. *Koch O. G.* — *Mikrochim. acta*, 1958, N 1, S. 92—103.
1135. *Koch O. G.* — *Mikrochim. acta*, 1958, N 1, S. 151—158.
1136. *Koch O. G.* — *Mikrochim. acta*, 1958, N 3, S. 347—352.
1137. *Koirtzjohann S. R., Wen J. W.* — *Anal. chem.*, 1973, vol. 45, p. 1986—1989.
1138. *Kokot E., Ryder G. A.* — *Austral. J. Chem.*, 1971, vol. 24, p. 649—651.
1139. *Komatsu S., Irie H., Kumagai I.* — *Nippon Kagaku Zasshi* = *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec.*, 1965, vol. 86, p. 827—830.
1140. *Komatsu S., Kitazawa C., Hatanaka T.* — *Nippon Kagaku Zasshi* = *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec.*, 1964, vol. 85, p. 435—437.
1141. *Komatsu S., Kitazawa C., Nasu S.* — *Nippon Kagaku Zasshi* = *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec.*, 1964, vol. 85, p. 598—599.
1142. *Komatsu S., Nomura T., Oguti T.* — *Nippon Kagaku Zasshi* = *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec.*, 1966, vol. 87, p. 437—439.

1143. *Kopanica M., Pribil R.* — *Talanta*, 1963, vol. 10, p. 37.
1144. *Kopp J. E.* — *Anal. Chem.*, 1973, vol. 45, p. 1786.
1145. *Korkisch J., Sario A.* — *Anal. chim. acta*, 1975, vol. 79, p. 207–218.
1146. *Koshimura H.* — *Bunseki Kagaku = Jap. Anal.*, 1973, vol. 22, p. 97–102.
1147. *Kothari P. I., Sharma M. M.* — *Ind. Chem. Eng.*, 1966, vol. 8, p. 98–101.
1148. *Kovács E., Guyer H.* — *Chimia*, 1959, vol. 13, p. 164–165.
1149. *Kovács E., Guyer H.* — *Met. ital.*, 1964, vol. 56, p. 365.
1150. *Kovács E., Guyer H.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1962, Bd. 186, S. 267–288.
1151. *Kovács E., Guyer H.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1965, Bd. 209, S. 388; 1965, Bd. 208, S. 255.
1152. *Kovács E., Guyer H., Suscher W.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1965, Bd. 208, S. 321.
1153. *Kovárik M., Vinš V.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1955, Bd. 147, S. 402.
1154. *Kowala C., Swan J. M.* — *Austral. J. Chem.*, 1966, vol. 19, p. 555.
1155. *Kreiner J. J., Warner W. C.* — *J. Chromatogr.*, 1969, vol. 44, p. 315.
1156. *Kremling K., Petersen H.* — *Anal. chim. acta*, 1974, vol. 70, p. 35–39.
1157. *Kress K. E.* — *Anal. Chem.*, 1951, vol. 23, p. 313.
1158. *Kress K. E.* — *Anal. Chem.*, 1958, vol. 30, p. 432.
1159. *Krishnamurty K. V., Reddy M. M.* — *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, p. 222–226.
1160. *Křivánek M., Kukula F., Slunečko J.* — *Talanta*, 1965, vol. 12, p. 721–727.
1161. *Krupčík I., Garay I., Holotik S. et al.* — *J. Chromatogr.*, 1975, vol. 112, p. 186.
1162. *Kuboku M.* — *Bunseki Kagaku = Jap. Anal.*, 1968, vol. 17, p. 722.
1163. *Kukula F., Křivánek M.* — *Isotopenpraxis*, 1968, Bd. 4, S. 57.
1164. *Kukula F., Křivánek M., Kyrš M.* — *J. Radioanal. Chem.*, 1969, vol. 3, p. 43–52.
1165. *Kukula F., Šimková M.* — *J. Radioanal. Chem.*, 1970, vol. 4, p. 271–279.
1166. *Kuratani K.* — *Nippon Kagaku Zasshi = J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec.*, 1951, vol. 72, p. 1053.
1167. *Kuroha T., Shibuya S.* — *Bunseki Kagaku = Jap. Anal.*, 1972, vol. 21, p. 1240–1242.
1168. *Kuroha T., Shibuya S.* — *Bunseki Kagaku = Jap. Anal.*, 1972, vol. 21, p. 1505.
1169. *Chem. anal. (PRL)*, 1974, vol. 19.
1170. *Chem. anal. (PRL)*, 1974, vol. 19.
1171. *Kurzawa Z., Puacz J., Puacz W.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1979, Bd. 296, S. 160.
1172. *Kuwata K., Hisatomi K., Hasegawa T.* — *Atom. Absorp. Newslett.*, 1971, vol. 10, p. 111–115.
1173. *Kwoka W., Moyer R. O., Lindsay R.* — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1975, vol. 37, p. 1889–1892.
1174. *Lacoste R. J., Earing M. H., Wiberley S. E.* — *Anal. Chem.*, 1951, vol. 23, p. 871–874.
1175. *Chim. anal. (PRL)*, 1974, vol. 19.
1176. *Lakanen E.* — *Atom. Absorp. Newslett.*, 1966, vol. 5, p. 17.
1177. *Landenburg A., Rote C. F.* — *Berichte*, 1884, Bd. 17, S. 514.
1178. *Larkworthy L. F., Patel R. R.* — *Inorg. and Nucl. Chem. Lett.*, 1972, vol. 8, p. 139–141.
1179. *Lau H. K. Y., Droll H. A., Lott P. F.* — *Anal. chim. acta*, 1971, vol. 56, p. 7–16.
1180. *Lee A. P., Boltz D. F.* — *Anal. Lett.*, 1975, vol. 8, p. 345–358; *Anal. chim. acta*, 1975, vol. 78, p. 466–469.
1181. *Leempat P. J. H. A. M. van de, Willemse J., Gras J. A.* — *Rec. trav. chim.*, 1976, bd. 95, blz. 53–54.
1182. *Leipoldt J. G., Coppens P.* — *Inorg. Chem.*, 1973, vol. 12, p. 2269–2274.
1183. *Leon N.* — *Org. Mass Spectrom.*, 1972, vol. 6, p. 407–413.
1184. *Chem. anal. (PRL)*, 1966, vol. 11.
1185. *Rocz. chem.*, 1967, vol. 41.
1186. *Lewis D. F., Fay R. C.* — *Inorg. Chem.*, 1976, vol. 15, N 9, p. 2219–2225.
1187. *Likussar W., Beyer W.* — *Mikrochim. acta*, 1973, N 2, S. 211–217.
1188. *Likussar W., Beyer W., Wawschinck O.* — *Mikrochim. acta*, 1969, N 5, S. 974–980.
1189. *Likussar W., Boltz D. F.* — *Anal. Chem.*, 1971, vol. 43, N 10, p. 1273–1277.
1190. *Likussar W., Brodar B.* — *Mikrochim. acta*, 1969, N 5, S. 967–973.
1191. *Likussar W., Sagan C., Boltz D. F.* — *Mikrochim. acta*, 1970, N 4, S. 683–687.
1192. *Likussar W., Sparks G. E., Boltz D. F.* — *Anal. chim. acta*, 1970, vol. 52, p. 349–355.
1193. *Linch A. L.* — *Anal. Chem.*, 1970, vol. 23, p. 293.

1194. *Linden J. G. M. van der.* — Rec. trav. chim., 1971, bd. 90, blz. 1027—1033.
1195. *Linderholm M., Berg K.* — Scand. J. Clin. and Lab. Invest., 1951, vol. 3, p. 96.
1196. *Linderman D., Bower J. E., Milner O.* — Anal. Chem., 1959, vol. 31, p. 2052; 1958, vol. 30, p. 1543.
1197. *Lloyd A.* — Water and Pollut. Contr., 1974, vol. 73, N 2, p. 224—229.
1198. *Lockwood H. C.* — Analyst, 1954, vol. 79, p. 143.
1199. *Looyenga R. W., Boltz D. F.* — Anal. Lett., 1969, vol. 2, p. 491.
1200. *Looyenga R. W., Boltz D. F.* — Mikrochim. acta, 1971, N 3, S. 507—512.
1201. *Lopatecki L. E., Newton W.* — Canad. J. Bot., 1952, vol. 30, p. 131.
1202. *Losaniish S. M.* — Berichte, 1907, Bd. 40, S. 2970—2974; 1891, Bd. 24, S. 3021—3028.
1203. *Lounama K.* — Ztschr. anal. Chem., 1955, Bd. 146, S. 422.
1204. *Lounama K.* — Ztschr. anal. Chem., 1956, Bd. 150, S. 7.
1205. *Lowen W. K.* — Anal. Chem., 1951, vol. 23, p. 1846.
1206. *Lowen W. K.* — J. Assoc. Oific. Agr. Chem., 1953, vol. 36, p. 232.
1207. *Lu Ke-Chia, P'o Hsi-San.* — Hua Hsueh Tung Pao, 1963, vol. 11, p. 55—60.
1208. *Luke C. L.* — Anal. Chem., 1956, vol. 28, p. 1276.
1209. *Luke C. L., Campbell M. E.* — Anal. Chem., 1953, vol. 25, p. 1588.
1210. *Luis P., Sa A., Mascoro A.* — Mikrochim. acta, 1969, N 1, S. 1.
1211. *Machiroux R., Dupont J. C.* — Anal. chim. acta, 1976, vol. 85, p. 231—239.
1212. *Madhusudanan P. M., Mohammed Yusuf K. K., Nair C. G. R.* — J. Therm. Anal., 1975, vol. 8, p. 31—43.
1213. *Madsen J., Lawesson S. O., Duffield A. M., Djerassi C.* — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 2054—2058.
1214. *Maeck W. J., Kussy M. E., Rein J. E.* — Anal. Chem., 1961, vol. 33, p. 235.
1215. *Magee R. J.* — Rev. Anal. Chem., 1973, vol. 1, p. 335—377.
1216. *Magee R. J., Rahman A. K. M.* — Talanta, 1965, vol. 12, p. 409.
1217. *Mairesse-Ducarmois C. A., Patriarche G. J., Vandenbalck J. L.* — Anal. chim. acta, 1976, vol. 84, p. 47—52.
1218. *Malatesta L.* — Gazz. chim. ital., 1938, vol. 68, p. 195.
1219. *Malatesta L.* — Gazz. chim. ital., 1939, vol. 69, p. 752; 1939, vol. 69, p. 629.
1220. *Malatesta L.* — Gazz. chim. ital., 1940, vol. 70, p. 729—734, 541—553, 553—559.
1221. *Malatesta L.* — Chim. e ind. (Ital.), 1941, vol. 23, p. 319.
1222. *Malatesta L., Mella A. A.* — Gazz. chim. ital., 1937, vol. 67, p. 738.
1223. *Malissa H.* — Mikrochim. acta, 1958, N 6, S. 726.
1224. *Malissa H., Gomišek S.* — Anal. chim. acta, 1962, vol. 27, p. 402—404.
1225. *Malissa H., Gomišek S.* — Ztschr. anal. Chem., 1959, Bd. 169, S. 401—404.
1226. *Malissa H., Kolbe-Rohde H.* — Talanta, 1961, vol. 8, p. 841.
1227. *Malissa H., Kotzian H.* — Talanta, 1962, vol. 9, p. 997.
1228. *Malissa H., Miller F. F.* — Mikrochemie, 1953, Bd. 40, S. 63.
1229. *Malissa H., Ottendorfer L. J.* — Anal. chim. acta, 1961, vol. 25, p. 461.
1230. *Malissa H., Schöffmann E.* — Mikrochim. acta, 1955, N 1, S. 187—202.
1231. *Malliaris A., Kostikas A., Simopoulos A.* — Chem. Phys. Lett., 1974, vol. 28, N 4, p. 608—610.
1232. *Malliaris A., Niarchos D., Petridis D.* — Chem. Phys., 1978, vol. 31, p. 369—374; Chem. Phys. Lett., 1975, vol. 36, p. 117—119.
1233. *Malliaris A., Simopoulos A.* — J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, N 1, p. 595—596.
1234. Chem. anal. (PRL), 1975, vol. 20.
1235. *Manoussakis G., Karayannidis P.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol. 31, p. 2978—2979.
1236. *Manoussakis G., Karayannidis P.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1970, vol. 6, p. 71.
1237. *Manoussakis G., Tsipis C. A., Hadjikostas C. C.* — Canad. J. Chem., 1975, vol. 53, p. 1530—1535.
1238. *Mansell R. E., Emel H. W.* — Atom. Absorp. Newslett., 1965, vol. 4, p. 276.
1239. *Manzer L. E.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, N 14, p. 1535—1540.
1240. *Marčec M. V., Kinon K., Belcher C. B.* — Anal. chim. acta, 1968, vol. 41, p. 447—451.
1241. Chem. anal. (PRL), 1964, vol. 9.
1242. *Marcotrigiano G., Pellacani G. C., Preti C.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1974, vol. 36, p. 3709—3712.

1243. *Margerum D. W., Santacana F.* — *Anal. Chem.*, 1960, vol. 32, p. 1157.
1244. *Martens R. J., Githensson R.* — *Anal. Chem.*, 1952, vol. 24, p. 991.
1245. *Martin A. E.* — *Anal. Chem.*, 1953, vol. 25, p. 1260—1261.
1246. *Martin A. E.* — *Anal. Chem.*, 1953, vol. 25, p. 1853—1858.
1247. *Martin F., Floret A.* — *Bull. Soc. chim. France*, 1965, N 2, p. 404.
1248. *Martin J. M., Newman P. W. G., Robinson B. W., White A. H.* — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1972, p. 2233—2238.
1249. *Martin R. L., Rohde N. M., Robertson G. B., Tayler D.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, vol. 96, N 11, p. 3647—3649.
1250. *Martin R. L., White A. H.* — *Inorg. Chem.*, 1967, vol. 6, p. 712.
1251. *Marøy K.* — *Acta chem. scand.*, 1965, bd 19, s. 1509.
1252. *Masaryk I., Krupcik I., Garaj I., Kosik M.* — *J. Chromatogr.*, 1975, vol. 115, N 1, p. 256—258.
1253. *Mathes R. A., Booth H. S., Kirk R. D.* — *Inorg. Synth.*, 1950, vol. 3, p. 48—50.
1254. *Matkovich Ch. E., Christian G. D.* — *Anal. Chem.*, 1973, vol. 45, p. 1915—1921.
1255. *Matkovich Ch. E., Christian G. D.* — *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, p. 102—106.
1256. *Matsuo T., Shida I., Nakamura C.* — *Bunseki Kagaku = Jap. Anal.*, 1971, vol. 20, p. 697.
1257. *Matthews N. W.* — *Chemist-Analyst*, 1929, vol. 18, p. 22.
1258. *Matuszak M. P.* — *Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1932, vol. 4, p. 98.
1259. *Maurice M. J., Mulder J. L.* — *Mikrochim. acta*, 1957, N 6, S. 661.
1260. *Maxfield P. L.* — *Inorg. and Nucl. Chem. Lett.*, 1970, vol. 6, p. 693—696.
1261. *May J. C., Petridis D., Curran C.* — *Inorg. chim. acta. Revs*, 1972, vol. 5, p. 511—514.
1262. *Mayne J. E. O., Noordhof G. H.* — *Analyst*, 1953, vol. 78, p. 625.
1263. *Maynes A. D., McBryde W. A. E.* — *Anal. Chem.*, 1957, vol. 29, p. 1259.
1264. *McCleverty J. A., Morrison N. J.* — *Chem. Commun.*, 1974, N 5, p. 1048.
1265. *McCormick B. J.* — *Canad. J. Chem.*, 1969, vol. 47, p. 4283—4286.
1266. *McCormick B. J.* — *Inorg. and Nucl. Chem. Lett.*, 1967, vol. 3, p. 293—296.
1267. *McCormick B. J.* — *Inorg. Chem.*, 1968, vol. 7, p. 1965.
1268. *McCormick B. J., Bellot E. M.* — *Inorg. Chem.*, 1970, vol. 9, p. 1779.
1269. *McCormick B. J., Kaplan R. I.* — *Canad. J. Chem.*, 1970, vol. 48, p. 1876—1880.
1270. *McKay A. F., Hatton W. B.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, vol. 78, p. 1618.
1271. *McKinley W. P., Magaroy S. A.* — *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 1957, vol. 40, p. 264.
1272. *McMaster C. H.* — *Canad. J. Chem.*, 1965, vol. 43, p. 405.
1273. *McMaster C. H.* — *Anal. Chem.*, 1969, vol. 41, p. 1489.
1274. *Meijer J., Vermeer P., Brandsma L.* — *Rec. trav. chim.*, 1973, bd. 92, blz. 601—604.
1275. *Melian M., Pino F.* — *Inform. quin. anal.*, 1963, vol. 17, N 5, p. 119—126.
1276. *Merrithew P. B., Rasmussen P. G.* — *Inorg. Chem.*, 1972, vol. 11, p. 325.
1277. *Meyer J.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1967, Bd. 229, S. 409—413; 1965, Bd. 210, S. 84.
1278. *Meyer S., Koch O. G.* — *Mikrochim. acta*, 1958, N 6, S. 744—755; 1959, N 5, S. 720—724.
1279. *Michal J., Pavlíková E., Zýka J.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1958, Bd. 159, S. 321.
1280. *Michal J., Pavlíková E., Zýka J.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1958, Bd. 160, S. 277.
1281. *Michal J., Zýka J.* — *Chem. listy*, 1954, sv. 48, s. 915.
1282. *Michal J., Zýka J.* — *Chem. listy*, 1954, sv. 48, s. 1043.
1283. *Michal J., Zýka J.* — *Chem. listy*, 1957, sv. 51, s. 56.
1284. *Michal J., Zýka J.* — *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1955, vol. 20, p. 305.
1285. *Michal J., Zýka J.* — *Věstn. Ústřed. ústravu geol.*, 1955, sv. 30, s. 33.
1286. *Müller F. F., Gedd K., Malissa H.* — *Mikrochemie*, 1953, Bd. 40, N 4, S. 573.
1287. *Miller D.* — *Anal. Chem.*, 1958, vol. 30, p. 2067.
1288. *Miller D., Latimer R.* — *Canad. J. Chem.*, 1962, vol. 40, p. 246—255.
1289. *Milner O. I.* — In: *Analysis of Petroleum for Trace Elements*. Oxford etc.: Pergamon press, 1963. 128 p.
1290. *Milner G. W. C., Edwards J. W.* — *Anal. chim. acta*, 1958, vol. 18, p. 513.
1291. *Miloš P.* — *Chem. prům.*, 1965, sv. 15, s. 365.
1292. *Chem. anal. (PRL)*, 1961, vol. 6.
1293. *Mingot L. M., Guillermo M. L. J.* — *Bol. Inst. nac. invest. agron.*, 1966, vol. 26, N 55, p. 199—216.
1294. *Mirella D., Elisa F.* — *Bol. Lab. chim. Provinc.*, 1968, vol. 19, p. 1—12.
1295. *Mitchell P. C. H., Scarle R. D.* — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, N 23, p. 2552—2555.

1296. *Mitra S., Raston C. L., White A. H.* — Austral. J. Chem., 1976, vol. 29, p. 1899—1904.
1297. *Mladenović S. N., Filipović B.* — Гласник хем. друштва Белград, 1964, vol. 29, p. 45—49.
1298. *Mohammed Yusuff K. K., Madhusudanan P. M., Nair C. G. R.* — Curr. Sci. (India), 1975, vol. 44, N 7, p. 221—222.
1299. *Monk R. G.* — Anal. chim. acta, 1963, vol. 28, p. 217.
1300. *Moore F. W., Larson M. L.* — Inorg. Chem., 1967, vol. 6, p. 998—1003.
1301. *Morie G. P., Morrisett P. E.* — Beitr. Tabakforsch., 1974, Bd. 7, S. 302—304.
1302. *Morrison G. D., Shepherd T.* — Trans. Inst. Rubber. Ind., 1946, vol. 22, p. 189.
1303. *Morshes B., Tölg G.* — Ztschr. anal. Chem., 1970, Bd. 250, S. 81.
1304. *Moskaliuk K., Marjanović V.* — Ztschr. anal. Chem., 1975, Bd. 273, S. 101—102.
1305. *Mulder E.* — J. prakt. Chem., 1868, Bd. 103, S. 178; J. Liebig's Ann. Chem., 1973, vol. 168, p. 228.
1306. *Musil A., Haas W.* — Mikrochim. acta, 1958, N 6, S. 756.
1307. *Musil A., Haas W.* — Mikrochim. acta, 1959, N 3, S. 481.
1308. *Musil A., Irgolic K.* — Ztschr. anal. Chem., 1965, Bd. 208, S. 352—359.
1309. *Musil A., Pilz A.* — Ztschr. anal. Chem., 1954, Bd. 141, S. 19.
1310. *Musil A., Wawschinek O., Leitner J.* — Mikrochim. acta, 1963, N 2, S. 355—359.
1311. *Mychova A., Joke V.* — Chem. zvěst., 1968, sv. 22, s. 62.
1312. *Nabrzycki M.* — Anal. Chem., 1975, vol. 47, p. 552—553.
1313. *Nagy M.* — Dtsch. Lebensmittel Rdsch., 1974, Bd. 70, S. 173—175.
1314. *Nair P. G., Ioshua C. P.* — Tetrahedron Lett., 1972, N 47, p. 4785—4786.
1315. *Nair C. G. R., Joseph T.* — Chemist-Analyst, 1965, vol. 54, p. 111.
1316. *Nair C. G. R., Mohammed Yusuff K. K.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1975, vol. 11, p. 753—756.
1317. *Nair C. G. R., Rao V. R., Murthy A. R. V.* — Mikrochim. acta, 1961, N 5, S. 741—748.
1318. *Nakamoto K., Fujita I., Condrate R. A., Narimoto Y.* — J. Chem. Phys., 1963, vol. 39, p. 423—427.
1319. *Nakamura T.* — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1973, vol. 22, p. 691.
1320. *Nangniot P.* — Bull. Inst. Agron. Stns. Rech. Gembloux, 1960, vol. 28, p. 365.
1321. *Näsänen R., Tamminen V.* — Suomen kem., 1950, n. 23B, s. 28—33.
1322. *Nebbia L., Bellotti V.* — Chim. e ind. (Ital.), 1964, vol. 46, p. 956.
1323. *Newman P. W. G., Raston C. L., White A. H.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, N 7, p. 1332.
1324. *Newman P. W. G., White A. H.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, N 6, p. 1640.
1325. *Newton W. E., Bravard D. C., McDonald J. W.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1975, vol. 11, p. 553—557.
1326. *Newton W. E., Corbin J. L., Brovard D. C. et al.* — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, p. 1100.
1327. *Nielsch W.* — Ztschr. anal. Chem., 1957, Bd. 155, S. 401.
1328. *Nieuwpoort A., Claessen H. M., Linden J. G. M. van der.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1975, vol. 11, p. 869—871.
1329. *Nikolov G.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1971, vol. 7, p. 1213—1217.
1330. *Nikolov G., Jordanov N., Daskalova K.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1970, vol. 6, p. 723—725.
1331. *Nikolov G., Jordanov N., Havezov I.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol. 33, p. 1055—1058.
1332. *Nikolov G., Jordanov N., Havezov I.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol. 33, p. 1059—1065.
1333. *Nikolov G., Tyutyulkov N.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1972, vol. 7, p. 1209—1212.
1334. *Nilson L., Hesse R.* — Acta chem. scand., 1969, bd 23, s. 1951—1965.
1335. *Nix G., Goodwin T.* — Atom. Absorp. Newslett., 1970, vol. 9, N 6, p. 119—120.
1336. *Noll C. A., Betz L. O.* — Anal. Chem., 1952, vol. 24, p. 1894.
1337. *Nomura T., Nakagawa G.* — Anal. Lett., 1975, vol. 8, p. 873—878.
1338. *Novova D., Tuzsuzova A.* — Mikrochim. acta, 1964, N 5, S. 784—789.
1339. *Noordik J. H.* — Cryst. Struct. Communs, 1973, vol. 2, p. 81—84.
1340. *O'Connor Ch., Gilbert J. D., Wilkinson G.* — J. Chem. Soc. A, 1969, N 1, p. 84—87.
1341. *Ogata N., Shimizu K.* — Bull. Soc. Salt. Sci. Jap., 1964, vol. 18, p. 69—73.

1342. Chem. anal. (PRL), 1965, vol. 10.  
 1343. Zesz. nauk PSI. Chem., 1963.  
 1344. Zesz. nauk PSI. Chem., 1973.  
 1345. Zesz. nauk PSI. Chem., 1964.  
 1346. *Ohta K., Suzuki M.* — *Talanta*, 1975, vol. 22, p. 465—469.  
 1347. *Ojima I., Onishi T., Iwamoto T.* et al. — *Inorg. and Nucl. Chem. Lett.*, 1970, vol. 6, p. 65—69.  
 1348. *Okusu H., Ueda Y., Ota K.* et al. — *Bunseki Kagaku = Jap. Anal.*, 1973, vol. 22, N 1, p. 84—91.  
 1349. *Onuska F. J.* — *Anal. Lett.*, 1974, vol. 7, N 5, p. 324—334.  
 1350. *Onuska F. J.* — *Anal. Chem.*, 1973, vol. 45, p. 967.  
 1351. *Onuska F. J., Boos W. R.* — *J. Chromatogr.*, 1974, vol. 99, p. 291—292.  
 1352. *Orren H. J.* — *J. S. Afr. Chem. Inst.*, 1971, vol. 24, p. 96—102.  
 1353. *Osaki S., Osaki T., Shibata S., Takashima Y.* — *Bunseki Kagaku = Jap. Anal.*, 1976, vol. 25, p. 358—362.  
 1354. *Ovenston T. C., jun., Parker C. A.* — *Anal. chim. acta*, 1950, vol. 4, p. 135.  
 1355. *Owa T., Hiuro K., Tanaka T.* — *Bunseki Kagaku = Jap. Anal.*, 1972, vol. 21, p. 878.  
 1356. *Ozias Y., Reynard L.* — *Theor. chim. acta*, 1971, Bd. 20, S. 51—56.  
 1357. *Palazzoto M. C., Dujfy D. J., Edgard B. L.* et al. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, vol. 95, p. 4537—4545.  
 1358. *Pantaleo D. C., Johnson R. C.* — *Inorg. Chem.*, 1970, vol. 9, p. 1248.  
 1359. *Papp-Molnár E., Vásárhelyi-Nagy H., Burger K.* — *Acta chim. Acad. sci. hung.*, 1970, k. 64, old. 317—322.  
 1360. *Papp-Molnár E., Vásárhelyi-Nagy H., Burger K.* — *Magy. kém. folyóirat*, 1970, k. 76, N 3, old. 135.  
 1361. *Parker C. A., Berriman J. M.* — *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1952, vol. 28, p. 279.  
 1362. *Parry E. P., Yakubik M. G.* — *Anal. Chem.*, 1954, vol. 26, p. 1294.  
 1363. Chem. Anal. (PRL), 1963, vol. 8.  
 1364. Chem. Anal. (PRL), 1964, vol. 9.  
 1365. Chem. Anal. (PRL), 1968, vol. 13.  
 1366. *Pasek E. A., Straub D. K.* — *Inorg. Chem.*, 1972, vol. 11, p. 259.  
 1367. *Patrovsky V.* — *Chem. listy*, 1954, sv. 48, N 7, s. 1047—1050.  
 1368. *Patterson J. D.* — *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 1950, vol. 33, p. 788.  
 1369. *Paul R. Ch., Chauman K., Parkash R.* — *Talanta*, 1974, vol. 21, p. 663—667.  
 1370. *Payne S. T.* — *Analyst*, 1952, vol. 77, p. 278.  
 1371. *Pease H. L.* — *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 1957, vol. 40, p. 1113.  
 1372. *Pegg D. T., Doddrell D. M.* — *Austral. J. Chem.*, 1976, vol. 29, p. 1869.  
 1373. *Pepin D., Gardes A., Petit J.* — *Analysis*, 1973, vol. 2, N 8, p. 549—555.  
 1374. *Petrascu S.* — *Rev. chim. (RSR)*, 1961, vol. 17, p. 687—690.  
 1375. *Pettersson R., Vänngård T.* — *Ark. kemi*, 1961, bd 17, s. 249.  
 1376. *Peyronel G.* — *Ztschr. Kristallogr.*, 1940, Bd. 103, S. 139.  
 1377. *Peyronel G.* — *Gazz. chim. ital.*, 1943, vol. 73, p. 89.  
 1378. *Peyronel G., Pignedoli A.* — *Asta crystallogr.*, 1967, vol. 23, p. 398.  
 1379. *Peyronel G., Pignedoli A.* — *Ric. sci.*, 1959, vol. 29, p. 1505—1509.  
 1380. *Pignedoli A., Peyronel G.* — *Gazz. chim. ital.*, 1962, vol. 92, p. 754; *Atti Soc. natur. e mat. Modena*, 1961, vol. 92, p. 161—170.  
 1381. *Pignolet L. H., Holm R. H.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, p. 1791.  
 1382. *Pijck J., Hoste J.* — *Anal. chim. acta*, 1962, vol. 26, p. 501.  
 1383. *Pinkas M.* — *Bull. Soc. pharm. Lille*, 1960, N 3, p. 93—97.  
 1384. *Piper T. S., Wilkinson G.* — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1956, vol. 3, p. 104.  
 1385. *Pohl F. A.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1953, Bd. 139, S. 241.  
 1386. *Pohl F. A.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1954, Bd. 141, S. 81.  
 1387. *Pohl F. A.* — *Ztschr. anal. Chem.*, 1954, Bd. 142, S. 19.  
 1388. *Pohl F. A.* — *Anal. chim. acta*, 1955, vol. 12, p. 54—63.  
 1389. *Pohl F. A.* — *Mikrochim. acta*, 1963, N 5/6, p. 855—863.  
 1390. *Pollard W. B.* — *Analyst*, 1942, vol. 67, p. 184.  
 1391. *Pollard W. B.* — *Trans. Inst. Mining and Met.*, 1938, vol. 47, p. 331; 1939, vol. 48, p. 65.  
 1392. *Powers J. W., Martin R. L., Piehl F. J., Griijin J. M.* — *Anal. Chem.*, 1959, vol. 31, p. 1589.  
 1393. *Prabhakaran C. P., Patel C. C.* — *Ind. J. Chem.*, 1969, vol. 7, p. 1257—1260.

1394. Prasad S., Sharma P. D. — J. Proc. Inst. Chem. (India), 1958, vol. 30, p. 259.
1395. Preti C., Tosi L. — Ztschr. anorg. und allg. Chem., 1976, Bd. 419, N 2, S. 185—188.
1396. Přibil R. — Chem. listy, 1953, sv. 47, s. 1173.
1397. Přibil R. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1953, vol. 16, p. 542.
1398. Přibil R., Jeník J., Kobrová M. — Chem. listy, 1952, sv. 46, s. 603; Collect. Czech. Chem. Commun., 1954, vol. 19, p. 470.
1399. Přibil R., Kobrová M., Jeník J. — Chem. listy, 1953, sv. 47, s. 842.
1400. Přibil R., Kobrová M., Jeník J. — Collect. Czech. Chem. Commun., 1954, vol. 19, p. 612.
1401. Přibil R., Vesely V. — Talanta, 1972, vol. 19, p. 1647.
1402. Prickett C. S., Johnston C. D. — Biochim. et biophys. acta, 1953, vol. 12, p. 542.
1403. Priitzkow H., Jennische P. — Acta chem. scand. A, 1975, bd 29, s. 60—70.
1404. Prodinge W. — Mikrochim. acta, 1960, N 5/6, S. 766.
1405. Prodinge W. — Mikrochim. acta, 1962, N 1/2, S. 179.
1406. Provazník I., Knížek M. — Chem. listy, 1961, sv. 55, s. 79.
1407. Pyle J. T., Jacobs W. D. — Anal. Chem., 1964, vol. 36, p. 1796—1799.
1408. Que L., Pignolet L. H. — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, N 2, p. 351—356.
1409. Ragab M. T. H. — Anal. Lett., 1976, vol. 9, N 4, p. 295—302.
1410. Rai J., Kukreja V. P. — J. Chromatogr., 1970, N 10, p. 499.
1411. Rajčić D., Djordjevič S. — Bull. sci. Consc. Acad. sci. et arts RSEY, A, 1967, vol. 12, p. 65.
1412. Randle T. H., Cardwell T. J., Magee R. J. — Austral. J. Chem., 1976, vol. 29, p. 85.
1413. Rao A. L. J. — Ztschr. anal. Chem., 1974, Bd. 270, S. 31.
1414. Rao V. R. S., Murthy A. R. V. — Talanta, 1960, vol. 4, p. 206—208.
1415. Rao A. L. J., Singh Surider. — Ztschr. anal. Chem., 1973, Bd. 267, S. 46.
1416. Rao A. L. J., Shekhar C. — Ind. J. Chem., 1976, vol. 14A, p. 636.
1417. Raston C. L., White A. H. — Austral. J. Chem., 1976, vol. 29, p. 523—529; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, p. 1790.
1418. Rathke B. — Berichte, 1878, Bd. 11, S. 958.
1419. Rausch A., Salamon A. — Talanta, 1968, vol. 15, p. 975—977.
1420. Ravnik V., Dermelj M., Kosta L. — J. Radioanal. Chem., 1974, vol. 20, p. 433—453.
1421. Reddy J. V. R., Boparai K. S. — Ind. J. Chem., 1976, vol. 14A, p. 721.
1422. Reedy T. R., Srinivasan R. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 1404.
1423. Regenass W., Fallab S., Erlenmeyer H. — Helv. chim. acta, 1955, vol. 38, p. 1448—1452.
1424. Reichert J. K. — Vom Wasser, 1973, Bd. 40, S. 133—149.
1425. Rens J. G. M. von, Wieggers M. P. A., Boer E. de. — Chem. Phys. Lett., 1974, N 1, p. 104—108.
1426. Ricard L., Estienne J., Weiss R. — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, N 9, p. 2182—2186.
1427. Richard R., Johnson C. E., Hill H. A. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 5231—5238.
1428. Richards J. L., Tarbell D. S., Hoffmeister E. H. — Tetrahedron, 1968, vol. 24, p. 6485—6493.
1429. Riedel K. — Ztschr. anal. Chem., 1957, Bd. 159, S. 25—29.
1430. Riha V., Kotrlý S., Vesely I. — Mikrochim. acta, 1966, N 1/2, S. 342—348.
1431. Rocks L., Malissa H. — Anal. chim. acta, 1964, vol. 30, p. 105—106.
1432. Rodd E. H. — In: Chemistry of Carbon Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1952, p. 922.
1433. Rohrer K. L. — Anal. Chem., 1955, vol. 27, p. 1200.
1434. Rooney R. C. — Analyst, 1958, vol. 83, p. 546.
1435. Rooney R. C. — Anal. chim. acta, 1958, vol. 19, p. 428—431.
1436. Rosen A. A. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 2994.
1437. Rosenthal J., Carlsen R. L., Stanley E. L. — J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 1953, vol. 36, p. 1170.
1438. Roth H. — Angew. Chem., 1961, Bd. 73, S. 167.
1439. Roth H., Beck W. — Mikrochim. acta, 1957, N 6, S. 844—848.
1440. Rotstein R., Binovic R. — Rec. trav. chim., 1954, bd. 73, blz. 561.
1441. Rowbottom J. F., Wilkinson G. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, N 7, p. 826—830.
1442. Rowbottom J. F., Wilkinson G. — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1973, vol. 9, p. 675.
1443. Rozaci O. — Plast. und Kautsch., 1959, Bd. 6, S. 386.

1444. Chem. anal. (PRL), 1975, vol. 20.  
 1445. *Russel Wm. F.* Pat. 2347128 (US). 18.04.1944; Chem. Abstr., 1944, vol. 38, p. 6301  
 1446. *Rüssel H.* — Ztschr. anal. Chem., 1962, Bd. 189, S. 256—261.  
 1447. *Russeva E., Budevskiy O.* — Talanta, 1973, vol. 20, p. 1329.  
 1448. *Ružička J., Stary J.* — Talanta, 1967, vol. 14, p. 909—920.  
 1449. *Sag G.* — Bull. Soc. chim. France. Mém., 1949, vol. 16, N 5, p. 30.  
 1450. *Sahasrabudhey R. H., Radhakrishnan K. L.* — J. Ind. Chem. Soc., 1954, vol. 31, p. 853—860.  
 1451. *Saito K., Ikeda S., Saito M.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1960, vol. 33, p. 884.  
 1452. *Sakurai H.* — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1975, vol. 24, p. 52—55.  
 1453. *Saleh R. Y., Straub D. K.* — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, p. 3017—3019.  
 1454. *Salvensen B., Domange L.* — Ann. pharm. franç., 1955, vol. 13, N 7/8, p. 499—502.  
 1455. Chem. anal. (PRL), 1974, vol. 19.  
 1456. *Sarma D. L. N., Ramana Rao D. V.* — Curr. Sci., 1974, vol. 43, p. 576.  
 1457. *Sartori G., Calzolari C.* — Ann. triestini cura univ. Trieste, Sez., 1951, vol. 20, N 2, p. 107—110.  
 1458. *Sastri V. S., Aspila K. J.* — Canad. J. Chem., 1969, vol. 47, p. 2320.  
 1459. *Sato T.* — Nippon Kagaku Zasshi = J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1964, vol. 85, p. 215—219.  
 1460. *Saville B.* — J. Chem. Soc., 1959, N 9/10, p. 2749—2752.  
 1461. *Sayama U.* — Suliur. Acid and Ind. (Jap.), 1969, vol. 22, p. 207.  
 1462. *Scacciati G.* — Chim. e ind. (Ital.), 1935, vol. 17, p. 592.  
 1463. *Sceney C. G., Magee R. J.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1973, vol. 9, p. 595—597.  
 1464. *Sceney C. G., Magee R. J.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1974, vol. 10, p. 323—330.  
 1465. *Sceney C. G., Smith J. F., Hill G. O., Magee R. J.* — J. Therm. Anal., 1976, vol. 9, p. 415.  
 1466. *Schäfer W.* — Kautsch. und Gummi. Kunstst., 1948, Bd. 1, S. 149.  
 1467. *Scharje R. R., Sastri V. S., Chakrabarti C. L.* — Anal. Chem., 1973, vol. 45, p. 413.  
 1468. *Scheele W., Gensch C.* — Kautsch. und Gummi. Kunstst., 1953, Bd. 6, S. 147; 1955, Bd. 8, S. 55.  
 1469. *Scheele W., Gensch C.* — Kautsch. und Gummi. Kunstst., 1954, Bd. 7, S. 122.  
 1470. *Schneider H., Neeb R.* — Ztschr. anal. Chem., 1978, Bd. 292, S. 203—206.  
 1471. *Schneider H., Neeb R.* — Ztschr. anal. Chem., 1978, Bd. 293, S. 11—15.  
 1472. *Schöffmann E., Malissa H.* — Arch. Eisenhüttenw., 1957, Bd. 28, N 10, S. 623.  
 1473. *Schöffmann E., Malissa H.* — Mikrochim. acta, 1961, N 2, S. 319.  
 1474. *Schuijl R. J., Bos H. J., Brandsma L.* — Rev. trav. chim., 1969, bd. 88, blz. 597—608, 513—518.  
 1475. *Schupman J., Ballschmiter K.* — Ztschr. anal. Chem., 1972, Bd. 262, S. 183.  
 1476. *Schwedt G., Rüssel H. A.* — Ztschr. anal. Chem., 1973, Bd. 264, S. 301.  
 1477. *Schweindiman D. P., Link J. J.* — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 4439.  
 1478. *Sch. Zeitzer G. K., Norton A. D.* — Anal. chim. acta, 1964, vol. 30, p. 119—125.  
 1479. *Sebesta F., Starý J.* — Coll. Czech. Chem. Commun., 1968, vol. 33, p. 3895—3898.  
 1480. *Sedivec V., Flek J.* — Chem. listy, 1958, sv. 52, s. 545.  
 1481. *Sedivec V., Flek J.* — Coll. Czech. Chem. Commun., 1959, vol. 24, p. 3643.  
 1482. *Sedivec V., Flek J.* — Coll. Czech. Chem. Commun., 1964, vol. 29, p. 1310.  
 1483. *Sedivec V., Vašak V.* — Chem. listy, 1951, sv. 45, s. 435.  
 1484. *Sedivec V., Vašak V.* — Chem. listy, 1952, sv. 46, s. 607.  
 1485. *Sedivec V., Vašak V.* — Coll. Czech. Chem. Commun., 1950, vol. 15, p. 52.  
 1486. *Selbin J., Vigee G.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol. 31, p. 3187.  
 1487. *Sen B. N.* — Anal. chim. acta, 1961, vol. 24, p. 386—387.  
 1488. *Sen Gupta J. G., Beamish F. E.* — Anal. Chem., 1962, vol. 34, p. 1761—1764.  
 1489. *Senj H. J.* — J. Chromatogr., 1966, vol. 21, p. 363; Mikrochim. acta, 1968, N 5, S. 854.  
 1490. *Sensmeier M., Wagner W., Christian G.* — Ztschr. anal. Chem., 1975, Bd. 277, S. 19—24.  
 1491. *Serjass E. J., Levine W. S.* — Chemist-Analyst, 1947, vol. 36, p. 55.  
 1492. *Shankaranarayana M. L.* — Acta chem. scand., 1970, bd 24, s. 2065—2074.  
 1493. *Shankaranarayana M. L., Patel C. C.* — Acta chem. scand., 1965, bd 19, s. 1113.  
 1494. *Shankaranarayana M. L., Patel C. C.* — Anal. Chem., 1961, vol. 33, p. 1398—1400.



1495. *Shankaranarayana M. L., Patel C. C.* — Spectrochim. acta, 1965, vol. 21, p. 95.
1496. *Shankaranarayana M. L., Patel C. C.* — Ztschr. anal. Chem., 1961, Bd. 179, S. 263—251.
1497. *Sheldrick G. M., Sheldrick W. S., Dalton R. F., Jones K.* — J. Chem. Soc. A, 1970, N 3, p. 493—497.
1498. *Shigematsu T.* — Anal. Instrum., 1973, vol. 11, N 8, p. 530—535.
1499. *Shigematsu T., Matsui M., Fijino O.* et al. — Anal. chim. acta, 1975, vol. 76, p. 329—333.
1500. *Shigematsu T., Matsui H., Fijino O.* — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1973, vol. 22, p. 1162.
1501. *Shirashi N., Hasegawa T., Tisayuki T.* et al. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1972, vol. 21, p. 705.
1502. *Siddall T. H., Stewart W. E.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol. 32, p. 1147.
1503. *Signorell G.* — Ann. chim. (Ital.), 1961, vol. 51, p. 952—958.
1504. *Simonsen S. H., J. Wah Ho.* — Acta crystallogr., 1953, vol. 6, p. 430.
1505. *Simopolos A., Petridis D., Kostikas A., Wickman H. H.* — Chem. Phys., 1973, vol. 2, p. 452.
1506. *Singh K. P., Nair G. V.* — Ind. J. Chem., 1965, vol. 3, p. 402—407.
1507. *Singhal S. P.* — Mikrochem. J., 1973, vol. 18, p. 178.
1508. *Slavin W.* — Atom. Absorp. Newslett., 1964, vol. 3, p. 141.
1509. *Smith J. N., Wrown T. M.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1970, vol. 6, p. 441.
1510. *Smith G. B. L., Gross F. P., Brandes G. H., Browne A. W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1934, vol. 56, p. 1116.
1511. *Smith D. M., Hayes J. R.* — Anal. Chem., 1959, vol. 31, p. 898.
1512. *Smith G. B. L., Wilcoxon F., Browne A. W.* — J. Amer. Chem. Soc., 1923, vol. 45, p. 2604.
1513. *Smith G. B. L., Wilcoxon F.* — In: Inorganic Syntheses. N. Y.; L.: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1939, vol. 1, p. 81—82.
1514. *Sommer F.* — Berichte, 1915, Bd. 48, S. 1833—1841.
1515. *Soni K. P., Trivedi A. M.* — J. Ind. Chem. Soc., 1960, vol. 37, p. 349—352.
1516. *Soni K. P., Trivedi A. M.* — J. Ind. Chem. Soc., 1961, vol. 38, p. 65.
1517. *Soni K. P., Trivedi A. M.* — J. Ind. Chem. Soc., 1966, vol. 43, p. 85.
1518. *Specker H., Hartkamp H., Kuchter M.* — Ztschr. anal. Chem., 1954, Bd. 143, S. 425.
1519. *Spivack B., Dori Z., Steifel E. I.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1975, vol. 11, p. 501—503.
1520. *Stahel R.* — J. Liebig's Ann. Chem., 1890, vol. 258, p. 249.
1521. *Staroscik R., Siaglo H.* — Chem. Anal. (PRL), 1965, vol. 10, S. 265—270.
1522. *Starý J.* — Talanta, 1969, vol. 16, p. 359—364.
1523. *Starý J., Kratzer K.* — Anal. chim. acta, 1968, vol. 40, p. 93—100.
1524. *Starý J., Kratzer K.* — Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1972, vol. 2, p. 79.
1525. *Starý J., Kratzer K., Zeman A.* — J. Radioanal. Chem., 1970, vol. 5, p. 71—77.
1526. *Starý J., Prášilová J.* — Radiochem. and Radioanal. Lett., 1974, vol. 18, p. 99—105.
1527. *Starý J., Ružicka J.* — Talanta, 1961, vol. 8, p. 296.
1528. *Starý J., Ružicka J.* — Talanta, 1968, vol. 15, p. 505—508.
1529. *Steinke I.* — Ztschr. anal. Chem., 1968, Bd. 240, S. 184—186.
1530. *Stetter A., Exler H.* — Naturwissenschaften, 1955, Bd. 42, S. 45.
1531. *Steuer E., Dunkel H.* — Aluminium, 1955, vol. 31, p. 205.
1532. *Stevenson A.* — J. Sci. Food. and Agr., 1964, vol. 15, p. 509.
1533. *Stewart J. A., Bartlett J. C.* — Anal. Chem., 1958, vol. 30, p. 404.
1534. *Still E.* — Suomen kem., 1964, n. 73, s. 90.
1535. *Stoklosa H. J., Wasson J. R.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1974, vol. 10, p. 377.
1536. *Stone J., Ettinger R., Gantz C.* — Anal. Chem., 1953, vol. 25, p. 893.
1537. *Strafford N., Wyatt P. F., Kershaw F. G.* — Analyst, 1945, vol. 70, p. 232.
1538. *Strafford N., Wyatt P. F.* — Analyst, 1953, vol. 78, p. 624.
1539. *Stricks W., Chakravarti S. K.* — Anal. Chem., 1961, vol. 33, p. 194.
1540. *Stricks W., Chakravarti S. K.* — Anal. Chem., 1962, vol. 34, p. 508—513.
1541. *Sudo E.* — Nippon Kagaku Zasshi — J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1952, vol. 73, p. 626—628; Sci. Repts. Res. Inst. Tôhoku Univ. A, 1954, vol. 6, N 2, p. 137—141.
1542. *Sudo E.* — Nippon Kagaku Zasshi — J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1952, vol. 73, p. 693—695; Sci. Repts. Res. Inst. Tôhoku Univ. A, 1954, vol. 6, N 2, p. 142—146.

1543. *Sudo E.* — Nippon Kagaku Zasshi = J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1952, vol. 73, p. 753—755.
1544. *Sudo E.* — Buseki Kagaku = Jap. Anal., 1956, N 5, p. 613; Nippon Kagaku Zasshi = J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1956, vol. 77, p. 1451; Sci. Repts. Res. Inst. Tōhoku Univ. A, 1956, vol. 8, N 5, p. 380.
1545. *Sugawara M., Kambar T.* — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1978, vol. 27, p. 5859; 1974, vol. 23, p. 1161—1165.
1546. *Susi H., Rector H.* — Anal. Chem., 1958, vol. 30, p. 1933.
1547. *Sycz J.* — Zesz. nauk PSL Chem., 1966, N 153, p. 93—95.
1548. Anal. chim. acta, 1975, vol. 77.
1549. Chem. anal. (PRL), 1975, vol. 20.
1550. Chem. Anal. (PRL), 1975, vol. 20.
1551. *Takami F., Ikawa K., Tokuyama K.* et al. — Chem. Pharm. Bull., 1974, vol. 22, p. 275—279.
1552. *Takami F., Tokuyama K., Wakahara S.* et al. — Chem. Pharm. Bull., 1974, vol. 22, p. 267—274.
1553. *Takami F., Takuyama K., Wakahara S., Maeda T.* — Chem. Pharm. Bull., 1973, vol. 21, p. 329—334.
1554. *Takami F., Takuyama K., Wakahara S., Maeda T.* — Chem. Pharm. Bull., 1973, vol. 21, p. 594—599.
1555. *Takami F., Tokuyama K., Wakahara S., Maeda T.* — Chem. Pharm. Bull., 1973, vol. 21, p. 1311—1317.
1556. *Takami F., Wakahara S., Maeda T.* — Tetrahedron Lett., 1971, vol. 28, p. 2645—2648.
1557. *Takami F., Wakahara S., Maeda T.* — Chem. Lett., 1972, p. 159—162.
1558. *Takemoto T., Daigo K., Tanaka M.* — J. Pharm. Chem. Jap., 1961, vol. 33, p. 1—16.
1559. *Takeuchi T., Suzuki M., Ito H., Nishimura T.* — Nippon Kagaku Zasshi = J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1962, vol. 65, p. 1339.
1560. *Tamminen V., Hjelt E.* — Suomen kem., 1950, n. 23B, s. 39—44.
1561. *Tanaka K.* — Nagoya Kogyo Giyutsu Shikensho Hokoku, 1959, vol. 8, p. 799—803; Chem. Abstr., 1960, vol. 54, p. 4114a.
1562. *Tanaka Y., Odo I.* — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1975, vol. 24, p. 174.
1563. *Tanaka Y., Odo I., Kariy K.* — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1977, vol. 26, p. 60—63.
1564. *Tanaka Y., Yamamoto S.* — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1960, vol. 9, p. 6—8.
1565. *Tandon S. N., Srivastava P. K., Joshi S. R.* — Ztschr. anal. Chem., 1971, Bd. 253, S. 36.
1566. *Tavlaridis A., Neeb R.* — Ztschr. anal. Chem., 1978, Bd. 293, S. 211—219; 1976, Bd. 282, S. 17—19.
1567. *Tavlaridis A., Neeb R.* — Naturwissenschaften, 1976, Bd. 63, N 3, S. 146—147.
1568. *Tartoolen J. F. W., Detmar D. A., Buizze C.* — Ztschr. anal. Chem., 1959, Bd. 167, S. 401.
1569. *Thompson L. C. A., Moyer R.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol. 27, p. 2225—2230.
1570. *Thompson J. H., Peters B. W.* — Analyst, 1959, vol. 84, p. 180.
1571. *Thorn G. D., Ludwig R. A.* The dithiocarbamates and related compounds. Amsterdam; New York: Elsevier publ. Co., 1962. 298 p.
1572. *Thorn G. D., Ludwig R. A.* — Canad. J. Chem., 1954, vol. 32, p. 872.
1573. *Thorn G. D., Ludwig R. A.* — Rec. trav. chim., 1960, bd. 79, blz. 160.
1574. *T'ien Ping-Shin, Wang K'uei.* — Scientia Sinica, 1957, vol. 5, N 4, p. 657—661; Acta chim. Sinica, 1956, vol. 22, N 5, p. 367—370.
1575. *Tisley D. G., Walton R. A., Wills D. L.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1971, vol. 7, p. 523—526.
1576. *Tölg G.* — Ztschr. anal. Chem., 1962, Bd. 190, S. 161—185.
1577. *Tompsett S. L.* — Analyst, 1938, vol. 63, p. 250.
1578. *Tompsett S. L.* — Analyst, 1956, vol. 81, p. 330.
1579. *Tossidis I., Singolliton-Kourakou A., Manoussakis G.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1976, vol. 12, p. 357.
1580. *Traub A., Boltz D. F.* — Mikrochim. acta, 1969, N 4, S. 749—752.
1581. *Trautner A.* — Metalloberfläche, 1967, Bd. 21, N 11, S. 339—341.
1582. *Tsipis C. A., Manoussakis G. E.* — Inorg. chim. acta, 1976, vol. 18, N 1, p. 35—45.

1583. *Turner N. J., Cordon M. E.* — Photopathology, 1963, vol. 53, p. 1388.
1584. *Uhlen A., Akerström S.* — Acta chem. scand., 1971, bd 25, s. 393—410.
1585. *Vadasdi K., Buxbaum P., Salamon A.* — Anal. Chem., 1971, vol. 43, p. 318.
1586. *Valente S. M., jun., Vilao N. G. E.* — Rev. port. guim., 1966, vol. 8, N 4, p. 214—216.
1587. *Vendebeek R. R., Joris S. J., Aspila K. I., Chakrabarti Ch. L.* — Canad. J. Chem., 1970, vol. 48, p. 2204—2209.
1588. *Vänngard T., Akerström S.* — Nature, 1959, vol. 184, p. 183.
1589. *Vargu F. J., Kolosziej B. I., Ohio J.* — Science, 1974, vol. 74, N 5, p. 325—329.
1590. *Vašák V., Machálek V.* — Chem. listy, 1953, sv. 47, s. 850.
1591. *Vašák V., Sedivec V.* — Chem. listy, 1951, sv. 45, s. 437.
1592. *Vašák V., Sedivec V.* — Chem. listy, 1952, sv. 46, s. 341; Coll. Czech. Chem. Commun., 1953, vol. 18, p. 64.
1593. *Večeřa Z., Bieber B.* — Giessereintechnik, 1957, Bd. 3, S. 61.
1594. *Večeřa Z., Bieber B.* — Hutn. listy, 1965, sv. 20, s. 888.
1595. *Venkappayya D., Brown D. H.* — Ind. J. Chem., 1974, vol. 12, N 8, p. 838—839.
1596. *Krishna K., Bose S., Bose V.* — J. Ind. Chem. Soc., 1974, vol. 51, N 11, p. 927—928.
1597. *Verma B. Ch., Kumar S.* — Falanta, 1974, vol. 21, p. 612—616.
1598. *Verma B. Ch., Kumar S.* — Mikrochim. acta, 1976, N 2/3, S. 209—215.
1599. *Verma B. Ch., Kumar S.* — J. Ind. Chem. Soc., 1975, vol. 52, N 6, p. 528—530.
1600. *Vértes K., Burger K., Tarnóczy T. et al.* — Acta chim. Acad. sci. hung., 1969, n. 59, N 1, old. 15—18.
1601. *Vešely M., Sulček Z.* — Cnem. listy, 1958, sv. 52, s. 2010.
1602. *Viles F. J.* — J. Ind. Hyg. Toxicol., 1940, vol. 22, p. 188.
1603. *Villa J. F., Hatfield W. E.* — Inorg. Chem., 1971, vol. 10, p. 2038—2041.
1604. *Villa J. F., Hatfield W. E.* — Inorg. chim. acta. Revs, 1971, vol. 5, N 1, p. 145—149.
1605. *Vivoli G., Manicardi G.* — Riv. ital. ig., 1971, vol. 31, N 3, p. 183—193.
1606. *Wahlberg A.* — Acta chem. acad., 1976, bd A30, s. 433.
1607. *Weiss D.* — Ztschr. anal. Chem., 1964, Bd. 204, S. 102.
1608. *Welcher F. J.* Organic analytical reagents. N. Y.: Van Nostrand, 1948, vol. 4, p. 77—195.
1609. *Werj S. van der, Engberts J. B. F. N.* — Rec. trav. chim., 1970, bd. 89, blz. 423—441.
1610. *West Ph. W., Mukherji A. K.* — Anal. Chem., 1959, vol. 31, p. 947.
1611. *White A. H., Kokot E., Roper R. et al.* — Austral. J. Chem., 1964, vol. 17, p. 294.
1612. *Wickbold R.* — Ztschr. anal. Chem., 1956, Bd. 152, S. 259.
1613. *Wickbold R.* — Ztschr. anal. Chem., 1956, Bd. 152, S. 262.
1614. *Wickbold R.* — Ztschr. anal. Chem., 1956, Bd. 152, S. 266; Bd. 153, S. 24.
1615. *Wickbold R.* — Ztschr. anal. Chem., 1956, Bd. 153, S. 21; Bd. 152, S. 342, 338.
1616. *Wickman H. H., Merritt F. R.* — Chem. Phys. Lett., 1967, vol. 1, p. 117.
1617. *Wickman H. H., Trozzolo A. M.* — Phys. Rev. Lett., 1965, vol. 15, p. 156; 1966, vol. 16, p. 162; Inorg. Chem., 1968, vol. 7, p. 63; Phys. Rev., 1967, vol. 155, p. 563.
1618. *Willemse J., Cras J. A., Wijnhoven I. G., Beurskens P. T.* — Rec. trav. chim., 1973, bd. 92, blz. 1199; 1972, bd. 91, blz. 1309.
1619. *Willemse J., Cras J. A., Steggerda J. J., Keizzers C. P.* — Struct. and Bond., 1976, vol. 28, p. 83—126.
1620. *Willemse J., Piypers F. W., Backus J. J.* — Rec. trav. chim., 1975, bd. 94, blz. 185—190.
1621. *Willemse J., Rouwette P. H. F. M., Cras J. A.* — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1972, vol. 8, p. 389—391.
1622. *Willemse J., Steggerda J. J.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1969, N 19, p. 1123—1124.
1623. *Willis J. B.* — Anal. Chem., 1962, vol. 34, p. 614.
1624. *Willmott P. L., Raymond F. J.* — Analyst, 1950, vol. 75, p. 24.
1625. *Wilson N. K.* — J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 1067.
1626. *Woelfel W. C.* — Anal. Chem., 1948, vol. 20, p. 722.
1627. *Wood D. F., Clark R. T.* — Analyst, 1958, vol. 83, p. 509.
1628. *Wood D. F., Nicholls H. A.* — Analyst, 1960, vol. 85, p. 139.
1629. *Wood B. C., Skogerbol R. K.* — Appl. Spectrosc., 1973, vol. 27, N 1, p. 10—12.
1630. *Wojahn H., Wempe E.* — Arch. Pharm., 1952, Bd. 285, S. 375.
1631. *Wrónski M.* — Zesz. nauk. UI. Ser. 2, 1959, N 6, p. 121—128.
1632. *Wu J., Droll H. A., Lott P. F.* — Atom. Absorp. Newslett., 1968, vol. 7, p. 80.

1633. Wu J., Lott P. F., Droll H. A. — Inorg. Chem., 1970, vol. 9, p. 193—195.
1634. Wyatt P. F. — Analyst, 1953, vol. 78, p. 656.
1635. Wyatt P. F. — Analyst, 1955, vol. 80, p. 368.
1636. Wyttenbach A., Bajo S. — Anal. Chem., 1975, vol. 47, p. 2.
1637. Wyttenbach A., Bajo S. — Anal. Chem., 1975, vol. 47, p. 1813—1817.
1638. Wyttenbach A., Bajo S. — Helv. chim. acta, 1973, vol. 56, p. 1198.
1639. Yamada D., Inda T., Yamasaka K. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1969, vol. 18, N 3, p. 1088—1093.
1640. Yamamoto K. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1958, vol. 7, p. 343.
1641. Yamamoto D., Fukumoto T., Ikawa N. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 1403—1405.
1642. Yamamoto Y., Kamada T. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1976, vol. 25, N 9, p. 567.
1643. Yamamoto Y., Kanke M., Mizukami Y. — Chem. Lett., 1972, N 7, p. 535.
1644. Yamamoto Yu., Kamamaru T., Hayashi Ya. — Anal. Instrum., 1971, vol. 9, N 10, p. 681—690.
1645. Yamamoto Yu., Kumamaru T., Hayashi Ya. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1971, vol. 20, N 3, p. 347—354.
1646. Yamamoto Yu., Kumamaru T., Kamada T. — J. Hyd. Chem., 1975, vol. 21, N 2, p. 71—76.
1647. Yamamoto Y., Murata T., Ueda S. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1976, vol. 25, N 12, p. 851—854.
1648. Yamamoto Y., Yamagishi H., Ueda S. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. Ind. Chem., 1975, N 9, p. 1508—1511.
1649. Yamane T., Mukoyama T., Sasamoto T. — Anal. chim. acta, 1974, vol. 69, p. 347; 1972, vol. 62, p. 137.
1650. Yanagisawa M., Suzuki M., Takeuchi T. — Anal. chim. acta, 1968, vol. 43, p. 500—502.
1651. Yoshida H. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1960, vol. 9, p. 759—763.
1652. Yoshida H., Yamamoto M., Hikime S. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1962, vol. 11, p. 197.
1653. Yuasa T. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1962, vol. 11, p. 359.
1654. Yudelevich I. G., Kustas V. L., Luzebnaya G. V. et al. — In: Colloq. Spectrosc. Intern. L., 1971, vol. 2, p. 49—54.
1655. Yutaku N., Masuda I., Shinra K. — Chem. Commun., 1970, N 8, p. 476.
1656. Zahradnik R. — Chem. Techn., 1959, Bd. 11, S. 546—548.
1657. Zahradnik R. — Chem. listy, 1956, sv. 50, s. 808—816; Coll. Czech. Chem. Commun., 1956, vol. 21, p. 1111—1120.
1658. Zahradnik R. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1958, vol. 23, p. 1443—1450; Chem. listy, 1956, sv. 50, s. 1885—1893.
1659. Zahradnik R. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1956, vol. 21, p. 447—458; Chem. listy, 1955, sv. 49, s. 1002—1013.
1660. Zahradnik R., Jensovsky L. — Chem. listy, 1954, sv. 48, s. 11.
1661. Zahradnik R., Kobrle V. — Chem. listy, 1956, sv. 50, s. 1649—1651.
1662. Zahradnik R., Mansfield V., Soutek B. — Cs. farm., 1955, sv. 4, s. 119; Pharmazie, 1955, Bd. 10, S. 364.
1663. Zahradnik R., Zuman P. — Chem. listy, 1958, sv. 52, s. 231; Coll. Czech. Chem. Commun., 1959, vol. 24, p. 1132—1145.
1664. Zanello P., Cinquantini A., Mazzocchin A. — Inorg. chim. acta, 1977, vol. 21, p. 195—199.
1665. Roczn. Panst. zakl. hig., 1966, wol. 17.
1666. Zeise W. — Schweiz. J. Chem. und Physik, 1824, Bd. 41, S. 98; 100; 176.
1667. Zeman A., Ruzicka J., Starý J. — Talanta, 1963, vol. 10, p. 685.
1668. Zeman A., Ruzicka J., Starý J., Kleckova E. — Talanta, 1964, vol. 11, p. 1143.
1669. Zeman A., Starý J., Kratzer K. — Radiochem. and Radioanal. Lett., 1970, vol. 4, p. 1—6.
1670. Zelinski W. L., Fishbein L. — J. Chromatogr., 1966, vol. 23, N 2, p. 302—304.
1671. Zijp J. W. H. — Rec. trav. chim., 1956, bd. 75, biz. 1083—1084.
1672. Zingaro R. A. — J. Amer. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 3568.
1673. Zuman P., Zahradnik R. — Ztschr. phys. Chem. (DDR), 1957, Bd. 208, S. 135.
1674. Zuman P., Zumanova R., Souček B. — Chem. listy, 1953, sv. 47, s. 178.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1675. *Баум Л. И., Фабрикова Е. А.* — В кн.: Технологические проблемы комплексного использования редкометалльного сырья, м.: ИМГРЭ, 1978, с. 54—58.
1676. *Бусев А. И., Терещенко А. П., Найдина В. П.* — Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, с. 1159—1162.
1677. *Бырько В. М., Горбатов В. С.* — Вестн. МГУ. Сер. 17. Почвоведение, 1981, № 3, с. 82—84.
1678. *Ванифатова Н. Г., Серякова И. В., Золотов Ю. А.* Экстракция металлов нейтральными серосодержащими соединениями. М.: Наука, 1980. 104 с.
1679. *Геворгян А. М., Талипов Ш. Т., Хадеев В. А.* и др. — Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 2026—2028.
1680. *Геворгян А. М., Хадеев В. А., Костылев В. С.* и др. — Докл. АН УзССР, 1981, № 7, с. 42—44; № 9, с. 42—43.
1681. *Глембоцкий В. А., Классен В. И., Плаксин И. Н.* Флотация. М.: Недра, 1973. 384 с.
1682. *Грушевская Н. Ю., Казаринова Н. Ф.* — Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 1036—1038.
1683. *Демина Л. Л., Гордеев В. В., Фомина Л. С.* — Геохимия, 1978, № 8, с. 1211—1229.
1684. *Дубровин А. В., Дунаева К. М., Спицын В. И.* — Журн. неорганической химии, 1978, т. 23, с. 3066—3071.
1685. *Жумадилов Э. К., Маркова Б. И., Нефедов В. И.* — Координационная химия, 1978, т. 4, с. 997—1001.
1686. *Захариева М. Р., Карадаков Б. П.* — Докл. БолгАН, 1979, т. 32, с. 1243—1246.
1687. *Каралашвили Л. Г.* — Тр. Закавказ. н.-и. гидрометеорол. ин-та, 1980, № 66 / 72, с. 79—82.
1688. *Косарева Л. А., Ларионов С. В.* — Журн. неорганической химии, 1979, т. 24, с. 2834—2836.
1689. *Кулматов Р. А., Кист А. А., Каримов И. И.* — Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 254—260.
1690. *Ларионов С. В., Войтюк А. А., Мазалов Л. Н.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 5, с. 998—1002.
1691. *Маров Н. Н., Беляева В. К., Хойер Э.* и др. — Координационная химия, 1981, т. 7, с. 1471—1473.
1692. *Михайлов Ю. Н.* — В кн.: Химия платиновых и тяжелых металлов. М.: Наука, 1975, с. 137—139. (Проблемы координационной химии).
1693. *Морозов Н. П., Патин С. А., Демина Л. Л.* — Тр. ГОИН, 1975, т. 127, с. 234—247.
1694. *Мясоедов Б. Ф., Молочникова Н. П., Давыдов А. В.* — Радиохимия, 1979, т. 21, с. 400—405.
1695. *Пилипенко А. Т., Мельникова Н. В., Банковский Ю. А.* — Укр. хим. журн., 1980, т. 46, с. 1311—1315.
1696. *Пилипенко А. Т., Савранский Л. И., Зубенко А. И.* — Докл. АН СССР, 1981, т. 256, с. 635—637.
1697. *Пилипенко А. Т., Савранский Л. И., Зубенко А. И.* — Координационная химия, 1981, т. 7, с. 1613—1621.
1698. *Пилипенко А. Т., Савранский Л. И., Кобылянский В. П., Зубенко А. И.* — Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 649—651.
1699. *Пури Б. К., Гаутам Манта* — Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 1024—1026.
1700. *Рябинина А. И., Лазарев Е. А.* — Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, с. 298—302.
1701. *Саввин С. Б., Петрова Т. В., Джериян Т. Г.* — Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, с. 519—520.
1702. *Сокольский Д. В., Берсукер И. Б., Будников С. С.* и др. — Теорет. и эксперим. химия, 1972, т. 8, с. 374—380.
1703. *Таюрский В. А., Седых Т. П., Кудрявина А. К., Пронин В. А.* — Завод. лаб., 1981, т. 47, с. 18—19.
1704. *Таран П. П., Марченко В. М.* — Укр. хим. журн., 1977, т. 43, с. 1030—1032.
1705. *Тимербасев А. Р., Петрухин О. М., Золотов Ю. А.* — Журн. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 1160—1184.
1706. *Уварова К. А.* — Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 1910—1915.
1707. *Цалев Д. А., Петрова В. П.* — Докл. БолгАН, 1979, т. 32, с. 911—913.

1708. *Ahmad M., Aziz A.* — J. Chromatogr., 1978, vol. 152, p. 542—545.
1709. *Ahmed M., Magee R. J.* — J. Electroanal. Chem., 1980, vol. 110, N 1/3, p. 335—345.
1710. *Aravamudan G., Janakiram Ch., Sejekan B. G.* — Phosph. and Sulfur, 1978, vol. 5, N 2, p. 185—188.
1711. *Asano Y., Shimoi M., Ouchi A., Yoshino Y.* — Anal. Chem., 1978, vol. 50, p. 1221—1222.
1712. *Bagnall K. W., Brown D., Holah D. G.* — J. Chem. Soc. A, 1968, N 9, p. 1149—1153.
1713. *Bajo S.* — Anal. chim. acta, 1979, vol. 105, p. 281—287.
1714. *Bajo S., Wyttenbach A.* — Anal. Chem., 1979, vol. 51, p. 376—378.
1715. *Bajo S., Wyttenbach A.* — J. Radioanal. Chem., 1980, vol. 60, p. 173—181.
1716. *Bannister S. J., Sternson L. A., Repta A. J.* — J. Chromatogr., 1979, vol. 173, p. 333—338.
1717. *Barnes R. M., Genna J. S.* — Anal. Chem., 1979, vol. 51, p. 1065—1070.
1718. *Bereman R. D., Nalewajek D.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1978, vol. 40, N 7, p. 1309—1311.
1719. *Berg E. W., Downey D. M.* — Anal. chim. acta, 1980, vol. 121, p. 239.
1720. *Beregroux C., Blanc J.-P., Haerdi W.* — J. Radioanal. Chem., 1977, vol. 37, p. 823—834.
1721. *Berndt H., Messerschmidt J.* — Ztschr. anal. Chem., 1979, Bd. 299, S. 28—32.
1722. *Blaha J., Meloan C. E.* — Anal. Lett. A1, 1981, vol. 14, p. 7—19.
1723. *Bond A. M., Wallace G. G.* — Anal. Chem., 1981, vol. 53, p. 1209—1213.
1724. *Borch R. F., Markovitz J. H., Pleasants M. E.* — Anal. Lett. B, 1979, vol. 12, p. 917—926.
1725. *Bratspies G. K., Smith J. F., Hill J. O. et al.* — J. Therm. Anal., 1979, vol. 16, p. 369—379; Thermochim. acta, 1978, vol. 27, p. 307—317.
1726. *Braun T., Abbas M. N., Bakos L., Elek A.* — Anal. chim. acta, 1981, vol. 131, p. 311—314.
1727. *Brooks R. R., Presley B. J., Kaplan I. R.* — Talanta, 1967, vol. 14, p. 809—816.
1728. *Brown D. A., Glass W. K., Jasim Khalid S.* — Inorg. chim. acta, 1980, vol. 45, p. 97.
1729. *Bruland K. W., Franks R. P., Knauer G. A., Martin J. H.* — Anal. chim. acta, 1979, vol. 105, p. 233.
1730. *Cauletti C., Furlani C.* — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1977, N 6, p. 1068.
1731. *Cavell K. J., Magee R. J., Hill J. O.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1979, vol. 41, p. 1281—1284.
1732. *Cavell K. J., Magee R. J., Hill J. O.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1979, vol. 41, p. 1379—1380.
1733. *Chandra K., Sharma R. K., Garg B. S., Singh R. P.* — Transit. Metal. Chem., 1980, vol. 5, p. 209—212.
1734. *Chatterjee R., Guha D., Chatterjee S. S.* — Proc. Ind. Acad. Sci. Chem., Sci., 1981, vol. 90, p. 11—18.
1735. *Chow F. K., Gruska E.* — Anal. Chem., 1978, vol. 50, p. 1346—1353.
1736. *Cosojret V. V., Blasnic M., Panutescu Th.* — Rev. chim. (RSR), 1977, vol. 28, p. 68—70.
1737. *Danielsson L. G., Magnusson B., Westerlund S.* — Anal. chim. acta, 1978, vol. 98, p. 47.
1738. *Desai G. R., Paul J.* — Microchem. J., 1977, vol. 22, p. 176—181.
1739. *Donaldson E. M.* — Talanta, 1979, vol. 26, p. 1119—1123.
1740. *Dornemann A., Kleist H.* — Analyst, 1979, vol. 104, p. 1030—1036; Zbl. Arbeitsmed., Arbeitsschutz. Prophyl., 1978, Bd. 28, N 6, S. 165—168.
1741. *Donremann A., Kleist H.* — Ztschr. anal. Chem., 1978, Bd. 291, S. 349—353.
1742. *Dornemann A., Kleist H., Göregens W.* — Ztschr. anal. Chem., 1977, Bd. 284, S. 97—99.
1743. *Edward-Inatimi E. B., Dalziel J. A. W.* — Anal. Prac., 1980, vol. 17, p. 40—42.
1744. *Frache R., Bajfi F., Dadone A. et al.* — Deep-Sea Res., 1980, vol. 27A, p. 1079—1082.
1745. *Fujinaga T., Takagi Y., Satake M.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, vol. 52, p. 2556—2559.
1746. *Furlani C., Cauletti C.* — Struct. and Bond., 1978, vol. 35, p. 119.
1747. *Gaetani E., Laureri C. F., Mangia A.* — J. Liebigs Ann. Chem., 1979, Bd. 69, S. 181—187.
1748. *Gatow G., Hlowatscher H.* — Ztschr. anorg. und allg. Chem., 1979, Bd. 453, S. 107—114.

1749. Gemmer-Colos V., Neeb R. — Ztschr. anal. Chem., 1978, Bd. 293, S. 290—294.
1750. Gendre G., Haerdi W. R., Linder H. R. et al. — Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1977, vol. 5, p. 63—75.
1751. Gorens D., Kosta L. — J. Radioanal. Chem., 1978, vol. 44, p. 279—284.
1752. Hackett D. S., Siggia S. — In: Environmental Analysis / Ed. G. W. Ewing. N. Y.: Acad. press, 1977, p. 253—265.
1753. Haines R., Chan S. M. F. — Inorg. Chem., 1979, vol. 18, p. 1495—1497.
1754. Hannaker P., Hughes T. C. — Anal. Chem., 1977, vol. 49, p. 1485—1488.
1755. Häring N., Ballschmiter K. — Talanta, 1980, vol. 27, p. 873—879.
1756. Häring N., Zell M., Ballschmiter K. — Ztschr. anal. Chem., 1981, Bd. 305, S. 285—286.
1757. Hartmetz G., Neeb R., Bornett J. — Naturwissenschaften, 1981, Bd. 68, S. 477—478.
1758. Hayashi K., Doukan H., Yamamomoto A. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1978, vol. 27, p. 405—409.
1759. Hayashi S., Sakai K., Usami K., Kotsuji K. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1978, vol. 27, p. 579—583.
1760. Hayashi K., Yamamoto A. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1981, vol. 30, p. 61—65; 1979, vol. 28, p. 318—322.
1761. Haizmann P., Ballschmitter K. — J. Chromatogr., 1977, vol. 137, p. 153.
1762. Hercules D. M., Cox L. E., Onisick S. et al. — Anal. Chem., 1973, vol. 45, p. 1973—1975.
1763. Hiro K., Owa P., Takaoka T., Kawahara A. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1976, vol. 25, p. 122.
1764. Honjo T., Imura H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, vol. 53, p. 1753—1754.
1765. Honjo T., Imura H., Shima S., Kiba T. — Anal. Chem., 1978, vol. 50, p. 1545—1552.
1766. Ichijo O. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1981, vol. 30, p. 477—479.
1767. Ichinose N., Inui T. — Ztschr. anal. Chem., 1979, Bd. 295, S. 352—354.
1768. Ikeda S., Satake H. — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1976, vol. 25, p. 611—615.
1769. Ikeda S., Satake H. — J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem., 1979, N 4, p. 552—554.
1770. Imai S., Muroi M., Hamaguchi A. — Anal. chim. acta, 1980, vol. 113, p. 139—147; Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1979, vol. 28, p. 415—420.
1771. Inui T., Terada S., Tamura H., Ichinose N. — Ztschr. anal. Chem., 1978, Bd. 292, S. 282—284.
1772. Ivin K. J., Lille E. D. — Makromol. Chem., 1978, vol. 179, p. 591—599.
1773. Jan T. T., Young D. R. — Anal. Chem., 1978, vol. 50, p. 1250—1253.
1774. Johri K. N., Venugopalan K. A. — Rev. reüm. chim., 1980, vol. 25, p. 215—222.
1775. Jones M. M., Burka L. T., Huhter M. E., Basinger M. et al. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1980, vol. 42, p. 775—778.
1776. Joshi A. P., Neeb R. — Ztschr. anal. Chem., 1980, Bd. 303, S. 389—393.
1777. Kamada T., Sugita N., Yamamoto Y. — Talanta, 1979, vol. 26, p. 337—340.
1778. Kamada T., Yamamoto Y. — Talanta, 1980, vol. 27, p. 473—476.
1779. Karadakov B., Sakharieva M. — Anal. chim. acta, 1981, vol. 125, p. 149—153.
1780. Kaul B. B., Pandeya K. B. — Transit. Metal. Chem., 1979, vol. 4, p. 112—114.
1781. Kaul B. B., Pandeya K. B. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981, vol. 43, p. 1942—1944.
1782. Keil R. — Ztschr. anal. Chem., 1981, Bd. 309, S. 181—185.
1783. Kellner R. — Anal. chim. acta, 1976, vol. 86, p. 203—208.
1784. Kellner R., Nikolov G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981, vol. 43, p. 1180—1188.
1785. Kheiri F. M.-N., Tsipis C. A., Tsiamis Ch. L., Manoussakis G. E. — Canad. J. Chem., 1979, vol. 57, p. 767—772.
1786. Knochel A., Prange A. — Ztschr. anal. Chem., 1981, Bd. 306, p. 252—258.
1787. Kosta L., Ravnik V., Byrne A. R. et al. — J. Radioanal. Chem., 1978, vol. 44, p. 317—332.
1788. Krupcik J., Leclercq P. A., Garaj J., Masaryk J. — J. Chromatogr., 1979, vol. 171, p. 285—304.
1789. Kumar Sh., Kaushik N. K. — Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1980, vol. 16, p. 389—390.
1790. Kumar Sh., Kaushik N. K. — Thermochim. acta, 1980, vol. 41, p. 19—25.

1791. *Kumar Sh., Kaushik N. K.* — *Ind. J. Chem. A*, 1981, vol. 20, p. 512—515.
1792. *Kusaka Y., Tsuji H., Tamari Y.* et al. — *J. Radioanal. Chem.*, 1977, vol. 37, p. 917—926.
1793. *Kuwae R., Tanaka T., Kawakami K.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1979, vol. 52, p. 437—440.
1794. *Lehotay J., Liska O., Brandsteterova E.* et al. — *J. Chromatogr.*, 1979, vol. 172, p. 384—387.
1795. *Lehotay J., Liska O., Brandsteterova E., Guiochon G.* — *J. Chromatogr.*, 1979, vol. 172, p. 379—383.
1796. *Leyden D. E., Luttrell G. H.* — *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, p. 1612—1617.
1797. *Linder H. R., Seltner H. D., Schreiber B.* — *Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, p. 896—899.
1798. *Liska O., Guiochon G., Colin H.* — *J. Chromatogr.*, 1979, vol. 171, p. 145.
1799. *Liska O., Lehotay J., Brandsteterova E., Guiochon G.* — *J. Chromatogr.*, 1979, vol. 171, p. 153.
1800. *Liska O., Lehotay J., Brandsteterova E.* et al. — *J. Chromatogr.*, 1979, vol. 172, p. 384—387.
1801. *Lo J. M., Tseng C. L., Yen S. J.* — *Anal. chim. acta*, 1981, vol. 126, p. 191—197.
1802. *Lokaj J., Baraj J., Kettmann V., Vrabel V.* — *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1980, vol. 45, p. 2147—2151.
1803. *Luten J. B.* — *J. Radioanal. Chem.*, 1977, vol. 37, p. 897—904.
1804. *Macasek F., Vanco D.* — *Anal. chim. acta*, 1981, vol. 132, p. 175—185.
1805. *Mahapatra B. B., Pujari S. K., Chiranjeevi A.* — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1981, vol. 58, p. 714—715.
1806. *Chem. anal. (PRL)*, 1978, vol. 23.
1807. *Martens F. K., Martens M. A., Söylemezoglu T., Heyndrickx A. M.* — *J. Chromatogr.*, 1977, vol. 140, p. 86—92.
1808. *Masso P. D., Kramer P. A.* — *J. Chromatogr.*, 1981, vol. 224, p. 457.
1809. *McAuliffe C. A., Sayle B. J.* — *Inorg. chim. acta*, 1978, vol. 30, p. 35—43.
1810. *McLeod C. W., Otsuki A., Okamoto K.* et al. — *Analyst*, 1981, vol. 106, p. 419—428.
1811. *Merry R. H., Zarcinas B. A.* — *Analyst*, 1980, vol. 105, p. 558—563.
1812. *Minagawa K., Takizawa Y., Kijune I.* — *Anal. chim. acta*, 1980, vol. 115, p. 103—110.
1813. *Miragaya J. G.* — *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.*, 1980, vol. 11, p. 1157—1166.
1814. *Mitcham R. P.* — *Analyst*, 1980, vol. 105, p. 43—47.
1815. *Miyazaki A., Barnes R. M.* — *Anal. Chem.*, 1981, vol. 53, p. 299—304.
1816. *Miyazaki A., Barnes R. M.* — *Anal. Chem.*, 1981, vol. 53, p. 364—366.
1817. *Mizoguchi T., Ishii H.* — *Bunseki Kagaku = Jap. Anal.*, 1977, vol. 26, p. 839—843.
1818. *Moriyasu M., Hashimoto Y.* — *Anal. Lett. A*, 1978, vol. 11, p. 593—602.
1819. *Nagafuchi Y., Fukamachi K.* — *Bunseki Kagaku = Jap. Anal.*, 1980, vol. 29, p. 198—1103.
1820. *Nakamura A., Nakamura M., Sughaschi K., Otsuka S.* — *Inorg. Chem.*, 1979, vol. 18, p. 394—400.
1821. *Nichols P. J., Grant M. W.* — *Austral. J. Chem.*, 1978, vol. 31, p. 2581—2591.
1822. *Nikolov G., Atanasov M.* — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1981, vol. 43, p. 1201—1206.
1823. *O'Laughlin J. W., O'Brien F. P.* — *Anal. Lett. A*, 1978, vol. 11, p. 829—844.
1824. *Ooms P. C. A., Brinkman U. A. Th., Das H. A.* — *Radiochem. and Radioanal. Lett.*, 1977, vol. 31, p. 317—322.
1825. *Poljakova K.* — *Hutn. listy*, 1978, sv. 33, s. 894—896.
1826. *Pradhan B., Rao D. V. R.* — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1981, vol. 58, p. 733—735.
1827. *Preti C., Tosi G., Zannini P.* — *J. Mol. Struct.*, 1979, vol. 53, p. 35—44.
1828. *Preti C., Tosi G., Zannini P.* — *J. Mol. Struct.*, 1980, vol. 65, p. 283—292.
1829. *Preti C., Tosi G., Zannini P.* — *Inorg. chim. acta*, 1980, vol. 40, p. 116—117.
1830. *Radecki A., Halkiewicz J.* — *J. Chromatogr.*, 1980, vol. 187, p. 363—372.
1831. *Rantala R. T. T., Loring D. H.* — *Geostand Newslett.*, 1978, vol. 2, p. 125—127.
1832. *Rao V. M., Sastri M. N.* — *Talanta*, 1980, vol. 27, p. 771—777.
1833. *Riekkola M.-L.* — *Finn. Chem. Lett.*, 1980, N 3, p. 83—86.
1834. *Riekkola M.-L., Mäkitie O., Sundberg M.* — *Kemia-kemi*, 1979, n. 6, s. 525—529.
1835. *Sakai Y.* — *Talanta*, 1980, vol. 27, p. 1073—1076.
1836. *Sandhu S. S., Nelson P.* — *Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, p. 322—325.
1837. *Satake M.* et al. — *Mem. Fac. Eng. Fukui Univ.*, 1979, vol. 27, p. 25—33; p. 43—48; p. 261—269.



1838. *Schnabel W., Deuten K., Klar G.* — Chem.-Ztg., 1979, Bd. 103, S. 231.
1839. *Schwedt G.* — Ztschr. anal. Chem., 1977, Bd. 288, S. 50—55.
1840. *Schwedt G.* — Chromatographia, 1978, Bd. 11, S. 145.
1841. *Schwedt G.* — J. Chromatogr., 1978, vol. 160, p. 309.
1842. *Schwedt G.* — Ztschr. anal. Chem., 1979, Bd. 295, S. 382—387.
1843. *Schwedt G.* — Chromatographia, 1979, Bd. 12, S. 289—293.
1844. *Shen L. H., Yeh S. J., Lo J. M.* — Anal. Chem., 1980, vol. 52, p. 1882—1885.
1845. *Siddioi K. S., Khan P., Singhal N., Zaidis A. A.* — Bul. Soc. chim. France, 1980, N 7/8, p. 303—306.
1846. *Singh N., Kulshrestha S. K., Agarwal A. K., Srivastava T. N.* — Curr. Sci., 1979, vol. 48, p. 204—206.
1847. *Sinha V. K., Srivastava M. N., Nigam H. L.* — Transit. Metal. Chem., 1978, vol. 3, p. 237—238.
1848. *Smejkal Z., Skalicka M.* — Sb. věd. pr. VŠCHT Pardubicich, 1979, sv. 40, s. 181—189.
1849. *Smith R. M., Morarji R. L., Salt W. G., Stretton R. J.* — Analyst, 1980, vol. 105, p. 184—185.
1850. *Smith R. M., Morarji R. L., Salt W. G.* — Analyst, 1981, vol. 106, p. 129—134.
1851. *Sperling K.-R.* — Ztschr. anal. Chem., 1980, Bd. 301, S. 294—299; 1979, Bd. 299, S. 103—107; 1978, Bd. 292, S. 113—119.
1852. *Steggerda J. J., Cras J. A., Willemse J.* — Rec. trav. chim., 1981, bd. 100, blz. 41—48.
1853. *Sturgeon R. E., Berman S. S., Desauliers A., Russel D. S.* — Talanta, 1980, vol. 27, p. 85—94.
1854. *Subramanian K. S., Méranger J. C.* — Analyst, 1980, vol. 105, p. 620—624.
1855. *Sucre L., Jennings W.* — Anal. Lett. A, 1980, vol. 13, p. 497—501.
1856. *Taddia M.* — Microchem. J., 1981, vol. 26, p. 340—343.
1857. *Tande T., Torgrimsen T.* — Chromatographia, 1980, Bd. 13, S. 607—610.
1858. *Tavlaridis A., Neeb R.* — Ztschr. anal. Chem., 1978, Bd. 292, S. 135—140, 199—202.
1859. *Tung K. S., Karweik D. H.* — Anal. Chem., 1980, vol. 52, p. 1387—1389.
1860. *Uden P. C., Bigley I. E.* — Anal. chim. acta, 1977, vol. 94, p. 29—34.
1861. *Uden P. C., Quimby B. D., Barnes R. M., Elliott W. G.* — Anal. chim. acta, 1978, vol. 101, p. 99.
1862. *Ungurenasu T., Fisel S., Cecal Al.* — J. Radioanal. Chem., 1978, vol. 47, p. 99—103.
1863. *Uttarwar R. M., Joshi A. P.* — Mikrochim. acta, 1977, N 5/6, S. 421.
1864. *Vanco D., Macazek F.* — Anal. chim. acta, 1981, vol. 121, p. 249.
1865. *Walton H. F.* — Anal. Chem., 1980, vol. 52, p. 15R—27R.
1866. *Wei J. C., Lo J. M., Yeh S. J.* — Radiochem. and Radioanal. Lett., 1978, vol. 35, p. 121—126.
1867. *Wytttenbach A.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981, vol. 43, p. 1937—1938.
1868. *Wytttenbach A., Bajo S.* — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1979, vol. 41, p. 867—870.
1869. *Yamagami E., Tateishi S., Hashimoto A.* — Analyst, 1980, vol. 105, p. 491—496.
1870. *Yamamoto D., Tsukada M., Hiraoka S.* — Bunseki Kagaku = Jap. Anal., 1980, vol. 29, p. 396—399.
1871. *Yang C. Y., Shin J. S., Yeh Y. C.* — Analyst, 1981, vol. 106, p. 385—388.
1872. *Yeh S. J., Lo J. M.* — Trans. Amer. Nucl. Soc., 1979, vol. 32, p. 194—195.
1873. *Yeh S. J., Lo J. M., Shen L. H.* — Anal. Chem., 1980, vol. 52, p. 528—531.

- Азидодитиокарбоновая кислота  
 комплексы с металлами 183  
 константа диссоциации 51
- Азидотиурамдисульфид, восстановление 52
- $\alpha$ -Аланиндитиокарбамат  
 константы устойчивости комплексов с металлами 191  
 синтез 20
- $\beta$ -Аланиндитиокарбамат диаммония  
 взаимодействие с ионами металлов 187 сл.  
 константа диссоциации кислоты 51  
 константы устойчивости комплексов металлов 191  
 растворимость соли бария в воде и этаноле 26  
 реагент для маскировки 229  
 синтез 20  
 устойчивость из воздуха 25
- N-Алкил- $\alpha$ -фенилэтилдитиокарбаматы  
 выделение солей щелочных металлов 16
- 5-Аминоиндазолиндитиокарбамат натрия, синтез 17
- 4-Аминопиридил-4-пиридилдитиокарбамат  
 реагент для фотометрического определения никеля 241
- o*-, *m*-, *p*-Аминофенилдитиокарбаматы аммония  
 избирательность реакций с ионами металлов 182  
 реагенты для гравиметрического определения родия и иридия 230
- $\beta$ -Аминоэтилдитиокарбамат  
 реагент для амперометрического титрования кадмия, таллия, висмута, свинца, никеля 233
- Аммоний дитиокарбамат  
 осаждение ионов металлов 180  
 синтез 18
- Анабазин, взаимодействие с сероуглеродом 15
- Арилдитиокарбазинаты аммония, синтез 18
- Арилпиразолиндитиокарбаматы натрия, синтез 17
- Бензилдитиокарбамат калия  
 комплексы с молибденом 181  
 константа диссоциации кислоты 49
- реагент для амперометрического определения молибдена 181  
 скорость распада кислоты в щелочной среде 35  
 состав соединений с Au(I) и Au(III) 181
- Бутилдитиокарбамат натрия  
 анодные волны на полярограммах 54  
 константа диссоциации кислоты 49  
 реагент для амперометрического титрования селена и теллура 234  
 состав комплексов с Au(I) и Au(III) 180
- Валиндитиокарбоксилат натрия  
 взаимодействие с ионами металлов 187, 188  
 синтез 19
- Ванадий  
 комплексы 137, 138, 139, 184, 185, 188  
 константы экстракции и устойчивости пиразолиндитиокарбаматов 139  
 концентрирование 217  
 определение  
 амперометрическое 232  
 полярографическое 264  
 фотометрическое 184, 240  
 экстракционно-фотометрическое 248
- Висмут  
 комплексы 134, 135, 184, 189  
 константы равновесия разнолигандных комплексов 97, 135  
 константы устойчивости дитиокарбоксилатов 191  
 константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов 136  
 концентрирование 218  
 определение  
 атомно-абсорбционное 258  
 жидкостной хроматографией высокого давления 268  
 изотопным обменом 271 сл.  
 полярографическое 264  
 титриметрическое  
 визуальное 231  
 диэтилдитиокарбаматом свинца 234  
 гидроокисью тетраэтиламмония 236  
 микротурбодиметрическое 231  
 обменно-комплексометрическое 278

фотометрическое 240  
экстракционно-фотометрическое 247  
отделение от  
меди 224  
свинца 276  
Вольфрам  
комплексы 149  
разнолигандные 149  
строение 149  
электронные спектры 149  
определение  
косвенное спектрофотометрическое 249  
фотометрическое с роданином В 229  
Галлий  
комплексы 118  
константы устойчивости и экстракции 119  
определение  
гравиметрическое 230  
компексонометрическое в присутствии индия 229  
фотометрическое 229  
экстракционно-фотометрическое 245  
отделение 223  
Гексаметилендитиокарбамат гексаметиленаммония  
константа диссоциации кислоты 47  
константа распределения кислоты 42  
константы устойчивости и экстракции комплексов металлов 102, 112, 119  
коэффициенты распределения комплексов 220  
определение  
атомно-абсорбционное  
цинка и кадмия  
в морской воде 257  
в сыворотке крови 256, 257  
свинца в никелевых электролитах 257  
свинца и кадмия в почвах 258  
кадмия в природных и сточных водах 257  
эмиссионно-спектральное  
тяжелых металлов  
в ацетилацетонатах 261  
в лантане и его окиси 263  
разложение в неполярных растворителях 38  
растворимость 27  
растворимость комплексов металлов в органических растворителях 92  
реагент для концентрирования 220  
реагент для разделения 224  
синтез 17  
стандартная энтальпия образования 65  
устойчивость в кислых средах 38  
чувствительность атомно-абсорбционных определений 254  
в различных растворителях 255

Гексаметилендитиокарбамат калия, синтез 17  
реагент для концентрирования металлов экстракцией 220  
Гексаметилендитиокарбамат натрия  
влияние диэлектрической постоянной на изменение наблюдаемой константы скорости распада 32  
реагент для амперометрического определения палладия в концентратах благородных металлов 234  
очистка 16  
Гексаметилен-бис-дитиокарбамат динария  
восстановление меди(II) 194 сл.  
константы диссоциации кислоты 52  
реакции с ионами металлов 193 сл.  
скорость распада в кислой среде 37  
спектры ИК 62  
структура полимерного комплекса меди(I) 195  
экстракция металлов ацетоном 194  
Гексилдитиокарбамат натрия  
комплексы металлов 181  
константа диссоциации кислоты 49  
реагент для амперометрического определения селена и теллура 234  
синтез 18  
Гептилдитиокарбамат натрия, синтез 18  
Гидразиндитиокарбамат аммония, комплексы платины 187  
Гидразин-бис-дитиокарбамат динария, синтез 21  
Гидразиндитиокарбамат гидразония  
восстановительные свойства 183  
комплекс  
ванадия 184  
железа 185  
кобальта 185  
никеля 186  
серебра 184  
константа диссоциации кислоты 51  
окислительно-восстановительный потенциал 56  
определение ртути 237  
реагент для фотометрического определения железа и кобальта 240  
реакции с ионами металлов в зависимости от pH 183, 184  
синтез 19  
спектры Мёссбауэра комплексов железа 185  
строение комплексов металлов 185, 186  
электронные спектры 51  
Гидразониевые соли дитиокарбазиновых кислот, синтез 18  
Гидроксэтилпиперазиндитиокарбамат калия  
реагент для амперометрического определения ртути в рудах 233  
Гистидиндитиокарбамат

- константы устойчивости комплексов металлов 191  
 синтез 19
- Глициндитиокарбамат диамония**  
 взаимодействие с ионами металлов 187 сл.  
 константа диссоциации кислоты 51  
 константы устойчивости комплексов металлов 191  
 реагент для маскировки металлов 229  
 синтез 19  
 состав комплексов металлов 189
- Глутаминдитиокарбамат диамония**  
 константы устойчивости комплексов металлов 191  
 синтез 19
- Глюцетилдитиокарбамат диамония**  
 константы устойчивости комплексов металлов 191  
 синтез 19
- Диалкилдитиокарбаматы щелочных металлов**  
 анодные волны 53, 54  
 кинетика распада 29  
 окисление 52  
 определение  
   газохроматографическое 76  
   полярографическое 72  
   примесей тяжелых металлов спектральным анализом 76  
 отделение от тиурамдисульфидов методом восходящей хроматографии на бумаге 76  
 полярографическое поведение в ацетоне 55  
 реагенты для газохроматографического разделения и определения металлов 267  
 синтез 17  
 соли гидратированные и негидратированные 16  
 электронные спектры 60
- Дибензилдитиокарбамат цинка**  
 реагент для определения  
   атомно-абсорбционного железа 259  
   меди 256  
   экстракционно-фотометрического меди в  
     металлическом ниобии и тантале 275  
     сталях, металлах, жире, пиве 274 сл.  
     таллия 275  
 отделения  
   висмута от свинца 275  
   платины и палладия от железа и др. тяжелых металлов 225  
   концентрирования меди 275
- Дибутилдитиокарбамат натрия**  
 дипольный момент 64  
 константы  
   диссоциации кислоты 47  
   распределения кислоты 42  
   распределения и устойчивости комплексов металлов 93  
 кристаллическое строение соли цезия 66, 67  
 синтез 17
- Диизопропилдитиокарбамат натрия**  
 водородные связи в комплексе никеля 171  
 константа диссоциации кислоты 47  
 распределения кислоты 42  
 синтез 17
- Диметилдитиокарбазिनсовая кислота**  
 синтез 19  
 спектры ПМР 63 сл.
- Диметилдитиокарбамат натрия**  
 иодометрическое титрование солей железа, серебра, цинка 70  
 константа диссоциации кислоты 47  
 константа распределения кислоты 42  
 полярографическое определение по каталитическим волнам водорода 73  
 разделение методом тонкослойной хроматографии 76  
 синтез 17
- Диморфолннтиурамдисульфид 23**  
 реагент для фотометрического определения меди 239
- Дипропилдитиокарбамат натрия**  
 константа диссоциации кислоты 47  
 распределения кислоты 42  
 синтез 17
- Дитиокарбазिनсовая кислота**  
 константа диссоциации 51  
 электронные спектры 60
- Дитиокарбамидовая кислота**  
 константа диссоциации 51  
 синтез 18
- Дитиокарбамовые кислоты**  
 влияние pH и маскирующих веществ на реакции с ионами металлов 86  
 константы распределения 43  
 получение солей аминов 15  
 скорость взаимодействия с ионами металлов 78  
 схема распада
- Дитиокарбаматы диаминов**  
 синтез 20  
 схема распада 37
- Дитиокарбаматы металлов**  
 автоокисление 79, 158, 166, 168, 194  
 аддукты 85  
 аномально высокие степени окисления 79, 89  
 каталитические волны водорода 79  
 окислительные потенциалы 80  
 определение констант обмена в гетерогенных системах 206

- определение порогового значения рН обменно-экстракционных реакций 206
- определение констант обмена в гомогенных системах 209, 210
- реакции обмена 80, 81
- ряд устойчивости 84
- реакции изотопного обмена 211
- спектры Мёссбауэра 81
- свойства и строение 77, 78
- типы соединений, образующихся при окислении галогенами 79
- электронные спектры 81, 82
- Дитиокарбаматы ряда тиофена, синтез 15
- Дитиокарбаминокарбоновые кислоты
- анодные волны 53
- константы 51
- образование комплексов с металлами 187, 188
- реагенты для маскировки металлов 229
- синтез солей 19
- схема распада 36
- состав и строение комплексов с металлами 189, 190
- Ди(трифторэтил) дитиокарбамат натрия
- реагент для газо-хроматографического определения металлов 268
- синтез 17
- Диэтанолдитиокарбамат диэтаноламмония
- реагент для титриметрического определения ртути (II) 278
- синтез 20
- устойчивость растворов 28
- Диэтанолдитиокарбамат калия
- константы устойчивости комплексов ртути, цинка и никеля 192
- реагент для амперометрического определения
- иридия 234
- осмия 234
- реагент для фотометрического определения
- меди, кобальта и никеля 238
- золота в гальванических ваннах 239
- кобальта 240
- молибдена и урана 240
- реакции осмия (VI) и осмия (VIII) 190
- состав и строение комплексов Pd, Mo, Os 190
- спектры ИК, комплексов никеля и меди 192
- строение комплекса меди 193
- Диэтилдитиокарбамат диэтиламмония
- реагент для
- концентрирования ртути, метил- и фенилртути на полиуретановой смоле 221
- масс-спектрометрического определения хрома 268
- определения платины в моче 269
- разделения металлов 223, 224
- экстракционно-фотометрического определения меди в кислых растворах 243
- парахор 65
- устойчивость в органических растворителях 38
- электронный спектр 59
- Диэтилдитиокарбамат кадмия
- реагент для
- концентрирования соосаждением 214
- экстракционно-фотометрического определения меди в катодном никеле и котловой воде 274
- Диэтилдитиокарбамат меди
- реагент для
- концентрирования и отделения золота 275
- спектрофотометрического определения серебра 275
- хелатная матрица для концентрирования металлов соосаждением 215
- Диэтилдитиокарбамат натрия
- анодные волны 54
- влияние рН на скорость распада 29 сл.
- константы
- диссоциации кислоты 42
- распределения кислоты 42, 43
- распределения и устойчивости комплексов металлов 93
- равновесия разнолигандных комплексов металлов 97
- скорости распада 32
- маскировка никеля 229
- молярные коэффициенты погашения комплексов металлов 98
- окисление водных растворов на платиновом ртутном капаящем электроде 53
- окислительно-восстановительные реакции 55
- окислительно-восстановительные потенциалы 56
- определение спектральное примесей тяжелых металлов 76
- обнаружение
- меди (II), молибдена (VI), серебра (II) 212
- смеси катионов 213
- обменная экстракция металлов 208
- определение реагента
- амперометрическое 72
- иодометрическое с хлорамном Т 71
- каталитическое (под-азидной реакцией) 71
- комплексометрическое 69, 70
- кондуктометрическое 69
- кулонометрическое 70
- полярографическое 73
- фотометрическое 73
- потенциометрическое эгилмеркури-хлоридом 71

определение металлов  
атомно-абсорбционное  
кадмия в морской воде 257  
меди 255  
палладия 260  
серебра 256  
таллия в цементах 257  
теллура 259  
хрома в сточных водах 258  
амперометрическое  
золота 232  
индия 233  
кадмия и никеля 232  
ртути 232  
селена и теллура 234  
цинка 232  
гравиметрическое, индия 230  
газо-хроматографическое, цинка, кадмия, свинца и др. 267  
жидкостной хроматографией высокого давления  
меди, никеля и др. 268  
селена в питьевых водах 269  
хрома(III) и хрома(VI) раздельно 269  
иодометрическое, комплексов железа, серебра, цинка и др. 236, 237  
микротурбодиметрическое, золота, меди, кадмия и др. 231  
микротитрованием, палладия и платины 231  
потенциометрическое 235  
полярографическое 263—266  
методом  
изотопного разбавления, золота и цинка 271  
изотопного обмена  
висмут 271  
мышьяк в  $H_2SO_4$ , 272  
субстехиометрической экстракции золото 270  
нейтронно-активационное  
меди, марганца, цинка и индия в стандартных материалах, кадмия в цинке 270  
радиометрическим методом, кобальта 272  
рентгенофлуоресцентным  
марганец и железо в титане 273  
тяжелые металлы в водах 273  
турбодиметрическое  
меди 238  
цинка в резине и морской воде 240  
фотометрическое, меди 232  
экстракционно-фотометрическое  
марганца 250, 251  
меди 241, 242  
иод-азидной реакцией 237  
меди, кобальта, никеля при совместном присутствии 241  
молибдена 248

вольфрама 249  
кадмия 244  
кобальта 252  
никеля 252  
палладия 253  
свинца 246  
олова 245  
серебра, золота, цинка и кадмия 244  
ртути 245  
теллура 249  
урана 250  
цинка 244  
произведение растворимости комплексов металлов 90  
растворимость в воде и органических растворителях 25  
растворимость комплексов в органических растворителях 91  
реагент для концентрирования металлов  
осаждением 214  
экстракцией 216 сл.  
реагент для разделения металлов 221—225  
ряды обмена комплексов металлов 207  
Диэтилдитиокарбамат свинца для избирательного концентрирования меди 220  
определение  
амперометрическое  
ртути, висмута и др. 234  
экстракционно-фотометрическое  
меди в воде 273  
меди в полупроводниках и биологических материалах 274  
приготовление 273  
Диэтилдитиокарбамат селена(II)  
реагент для определения меди 274  
Диэтилдитиокарбамат цинка  
реагент для определения и отделения меди и др. 274, 275  
титрование гидроокисью тетраметиламмония 234  
Дифенилиодоний, определение 280  
Дифенилдитиокарбазинат натрия, способы получения 15  
Дифениламин, взаимодействие с сероуглеродом 15  
Дициандитиокарбамат натрия, синтез 18  
**Железо**  
автоокисление 166  
комплексы 163  
высоко- и низкоспиновые 164  
димеры 163  
каталитические волны водорода 79, 266  
константы устойчивости и экстракции 166

- коэффициенты распределения 219  
 кристаллическая и молекулярная структура 164, 165  
 мессбауэровские спектры 163, 164, 185  
 спектры ПМР, температурная зависимость 164 сл.  
 ЭПР 165  
 электронные 165, 167  
 концентрирование 217 сл.  
 определение  
 атомно-абсорбционное 259  
 методом ЭПР 280  
 полярографическое в мышьяковом ангидриде 263  
 рентгенофлуоресцентное в титане 272, 273  
 фотометрическое 240  
 эмиссионно-спектральным методом 261
- Золото**  
 комплексы 106, 181, 189  
 аномальные степени окисления 89  
 димеры 106  
 мономеры 107  
 окисление тиурамдисульфидами 199  
 растворимые в воде 108, 189  
 разнолигандные 107  
 спектры ИК 106  
 ЭПР 107  
 состав 109, 189, 197  
 строение 106  
 концентрирование 218 сл.  
 определение  
 амперометрическое 232  
 методом изотопного разбавления 271  
 микротурбодиметрическое 231  
 нейтронно-активационное 270  
 фотометрическое 239  
 экстракционно-фотометрическое 244  
 эмиссионно-спектральным методом 261
- Изоамилдитиокарбамат натрия, синтез 18**  
**Изобутилдитиокарбамат натрия, синтез 18**  
**Изопропилдитиокарбамат натрия**  
 константа диссоциации кислоты 49  
 синтез 18  
 кристаллическая и молекулярная структура комплекса с никелем 183
- Имидоацетатдитиокарбамат калия**  
 константа диссоциации кислоты 51  
 константы устойчивости комплексов меди 189  
 максимумы поглощения и коэффициенты молярного погашения комплексов меди 181  
 реагент для прямых комплексометрических определений 229  
 фотометрического определения кобальта 240
- Индий**  
 комплексы 119  
 константы устойчивости и экстракции 119  
 кристаллическая и молекулярная структура 119  
 определение гидроокисью тетраэтил-аммония 236  
 состав 119  
 определение  
 амперометрическое 233, 234  
 гравиметрическое 230  
 маскировка 229  
 нейтронно-активационное в стандартных материалах 270  
 радиометрическое, обменной экстракцией 272  
 радиометрическое в марганцевых сплавах 235  
 отделение  
 экстракцией  
 от галлия 221, 223  
 реэкстракцией от олова 226
- Кадмий**  
 комплексы 113  
 аддукты 114  
 иодометрическое определение 236  
 константы устойчивости дитиокарбоксилатов 191  
 константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов 115  
 кристаллическое строение 113  
 коэффициенты распределения 219  
 хелатная матрица 214  
 концентрирование 215  
 определение  
 атомно-абсорбционное в производственной пыли и морской воде 257  
 почвах 258  
 газо-хроматографическое 267  
 нейтронно-активационное в цинке и биологических материалах 270, 271  
 полярографическое 264  
 потенциометрическое 235  
 радиометрическое в люминофорах 236  
 спектрополяриметрическое 280  
 экстракционно-фотометрическое 244  
 эмиссионно-спектральное 261 сл.  
 отделение от цинка 221, 222  
 реэкстракция для отделения от свинца и висмута 226
- Карбоксипиперидиндитиокарбамат 19**
- Кобальт**  
 автоокисление 168  
 комплексы 168, 185  
 каталитические волны водорода 79, 266  
 константы устойчивости дитиокарбоксилатов 191

устойчивости и экстракции дитиокарбаматов 170  
распределения 93  
коэффициенты распределения 219  
кристаллическая и молекулярная структура 169  
магнитные моменты 168  
разнолигандные 169  
растворимость в органических растворителях 92  
спектры ИК, ПМР 169  
электронные 168, 169  
хелатная матрица 214  
концентрирование осажждением диэтилдитиокарбаматом натрия 214  
полдитиокарбаматными смолами 221  
соосаждением с активированным углем, графитовым порошком и сульфидом кадмия 215  
диэтилдитиокарбаматом меди 214  
пирролидиндитиокарбаматом кобальта 214  
пиразолидиндитиокарбаматами и тиурамдисульфидами 216  
хроматографией 220  
экстракцией  
ацетоном из растворов, насыщенных хлоридом кальция 217  
гексаметилендитиокарбаматов 220  
диэтилдитиокарбаматов 217  
пирролидиндитиокарбаматов 219  
постадийной ДЭЛТК, Дз, Ох и др. 218 сл.  
определение  
атомно-абсорбционное 260  
иод-азидной реакцией 237  
методом жидкостной хроматографии высокого давления 268  
полярографическое с использованием каталитических волн водорода 266  
радиометрическое 272  
титриметрическое с использованием иод-азидной реакции 237  
фотометрическое 238, 240  
экстракционно-фотометрическое в рудах и сталях 252  
разделение хроматографическое 226  
**Лантаноиды**  
состав и строение дитиокарбаматов 123  
**Лейциндитиокарбамат, синтез 19**  
**Марганец**  
комплексы 157  
автоокисление 158  
аддукты 157  
константы устойчивости и экстракции 159

кристаллическая структура 156  
разнолигандные 160  
растворимость в воде диэтилдитиокарбамата марганца(III) 158  
спектры ИК и ПМР 159  
электронные 152, 160  
экстракция 157, 158  
обнаружение в сталях 213  
определение  
атомно-абсорбционное 259  
полярографическое 261  
рентгенофлуоресцентное 272 сл.  
экстракционно-фотометрическое 250, 251  
отделение экстракцией 226  
**Медь**  
комплексы с  
бис-дитиокарбаматами 194 сл.  
дитиокарбаматами 99 сл.  
дитиокарбамидами 180 сл.  
дитиокарбазинами 184  
дитиокарбаминнокарбонатами 188 сл.  
полдитиокарбаматами 203, 204  
тиурамдисульфидами 198 сл., 202  
эфирами 197  
константы устойчивости дитиокарбонатов 191  
устойчивости и экстракции дитиокарбаматов 102  
коэффициенты молярного погашения дитиокарбаматов 87  
л-замещенных 3-фенилпиразолидиндитиокарбаматов 103  
коэффициенты распределения пирролидиндитиокарбамата 219  
определение  
амперометрическое 232  
атомно-абсорбционное 255 сл.  
газо-хроматографическое 267  
микротурбодиметрическое 231  
нейтронно-активационное 270  
полярографическое 263  
потенциометрическое 235  
обменно-экстракционное 273  
осадочной хроматографией 228  
фотометрическое в бериллии 238, 239  
экстракционно-фотометрическое дифференциальным методом 241 сл.  
иод-азидной реакцией 242  
в бериллии 242  
сырье 244  
почвах и полупроводниковых материалах 244  
эмиссионно-спектральное 261 сл.  
отделение  
от железа 222  
вытеснительной экстракционной хроматографией 220  
**Метилдитиокарбамат натрия**  
константа диссоциации кислоты 49



- кристаллическая и молекулярная структура комплекса с никелем 183  
 скорость распада кислоты в кислой среде 34  
 щелочной среде 35
- Метинонидитиокарбамат, синтез 19**
- Молибден**  
 комплексы 144, 146  
 димеры 145  
 масс-спектры 146  
 спектры  
 ИК, электронные 145  
 ЭПР 148  
 с дитиокарбамидами 181  
 дитиокарбоксилатами 189  
 этилен- и гексаметилен-*бис*-дитиокарбаматами 194  
 константы экстракции и устойчивости пиразолиндитиокарбаматов 146  
 маскировка 229
- ▲ обнаружение в вольфраматах и ванадатах 212  
 определение  
 амперометрическое 233  
 атомно-абсорбционное 258  
 фотометрическое 240  
 экстракционно-фотометрическое 248  
 эмиссионно-спектроскопическое 261 сл.  
 отделение от вольфрама и др. металлов 224
- Моноалкилдитиокарбаматы**  
 анодные волны 53  
 зависимость Бренстеда 50  
 ионные произведения комплексов палладия, серебра, ртути 181  
 кинетика распада 29  
 определение полярографическое 72  
 синтез 17, 18  
 схема распада 34  
 электронные спектры 60 сл.
- Моноэтанолдитиокарбамат калия**  
 внутримолекулярные водородные связи комплекса никеля 192  
 константа устойчивости комплексов ртути (II) 191 сл.  
 реагент для  
 амперометрического определения ванадия и никеля в чугунах и сталях 233  
 маскировки висмута и свинца 229  
 синтез 20
- Морфолиндитиокарбамат морфолинния**  
 константа диссоциации кислоты 47  
 реагент для  
 фотометрического определения золота 239  
 кобальта, меди и никеля 238  
 установки титра кислот  
 экстракционно-фотометрического
- определения  
 кобальта 252  
 меди 243  
 рения 241, 251  
 синтез 17  
 устойчивость растворов на воздухе 28
- Морфолиндитиокарбамат натрия**  
 синтез 17  
 экстракция комплекса висмута нафталином 247
- Мышьак**  
 комплексы 130  
 коэффициенты распределения 131  
 разнолигандные 132  
 спектры ИК 131  
 концентрирование и разделение 219  
 определение  
 атомно-абсорбционное в водах 258  
 изотопным обменом в  $H_2SO_4$  271  
 реакцией арсина с диэтилдитиокарбаматом серебра 246  
 экстракционно-фотометрическое в чугунах и сталях 246  
 отделение от селена и редкоземельных элементов 223  
 реакция Гутцайта 132  
 реэкстракция 131
- Никель**  
 комплексы 171, 181, 186  
 водородные связи в диизопропилдитиокарбамате 171  
 катионные 172  
 коэффициенты распределения 219  
 электронные спектры 174, 190  
 строение 192  
 кристаллическая и молекулярная структура изопропилдитиокарбамата никеля 183  
 константы устойчивости дитиокарбоксилатов 191  
 константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов 173  
 определение  
 амперометрическое 232  
 газо-хроматографическое 267  
 жидкостной хроматографией высокого давления 268  
 фотометрическое 240 сл.  
 экстракционно-фотометрическое 252  
 эмиссионно-спектральное 261 сл.
- Ниобий**  
 комплексы 139  
 разнолигандные 141  
 спектры ИК 139, 140  
 состав 140, 141  
 определение  
 гравиметрическое 231  
 экстракционно-фотометрическое 248  
 отделение 224

- Октилдидитиокарбамат натрия 18
- Олово  
 комплексы 125  
 спектры ИК, УФ 126  
 определение экстракционно-фотометрическое в цинковых сплавах 245
- Осмий  
 комплексы с дитиокарбаматами 179  
 диэтанолдидитиокарбаматом 190  
 эфирами 197  
 определение амперометрическое 234  
 экстракционно-фотометрическое 253
- Палладий  
 комплексы 174, 180 сл., 190  
 димерные разнолигандные 174  
 ионное произведение 181  
 константы устойчивости и экстракции 175  
 скорость экстракции 96, 175  
 определение амперометрическое в концентратах благородных металлов 234  
 атомно-абсорбционное в серебре 260  
 микротурбодиметрическое 231  
 экстракционно-фотометрическое 253  
 ЭПР-методом 279
- Пиразолиндитиокарбаматы натрия  
 константы диссоциации кислот 47  
 распределения кислот 43  
 экстракции и устойчивости комплексов 139, 146, 156  
 молярные коэффициенты погашения комплексов 88  
 окислительные-восстановительные потенциалы 56  
 производные 3,5-дифенил-экстракционно-фотометрическое определение молибдена в сплавах вольфрама 248  
 теллура в селене и сере 249  
 меди 244  
 рения в сплавах 251
- 3-л-замещенные фенол-коэффициенты молярного погашения комплексов меди 103
- 3-метил-5-фенил-радиометрическое титрование теллура в алюминии 272
- 3-фенил-экстракционно-фотометрическое определение висмута в ниобатах 247
- 5-фенил-экстракционно-фотометрическое определение молибдена в солях вольфрама 248  
 ванадия 247 сл.  
 теллура 249
- 3-фенил-3-(2-фурил)-экстракционно-фотометрическое определение палладия 253  
 рения 251
- синтез 17  
 скорость экстракции платиновых металлов 96, 175
- Пирролиндитиокарбамат аммония  
 константа диссоциации кислоты 47  
 распределения кислоты 43  
 растворимость в воде и органических растворителях 25  
 комплексов в органических растворителях 92  
 реагент для концентрирования для определения атомно-абсорбционного 257, 258, 259 сл.  
 гравиметрического галлия в сфалеритах 230  
 ниобия 231  
 свинца в рудах 230  
 кулонометрического теллура 234  
 фотометрического рения 241  
 кобальта 242  
 экстракционно-фотометрического висмута в сплавах цинка 247  
 галлия 245  
 меди в сплавах и сталях 243  
 молибдена 248  
 мышьяка и сурьмы 246  
 олова 245  
 селена 249  
 теллура и урана 249, 250  
 эмиссионно-спектрального 262 сл.
- Пирролиндитиокарбамат натрия  
 влияние электрической постоянной на скорость распада 32  
 выход различных форм в зависимости от кислотности 45  
 процентное содержание очищенного продукта 16  
 растворимость в воде при различных рН 26
- Пиперидиндидитиокарбамат пиперидиния 12  
 внутримолекулярные водородные связи 65  
 дипольные моменты 64  
 перегруппировка связей 65  
 реагент для определения

- потенциометрического, иридия 235  
 экстракционно-фотометрического,  
 меди 243  
 синтез 17
- Пиперидиндитиокарбамат натрия**  
 влияние диэлектрической постоянной  
 на распад 32  
 константа диссоциации кислоты 47  
 окислительно-восстановительные по-  
 тенциалы 56  
 реагент для  
 определения  
 амперометрического, самца в ста-  
 лях 233  
 гравиметрического, иридия и ро-  
 дия 230  
 отделения родия от иридия 225
- Пиперидин-бис-дитиокарбамат 21**  
 $\alpha$  и  $\beta$ -Пипекोलин  
 реакции с сероуглеродом 15
- Пиперазин-бис-дитиокарбамат динатрия 21**  
 осаждение ионов металлов 193  
 состав соединений с медью 195
- Платина**  
 комплексы 175  
 гидразореакция 187  
 строение 176  
 определение микротитриметрическое  
 231  
 кинетика экстракции 96, 176
- Полдитиокарбаматные смолы**  
 концентрирование металлов 221  
 сорбция ионов металлов 205  
 смолами на основе полиэтилен-  
 имина 203  
 целлюлозы 204  
 синтез и свойства 24
- Пропадиитиокарбамовая кислота**  
 константа диссоциации 49  
 скорость распада в щелочной среде 35
- N-Пропил- $\alpha$ - (фенилэтил) дитиокарбамат**  
 кривые дисперсии вращения 63  
 реагент для спектрополяриметриче-  
 ского определения цинка и кадмия 280
- Разделение**  
 осаждением 221 сл.  
 распределительной хроматографией на  
 бумаге 228  
 реэкстракцией 226  
 тонкослойной хроматографией на бума-  
 ге 227  
 хроматографией на окиси алюми-  
 ния 226  
 экстракцией 223, 224, 225
- Рений**  
 комплексы, строение 161, 162  
 определение  
 атомно-абсорбционное 260  
 фотометрическое 241
- экстракционно-фотометрическое 251  
**Родий**, гравиметрическое определение 230
- Ртуть**  
 комплексы 115 сл.  
 константы  
 устойчивости и экстракции 117  
 устойчивости дитиокарбоксилатов  
 191  
 разнолигандные 117  
 кристаллические модификации 115  
 состав 116  
 спектры УФ 117  
 концентрирование 219, 220  
 на модифицированной смоле 221  
 определение  
 амперометрическое 232, 233  
 атомно-абсорбционное, в морской  
 воде 257  
 монометрическое 236  
 обменно-экстракционное 278  
 экстракционно-фотометрическое 245  
 отделение 222  
 строение соединений с эфирами 197
- Рутений**, комплексы 178 сл.
- Саркозиндитиокарбамат диамония**  
 комплексы  
 анионные 190  
 разнолигандные 188  
 константы устойчивости 189  
 реагент для маскировки 229  
 концентрирования меди на амберли-  
 те ХАД-2 221
- Свинец**  
 комплексы  
 кристаллическое строение 127  
 полярограммы 128  
 константы устойчивости и экстракции  
 дитиокарбаматов 130  
 константы устойчивости дитиокарбо-  
 ксилатов 191  
 концентрирование 219  
 определение  
 амперометрическое в сталях 233  
 атомно-абсорбционное в электроли-  
 тах никелевого производства 257  
 гравиметрическое в рудах 231  
 ион-селективным мембранным элек-  
 тродом 280  
 обменно-экстракционное в чугуна и  
 сталях 276 сл.  
 полярографическое в медных кон-  
 центратах и сплавах 264, 265  
 радиометрическое 272  
 экстракционно-фотометрическое  
 245 сл.  
 отделение 223 -
- Селен**  
 комплексы 151, 189  
 состав экстрагируемых эфирами ди-  
 тиокарбаматов 196

- спектры ИК и УФ 152  
определение  
амперометрическое 234  
атомно-абсорбционное в водах 159  
экстракционно-фотометрическое 249  
отделение 223
- Серебро**  
комплексы 103  
аддукты 104  
двухвалентного 104  
гексамеры 103  
спектры ЭПР 104  
константа устойчивости и экстракции 105  
определение  
атомно-абсорбционное в малосоль-  
фидных рудах 256  
полярграфическое в желатине 265  
обменно-экстракционное 264, 278  
экстракционно-фотометрическое 244  
ЭПР-методом 279, 280
- Сурьма**  
комплексы, разнолигандные 133, 134  
определение  
хелатометрическое пиперидином 232  
экстракционно-фотометрическое в  
цинковых сплавах 146
- Таллий**  
комплексы 121  
константы устойчивости и экстрак-  
ции 119  
определение  
обменно-экстракционное 275  
радиометрическое 276  
радиометрическим титрованием 236
- Тантал, комплексы разнолигандные 142**
- Теллур**  
комплексы 153, 189  
состав и строение 154  
осаждение и экстракция 155  
константы устойчивости и экстракции 156  
определение  
амперометрическое 234  
атомно-абсорбционное 259  
кулонометрическое 234  
обменно-экстракционное 277  
полярграфическое 264  
экстракционно-фотометрическое 249  
отделение 225
- Тетрагидрохинолин**  
взаимодействие с сероуглеродом 15
- Тетраметилтиурамдисульфид**  
дипольный момент 65  
окислительно-восстановительный по-  
тенциал 56  
определение в фармацевтических пре-  
паратах 74  
отделение адсорбционной хроматогра-  
фией 75  
реагент для обнаружения меди 212
- реагент для фотометрического опреде-  
ления меди 239  
синтез 23
- Тетразилтиурамдисульфид**  
обнаружение меди 212  
определение полярграфическое 73  
отделение хроматографическое 76  
полярграфическое поведение 55  
устойчивость в органических раство-  
рителях 39  
спектры ПМР 64  
экстракционно-фотометрическое опре-  
деление  
меди 241 сл.  
теллура 250  
электронные спектры 59  
синтез 23
- Тиазиндитиокарбамат натрия 17**
- Титан**  
комплексы  
состав и строение 123  
экстракция 124
- Тиурамдисульфиды**  
идентификация бумажной хроматогра-  
фией с обращенными фазами 76  
катионные комплексы с никелем 201  
кинетика обмена атомами серы 66  
комплексы с иодом 52  
комплексы с металлами 202, 203  
масс-спектры 63  
межатомные расстояния S—S 67  
образование дитиокарбаматов сереб-  
ра (II) и их устойчивость в зависи-  
мости от индуктивного эффекта за-  
местителей 200  
определение  
ИК-спектроскопическое 74  
титриметрическое с хлорамином T 71  
фотометрическое 73, 74  
окислительно-восстановительные по-  
тенциалы 56  
окисление металлов 198, 199  
образование трииолатов 202  
разделение хроматографическое 75, 76  
реакции восстановления металлов 198  
устойчивость в органических раство-  
рителях 39  
спектры ПМР 64  
электронные 59  
синтез 22
- Треониндитиокарбамат 19**
- Триптофандитиокарбамат 19**
- Уран**  
комплексы *бис*- и *трис*-диэтилдитиокар-  
бамата 150  
растворимость 150  
коэффициенты распределения 151  
с циклогексилдитиокарбаматом 181  
концентрирование 215  
определение  
фотометрическое 240

- экстракционно-фотометрическое 250
- отделение
  - экстракцией 224
  - реэкстракцией 226
- Фенилдитиокарбамидовая кислота
  - константа диссоциации 49
  - распад в щелочной среде 35
- Фенилгидразиндितिокарбамат аммония
  - таутомерные формы 58
  - синтез 18
- Хром
  - комплексы 142, 143, 194
  - определение
    - атомно-абсорбционное 258
    - газо-хроматографическое в сточных водах 269
    - масс-спектрометрическое с изотопным разбавлением 268
- $\beta$ -Цианэтиловый эфир гексаметилендितिокарбамовой кислоты 21, 24
- Циклогексилдितिокарбамат натрия
  - комплексы металлов 181
  - константа диссоциации кислоты 49
- Циклопентилдितिокарбамат
  - реагент для амперометрического определения селена и теллура 234
- Цинк
  - комплексы 109 сл., 194
  - аддукты 110
  - кристаллическая структура 109, 110
  - спектры УФ 113
  - константы устойчивости и экстракции дитиокарбаматов 112
  - константы устойчивости дитиокарбоксилатов 191
  - концентрирование 219
  - определение
    - амперометрическое в сплавах 232, 234
    - атомно-абсорбционное в сыворотке крови 256 сл.
    - газо-хроматографическое 267
    - нодометрическим титрованием диэтилдितिокарбамата 237
    - комплексометрическое в присутствии кадмия и свинца 229
    - методом изотопного разбавления 271
    - нейтронно-активационное в биологических материалах 270 сл.
    - полярнографическое 265
    - радиометрическое в люминофорах 236
- спектрополяриметрическое 280
- экстракционно-полярнографическое 265
- экстракционно-фотометрическое 244
- отделение от рения 222
- Этанолтиурамдисульфид 22
- Этилдितिокарбамат этиламмония
  - осаждение ионов металлов 180
  - скорость распада в щелочной среде 35
- Этиловый эфир диэтилдितिокарбамовой кислоты
  - дипольный момент 64 сл.
  - кинетика гидролиза и распада 39, 40
  - синтез 21
  - скорость обмена с элементарной серой 66
  - состав и строение комплексов металлов 197
- Этиловый эфир гексаметилендितिокарбамовой кислоты
  - кинетика гидролиза и распада 40
  - константы производных 27
  - реагент для концентрирования золота 220
  - реагент для отделения 225
  - состав и строение комплексов металлов 197 сл.
- Этилен-бис-дितिокарбамат динатрия
  - взаимодействие с ионами металлов 194
  - высота полярнографической волны 54
  - константы диссоциации 52
  - окислительно-восстановительные реакции 53
  - определение
    - газо-хроматографическое 76
    - методом ИК-спектроскопии 74
  - разделение хроматографическое 76
  - реагент для обнаружения молибдена 212
  - спектры ИК и УФ 62
  - скорость распада в кислой среде 37
  - структура полимерного комплекса меди(I) 195
  - синтез 20
- Эфиры дитиокарбамовых кислот
  - гидролиз 39
  - группы экстрагируемых элементов 196
  - дипольные моменты 65
  - кинетика распада 40
  - масс-спектры 63
  - спектры ПМР 64
  - строение комплексов ртути 197
  - экстракция ВКС 197
  - золота и осмия 197
  - электронные спектры 58

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие к серии «Аналитические реагенты» . . . . .</b>	<b>5</b>
<b>От автора . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>Введение . . . . .</b>	<b>9</b>
<b>Глава 1. Синтез и свойства реагентов . . . . .</b>	<b>14</b>
Синтез дитиокарбаматов . . . . .	14
Дитиокарбаматы вторичных аминов . . . . .	17
Дитиокарбаматы первичных аминов . . . . .	17
Дитиокарбаматы азиды и гидразинов . . . . .	18
Дитиокарбаматы аминокислот и родственных соединений . . . . .	19
Дитиокарбаматы диаминов . . . . .	20
Эфиры дитиокарбаматов . . . . .	21
Тиурамдисульфиды . . . . .	22
Полидитиокарбаматные смолы . . . . .	23
Устойчивость реагентов. Кинетика и механизм распада . . . . .	24
Кислотно-основные свойства дитиокарбаматов . . . . .	41
Окислительно-восстановительные свойства и электрохимическое поведение дитиокарбаматов . . . . .	52
Строение реагентов . . . . .	57
Определение дитиокарбаматов . . . . .	67
<b>Глава 2. Реакции дитиокарбаматов с элементами. Состав, строение и свойства образующихся соединений . . . . .</b>	<b>77</b>
Введение . . . . .	77
Дитиокарбаматы вторичных аминов . . . . .	89
Элементы I группы . . . . .	98
Медь . . . . .	98
Серебро . . . . .	103
Золото . . . . .	106
Элементы II группы . . . . .	109
Цинк . . . . .	109
Кадмий . . . . .	113
Ртуть . . . . .	115
Элементы III группы . . . . .	118
Галлий . . . . .	118
Индий . . . . .	119
Таллий . . . . .	121
Лантаниды . . . . .	123
Элементы IV группы . . . . .	123

Титан . . . . .	123
Цирконий . . . . .	124
Германий . . . . .	125
Олово . . . . .	125
Свинец . . . . .	127
Элементы V группы . . . . .	130
Мышьяк . . . . .	130
Сурьма . . . . .	133
Висмут . . . . .	134
Ванадий . . . . .	136
Ниобий . . . . .	139
Тантал . . . . .	142
Элементы VI группы . . . . .	142
Хром . . . . .	142
Молибден . . . . .	144
Вольфрам . . . . .	149
Уран . . . . .	150
Селен . . . . .	151
Теллур . . . . .	153
Элементы VII группы . . . . .	157
Марганец . . . . .	157
Технеций . . . . .	160
Рений . . . . .	161
Элементы VIII группы . . . . .	163
Железо . . . . .	163
Кобальт . . . . .	168
Никель . . . . .	171
Палладий . . . . .	174
Платина . . . . .	175
Родий . . . . .	177
Иридий . . . . .	177
Рутений . . . . .	178
Осмий . . . . .	179
Дитиокарбаматы первичных аминов . . . . .	179
Дитиокарбаматы азида и гидразинов . . . . .	183
Дитиокарбаматы аминокислот и родственных соединений . . . . .	187
Дитиокарбаматы диаминов . . . . .	193
Эфиры дитиокарбаматов . . . . .	196
Тиурамдисульфиды . . . . .	198
Полидитиокарбаматные хелатные смолы . . . . .	203
Реакции обмена . . . . .	205
Гетерогенные системы . . . . .	205
Гомогенные системы . . . . .	208
<b>Глава 3. Применение дитиокарбаматов для анализа . . . . .</b>	<b>212</b>
Методы обнаружения . . . . .	212
Методы концентрирования . . . . .	214
Методы разделения . . . . .	221
Методы маскировки . . . . .	228

Гравиметрические методы .	230
Титриметрические методы .	231
Фотометрические методы . . . . .	237
Экстракционно-фотометрические методы .	241
Атомно-абсорбционные методы .	253
Эмиссионно-спектральные методы .	261
Полярографические методы . . . . .	263
Методы газожидкостной хроматографии и масс-спектрографии	267
Радиоактивационные, радиометрические и рентгенофлуорес-	
центные методы . . . . .	269
Методы, основанные на реакциях обмена .	273
Другие методы . . . . .	279
<b>Литература .</b>	<b>281</b>
<b>Предметный указатель .</b>	<b>328</b>
<b>Оглавление .</b>	<b>340</b>



**Владлен Михайлович Бырько**  
**ДИТНОКАРБАМАТЫ**

Серия «Аналитические реагенты»

Утверждено к печати  
Ордена Ленина Институтом геохимии  
и аналитической химии им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Редактор издательства *Т. Н. Теплова*  
Художник *В. Г. Виноградов*  
Художественный редактор *С. А. Литвак*  
Технический редактор *Н. А. Типикина*

ИБ № 24394

Сдано в набор 04.10.83  
Подписано к печати 03.05.84  
Т-05668. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Бумага типографская № 2  
Гарнитура литературная  
Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 21,5. Усл. кр.-отт. 21,75  
Уч.-изд. л. 28,7. Тираж 1200 экз. Тип. зак. 843  
Цена 4 р. 80 к.

Издательство «Наука»  
117864 ГСП-7 Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

Ордена Трудового Красного Знамени  
Первая типография издательства «Наука»  
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

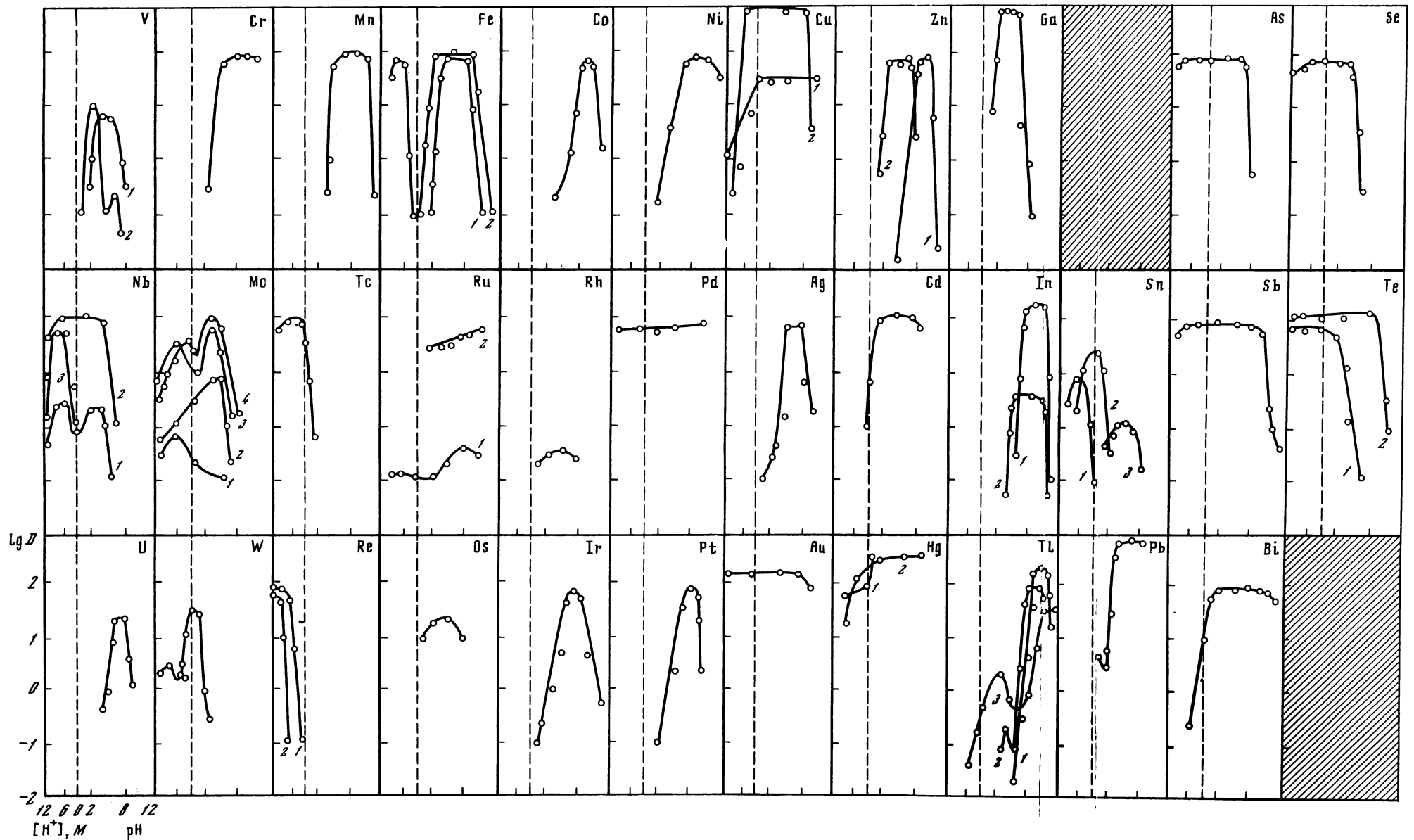


Рис. 16. Экстракция дитиокарбаматов элементов в зависимости от рН и кислотности среды

Пояснения к кривым экстракции для каждого конкретного элемента даны в тексте

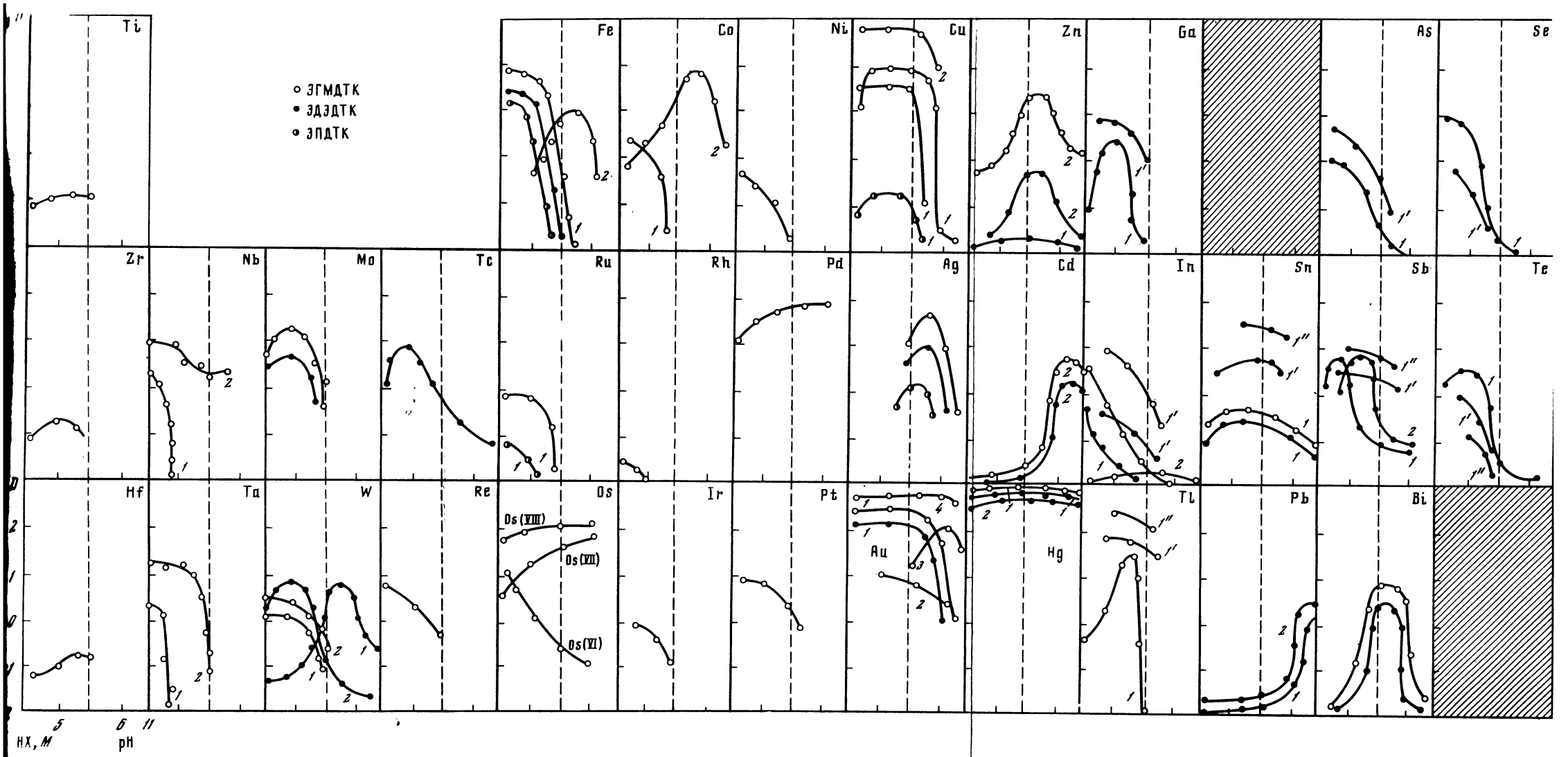


рис. 19. Экстракция элементов этиловыми эфирами дитиокарбамовых кислот  
 пояснения к кривым экстракции для каждого конкретного элемента даны в тексте