

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1975 г.

ТОМ XLIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.882 : 546.883

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

C. B. Елинсон

Современные прецизионные спектрофотометрические и экстракционно-спектрофотометрические методы определения ниобия и тантала основаны на применении разнолигандных (тройных, четверных, смешанных) комплексных соединений этих элементов с органическими реагентами. Эти методы позволяют определять ниобий и tantal в сложных материалах без разделения компонентов, что значительно расширило аналитические возможности в химии ниобия и тантала.

Библиография — 131 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1537
II. Спектрофотометрическое определение ниобия и тантала в составе разнолигандных комплексов	1540
III. Применение разнолигандных комплексов в экстракционно-фотометрических методах	1547
IV. Разнолигандные комплексы в титриметрических и гравиметрических методах определения ниобия и тантала	1551

I. ВВЕДЕНИЕ

Неорганический химический анализ в последнее время развивается по двум основным направлениям. С одной стороны, много внимания уделяется вопросам целенаправленного синтеза органических реагентов, применяемых в спектрофотометрическом, экстракционно-фотометрическом, хроматографическом и других методах анализа, для обеспечения их большей специфичности и чувствительности по отношению к неорганическим ионам. Другое направление связано с более широким применением в неорганическом анализе тройных, четверных, многокомпонентных (смешанных), или, как их еще называют, разнолигандных комплексов. В смешанных комплексах, содержащих различные типы группировок, отчетливее проявляются индивидуальные особенности элемента: способность к координации (не столь явно выраженная в однороднолигандных комплексах), стабилизация неустойчивых валентных состояний, создаются более благоприятные условия для перехода из одного валентного состояния в другое. Применение реакций образования разнолигандных комплексов в спектрофотометрическом анализе позволяет значительно улучшить возможности определения многих элементов, в том числе ниobia и тантала.

Химия разнолигандных комплексных соединений в приложении к аналитической химии развита в работах Бабко^{1,2}, Алимарина³, Пилипенко⁴ и др. Подробный обзор по применению разнолигандных комплексов дан в работах⁴⁻⁵.

Применение органических реагентов сильно расширило возможности спектрофотометрического анализа неорганических ионов. В первый период в основном использовались двухкомпонентные системы, но проблемы чувствительности и селективности при использовании системы металлоион — органический реагент еще не были в достаточной мере разрешены.

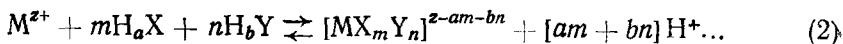
На чувствительность фотометрических реакций, выражаемую молярным коэффициентом светопогашения (ϵ), большое влияние оказывает стабильность образующихся хелатов. Максимальное значение ϵ можно теоретически оценить⁶ величиной $\epsilon_{\text{макс.}} = 1 \cdot 10^5$. Но такую высокую чувствительность дает очень небольшое количество реагентов. Для увеличения чувствительности в органические реагенты вводят новые хромофорные группы, используя возможно более селективные комплексанты; необходимо, чтобы спектр полученного двухкомпонентного комплекса сильно отличался от спектра реагента. Выбор селективных реагентов затруднен еще и потому, что некоторые металлоионы (Nb и Ta; Zr и Hf; Mo и W и т. д.) очень близки по электронной структуре, по ионным радиусам и ионным потенциалам. Повышения селективности можно добиться заменой лигандов, введением заместителей, изменением расстояния донорных групп внутри молекулы. Селективность аналитической реакции можно заметно повысить маскированием, но оно тоже имеет свои границы, поскольку применяемый для этой цели реагент может реагировать и с маскируемым ионом.

Значительного повышения чувствительности и селективности можно достигнуть применением разнолигандных комплексов с использованием их оптических свойств. В первую очередь следует отметить тройные комплексы, хотя в последнее время появляется ряд сообщений о применении в спектрофотометрическом анализе четверных комплексов^{7,8}.

В ряде случаев (особенно для высоковалентных тяжелых металлов) при взаимодействии двухкомпонентной системы MX с новым лигандом Y механизм комплексообразования не основан на конкурентных отношениях, т. е. на вытеснении третьим компонентом одного из прежних компонентов, и взаимодействие в системе представляет более сложный процесс, чем реакция

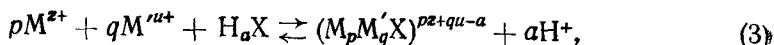


Новый лиганд входит в состав координационной сферы, образуя разнолигандный комплекс:



Процесс образования разнолигандного комплекса достаточно сложен. Новый лиганд может образовывать ионный ассоциат с первым однороднолигандным комплексом; он может вытеснять молекулы воды из координационной сферы, хотя в принципе такие комплексы как $M(H_2O)_nX_m$ и MH_nX_m относятся к группе разнолигандных комплексов. Во многих случаях в экстракционных процессах также образуются разнолигандные комплексные соединения.

Меньшее значение в аналитической химии имеют комплексы с различными металлами, получаемые по уравнению



так как на практике работают с избытком лигандов и образование таких комплексов подавляется. Можно привести только несколько примеров использования таких комплексов в аналитической практике: а) непрямое полярографическое определение циркония в виде соединения Zr—Pb — тартрат⁹ и фотометрическое определение кадмия в виде соединения Cd—Fe — тартрат¹⁰; б) система Sn—Fe — диметилглиоксим, исследованная в приложении к аналитической химии Бабко и Михельсон^{11, 12}. Комплекс использован Елинсоном и Цветковой¹³ для разработки метода определения олова в сплавах с цирконием и ниобием; в) образование комплексов типа $M_pM'_qX$ может объяснить наблюдаемую Алимариной и Гибalo¹⁴ экстракцию металлоионов посредством других металлоионов.

Особое значение имеют координационные соединения, образованные по уравнению (2) одним металлом и двумя или несколькими лигандами.

В ряде работ показано, что электростатическое взаимодействие в комплексе и лигандный эффект способствуют образованию разнолигандного комплекса. Электростатическими расчетами было показано, что образование разнолигандных комплексов всегда энергетически более выгодно, чем образование однороднолигандных комплексов^{15—20}. Существуют две возможности образования разнолигандных комплексов. Последние могут образовываться тогда, когда комплексообразование с одним лигандом дает координационно ненасыщенные соединения. Тогда второй лиганд может внедриться, заняв некоторые или все оставшиеся координационные места у иона металла. Другая возможность имеется в том случае, когда однолигандный комплекс фактически насыщен, но не все валентности неорганического иона компенсированы. При этих условиях разнолигандный комплекс образуется вследствие ассоциации второго лиганда и первого заряженного комплекса. Типичным примером может служить образование ассоциата хлорогаллата с диантонирилметаном или его производными ($GaCl_4$ — ДАПМ), экстрагирующегося хлороформом, а также многочисленные ассоциаты, описанные в работах Блюма²¹ и других авторов^{22—26}.

Химия комплексных соединений переходных металлов в растворах — это в значительной степени химия разнолигандных комплексных соединений. Большое многообразие разнолигандных комплексов (MX_mY_n) объясняется повышенной устойчивостью их в растворах по сравнению с комплексами с одинаковыми лигандами. Образование комплексов с различными лигандами приводит и к заметным изменениям физико-химических свойств соединений: изменению оптических свойств, повышению или понижению растворимости, появлению способности извлекаться органическими растворителями; поэтому перспективно использование экстракции окрашенных разнолигандных комплексов, содержащих в качестве одного из лигандов органический комплексообразующий реагент (например, полифенолы). Но одно из главных достоинств разнолигандных комплексов — возможность значительного повышения чувствительности и селективности аналитических реакций, благодаря их высокой координационной способности. Спектры поглощения таких комплексов отличаются от спектров однороднолигандных систем.

Здесь уместно подчеркнуть, что поскольку аналитическая химия представляет собой химию растворов, то большинство аналитических реакций основано на использовании разнолигандных комплексов и, по мнению Пилипенко и Тананайкс²⁷, образование разнолигандных комплексов в растворе является скорее правилом, чем исключением, как это считалось раньше. Если учесть, что, кроме основных компонентов, в однороднолигандный комплекс могут входить молекулы воды или органического растворителя, а также гидроксильные ионы, которые образуются при

гидролизе, то подавляющее большинство аналитических систем окажется разнолигандными.

Роль разнолигандных комплексов в аналитической химии трудно переоценить. Сотни спектрофотометрических и экстракционно-фотометрических методов определения неорганических ионов основаны на использовании разнолигандных комплексов. За последние восемь лет (1966—1973 гг.) опубликовано более шестисот работ, связанных с ними. Дальнейшее изложение будет посвящено применению разнолигандных комплексов в одном из наиболее трудных разделов аналитической химии, а именно в анализе ниобия и тантала²⁸.

II. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СОСТАВЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

1. Комплексы металлов с двумя различными электроотрицательными лигандами

До недавнего времени полагали, что реагенты типа металлохромных индикаторов не дают цветных реакций с ниобием и tantalом. Объясняли это тем, что в результате гидролиза в растворе образуются различные малоактивные гидролизованные и многоядерные формы, не способные реагировать с металлохромными индикаторами, работающими в слабокислых растворах. Однако опыты показали, что в присутствии сильных комплексообразующих лигандов (тартрат-, оксалат-, фторид-ионов и др.) некоторые органические реагенты дают очень контрастные цветные реакции с ниобием и tantalом за счет образования разнолигандных комплексных соединений. При этом один из лигандов разрушает полимерные ионы ниобия или tantalа и удерживает их в растворе, другой — металлохромный индикатор — является хромофором образовавшегося прочного тройного комплекса²⁹. В химии ниобия и tantalа разнолигандные комплексы играют особую роль, представляя собой основу для наиболее контрастных, чувствительных и селективных современных спектрофотометрических методов определения этих элементов²⁸.

a) Комплексы с полифенолами

Примером разнолигандных комплексов с двумя электроотрицательными лигандами могут служить пирогаллатные комплексы tantalа. При отсутствии других комплексообразователей tantal образует с пирогаллом в кислой среде бесцветный комплекс (имеющий полосу поглощения при $\lambda=340 \text{ нм}$); при введении оксалат-ионов в раствор пирогаллатного комплекса tantalа наблюдается ослабление полосы при 340 нм и появление новой полосы при 420 нм . Образование этого разнолигандного комплекса лежит в основе известных фотометрических методов³⁰⁻³⁴.

В работах Бабко и Лукачины³⁵ рассмотрен пирогаллатный метод определения tantalа и ниобия при их совместном присутствии, основанный на том, что в кислой среде образуется окрашенный тройной оксалатно-пирогаллатный комплекс tantalа, тогда как ниобий дает бесцветный оксалатный комплекс. Таким образом, дифференцирующим лигандом для ниобия и tantalа в кислой среде является не пирогаллол, а третий компонент, в данном случае $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. При увеличении рН возрастает концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и пирогаллат-ионов (Pg^{2-}). Однако $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — более сильная кислота, поэтому при $\text{pH} > \text{pK}_2$, т. е. $\text{pH} > 4$ и постоянной общей концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ не растет, в то время как у более слабой пирогалловой кислоты концентрация ионов Pg^{2-} продолжает непрерывно возрастать. В результате при увеличении рН ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ вытесняются из координационной сферы tantalа и нио-

бия и остаются лишь пирогаллатные комплексы: окрашенный ниобиевый и бесцветный tantalовый. Наоборот, в более кислой среде ($\text{pH} < 4$) равновесие сдвинуто в сторону образования бесцветных оксалатных комплексов ниобия с вытеснением Pg^{2-} из координационной сферы. В результате исследования выбраны оптимальные условия для определения ниобия и tantalа. Ниобий определяют в слабощелочной среде при $\text{pH} = 7-8$; $[\text{Pg}^{2-}]_{\text{общ.}} = 0,2 \text{ M}$; $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \approx 0,1 \text{ M}$. Тантал определяют в составе разнолигандного комплекса $[\text{TaOC}_2\text{O}_4\text{Pg}_2]^{3-}$ с $\lambda = 400 \text{ нм}$ при $\text{pH} = 2-3$; $[\text{Pg}^{2-}] = 1,3-1,4 \text{ M}$; $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \geq 0,2 \text{ M}$.

Отмечено образование разнолигандных комплексов ниобия с пирогаллом и комплексоном III. Пирогаллатные комплексы были использованы для разработки экстракционно-фотометрических методов определения tantalа в присутствии ниобия, которые обсуждаются ниже.

Из других полифенолов разнолигандные комплексы дает пирокатехин с tantalом в присутствии $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. На этом основан фотометрический метод определения tantalа^{36, 37}. Метод был модифицирован³⁸ введением комплексона III. Автор³⁸ обратил внимание на то, что комплексон III, который обычно вызывает обесцвечивание большинства комплексов металлов, наоборот, усиливает окраску пирокатехинового комплекса ниобия и входит в состав разнолигандного комплекса. Таким образом, можно утверждать, что образование разнолигандных окрашенных соединений типа MX_mY_n происходит и в тех случаях, когда хромофором является не один из лигандов, а центральный атом. Комплекс подробно исследовали в более поздних работах^{39, 40}. Тем не менее, метод остается малоизбирательным и малочувствительным. При измерении оптической плотности комплекса в области $\lambda = 385-395 \text{ нм}$ влияние ниобия в значительной степени устраняется, но мешает титан.

Описан ряд методов с применением тетрафениларсония^{41, 42}. Значительный интерес представляют методы, сочетающие тетрафениларсоний с роданид-ионами⁴². К разнолигандным комплексам можно отнести пероксидные комплексы ниобия и tantalа с различными органическими красителями⁴³, а также роданидные комплексы ниобия с бензоилфенилгидроксиламином (БФГА)⁴⁴, с диокси-3,4-фенил-4-азобензолом⁴⁵.

В группу комплексов с различными электроотрицательными лигандами входят тартратные, оксалатные, цитратные и пероксидные комплексы ниобия и tantalа со многими металлохромными индикаторами. Наиболее чувствительны и дают контрастные и глубокие окраски с ниобием реагенты, содержащие оксипиридилиазо- и *o,o*-диоксиазогруппы. К таким реагентам относятся 4-(2-пиридилиазо)резорцин (ПАР) и его производные, аналоги люмогаллиона — бис-азопроизводные хромотроповой кислоты и моноазосоединения на основе Р-соли. Перспективными реагентами для ниобия являются также азосоединения с комплексоновыми группировками. Для tantalа наиболее чувствительны и селективны реагенты класса арилметановых и других основных красителей.

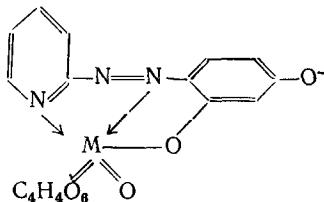
б) Разнолигандные комплексы ниобия и tantalа с пиридилиазосоединениями

Пиридилиазосоединения известны как реагенты, образующие прочные комплексные соединения с ниобием и tantalом в составе тройных соединений металл — реагент — лиганд⁴⁶. В качестве третьих компонентов обычно служат комплексанты, используемые для перевода этих элементов в раствор: пероксид-, оксалат-, тартрат-, цитрат-ионы.

Из реагентов пиридинового ряда наиболее полно исследован 4-(2-пиридилиазо)резорцин (ПАР), который был предложен для фотометрического определения ниобия и tantalа в слабокислых растворах ($\text{pH} 5-6$)

в тартратной⁴⁷⁻⁴⁹, пероксидной⁵⁰ или оксалатной⁵¹ средах с высокой чувствительностью — молярный коэффициент светопогашения $\sim 3,5 \cdot 10^4$. Пиридиазосоединения относятся к весьма реакционноспособным, но мало селективным реагентам. Объясняется это тем, что солеобразующие соединения типа ПАР дают комплексные соединения с ионами, обладающими малым радиусом и большим положительным зарядом, т. е. с ионами тяжелых металлов и переходных элементов, достраивающими d - и f -оболочки⁵². Кроме ниобия и tantalа, ПАР образует окрашенные комплексные соединения с 40 элементами (U, Co, Ga, In, р. з. э., V, Pb, Cu и др.)^{53, 54}.

С целью выбора условий, при которых достигается наибольшая чувствительность и селективность реакций ниобия и tantalа с ПАР, проведено детальное исследование комплексных соединений ПАР и его аналогов с этими элементами^{55, 56}. Установлено, что окрашенные комплексные соединения с ниобием и tantalом дают те реагенты пиридильного ряда (исследовано 12 таких соединений), которые содержат OH-группу в орто-положении к диазогруппе. В этих соединениях OH-группы или другие электронодонорные группировки, находящиеся в пара-положении к азогруппе, играют роль аналитико-активных групп, резко увеличивающих чувствительность реагентов. В работах^{55, 56} показано, что ниобий (тантал) образует разнолигандное комплексное соединение с пиридилизосоединениями и комплексообразующими лигандами (тартратом, оксалатом, фторидом и др.) с валентной связью по гидроксильной группе, находящейся в орто-положении к диазогруппе, и координационной связью по азоту азогруппы:



Образованием таких соединений до некоторой степени объясняется высокая реакционная способность ПАР в реакциях с ниобием и tantalом. Входящие в качестве третьего компонента в состав комплекса тартрат-ионы (или другие подобные лиганды) разрушают полимерные ионы ниобия или tantalа и удерживают их в растворе в виде мономеров, а органический реагент — металлохромный индикатор (ПАР и его аналоги) — играет роль хромофора тройного комплекса. Существование таких разнолигандных комплексов доказано экспериментально. Было синтезировано соединение 5-(3,5-дибром-2-пиридиазо)моноэтиламино-*p*-крезол (3,5-ди-Br-ПААК), образующее в присутствии тартрат-ионов с ниобием малорастворимое в воде окрашенное комплексное соединение. Анализ выделенного в кристаллическом состоянии разнолигандного комплекса показал, что его состав может быть выражен формулой



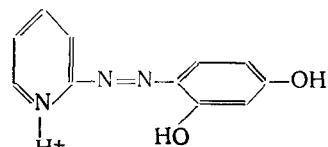
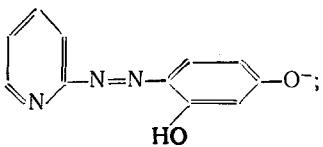
а молекулярный вес равен 778, т. е. получено прямое подтверждение образования тройного комплекса с соотношением компонентов Nb : R : тартрат = 1 : 1 : 1.

На основании вычисленных констант нестойкости комплексов было установлено, что наиболее прочные комплексы образуют бромированные пиридиазосоединения, реагирующие с ниобием (танталом) в более кис-

лых средах. Следовательно, негативирующие заместители в пиридильном кольце повышают селективность реагентов. На этом основании было предложено два новых селективных и чувствительных реагента 5-Бр-5-(2-пиридилазо)-2-моноэтил-*p*-крезол (5-Бр-ПААК) и 5-Бр-ПАР, дающих большой батохромный эффект ($\Delta\lambda = 130 - 160 \text{ нм}$) и высокие молярные коэффициенты светопогашения ($4,17 \cdot 10^4$ и $3,8 \cdot 10^4$, соответственно). Определению ниобия и тантала предложенными реагентами в сильно-кислых растворах (до концентрации HCl равной $2N$) не мешают Mo, W, U, Zr, Ti, Fe, Re и другие элементы.

По своей структуре к ПАР близок 4-(2-тиазолилазо)резорцин (ТАР), который аналогично ПАР образует с ниобием в слабокислых растворах ($\text{pH } 5-5,5$) окрашенные комплексы. Однако тиазолилазосоединения, содержащие вместо пиридинового кольца менее основное тиазольное кольцо, должны давать комплексы с ниобием в более кислых средах и, следовательно, обладать большей селективностью, чем пиридилазосоединения. В этом отношении значительный интерес представляет 5-(2-тиазолилазо)-2-моноэтиламино-*p*-крезол (ТААК); с применением ТААК разработан метод определения ниобия в сплавах, содержащих U, Zr и Mo⁵⁷.

Исследования показали, что в тартратных растворах, в отличие от других сред, разнолигандный комплекс ниобия с ПАР образуется не только при $\text{pH } 5-6$, но и при высокой кислотности (концентрация $\text{HCl } 0,5-1 N$)⁴⁹, причем эти соединения различны, так как ионное состояние ПАР в значительной степени зависит от кислотности. При $\text{pH } 5-6$ сначала диссоциирует OH-группа в пара-положении, образуя однозарядный ион в растворе^{53, 58}. В растворе с $[\text{HCl}] = 1 N$ ПАР будет находиться в форме однозарядного катиона вследствие протонизации гетероциклического азота пиридильного кольца реагента:



Кривые поглощения этих соединений отличаются друг от друга⁵⁹. Тройной комплекс в 1 N растворе HCl имеет максимум поглощения только в области 405 нм , а при $\text{pH } 5-6$ максимум находится (в зависимости от характера третьего компонента — комплексанта) при $520-540 \text{ нм}$. Кроме того, в слабокислых средах наблюдается и второй неясно выраженный максимум в области $\sim 400 \text{ нм}$, что весьма характерно для разнолигандных комплексных соединений. Так как максимум поглощения комплекса в кислом растворе близок к максимуму поглощения реагента (395 нм), для практического применения была использована дифференциальная кривая с максимумом при 540 нм . В кислом растворе отношение $\text{Nb} : \text{ПАР} = 1 : 2$ (вместо $1 : 1$ при $\text{pH } 5-6$). С увеличением кислотности резко повышается избирательность ПАР. Определению ниобия не мешают Fe, Al, Ti, Zr, Mo, W, р. з. э. и другие элементы.

Разработаны методики определения ниобия в этих условиях в стальях⁶⁰, в минеральном сырье⁵⁹, в сложных сплавах на основе меди⁶¹, дифференциальный метод определения больших количеств ниобия в сплавах и ферросплавах⁶², в частности в феррониобии.

Маскирование тантала большим избытком тартрат-ионов позволило разработать методику определения ниобия в tantalе без их разделе-

ния⁶³. В тартратном растворе tantal связан в прочный многоядерный комплекс с фактором полимеризации ~ 670 , не образующий соединений с ПАР, поэтому в 3—4%-ных растворах тартрата аммония при рН 4,5—4,8 tantal не мешает развитию окраски комплексного соединения ПАР с ниобием. Метод оказался весьма эффективным и позволяет определить 0,1% ниobia и выше в tantalовых концентратах и металлическом tantalе. Разнолигандный комплекс tantalа с ПАР был использован для определения tantalа в сталях и высоколегированных (танталом) сплавах⁶⁴. Было показано, что ПАР в присутствии лигандов, используемых для перевода ниobia и tantalа в раствор (оксалат, цитрат и др.), дает с tantalом, как и с ниобием, окрашенное комплексное соединение. Наиболее чувствительный и прочный комплекс образуется в цитратном растворе ($1 \cdot 10^{-2} M$) при рН 5,4. В этих условиях ниобий не образует окрашенного соединения. Однако более 1 мг ниobia в объеме 50 мл увеличивает оптическую плотность раствора tantalа. Стабильные и воспроизводимые результаты можно получить только при наличии одной и той же реакционноспособной формы tantalа, что достигается выбором одинаковых условий приготовления растворов пробы и стандартных растворов (кипячение исходных растворов при одном и том же значении рН 2,3—2,8 после переведения сплавов в раствор, введение никеля в стандартные растворы tantalа). При содержании в образце стали менее 5% tantalа определение ведут не по калибровочному графику, а по стандартному образцу стали⁶⁴.

Таким образом, используя разнолигандные комплексы с ПАР, можно значительно увеличить селективность определения ниobia и tantalа. Пути дальнейшего увеличения селективности — использование реагентов с негативирующими заместителями, использование лигандов разнолигандного комплекса в качестве маскирующих агентов (тартрат, цитрат), увеличение кислотности при получении комплексов ниobia с ПАР — обсуждены в работе⁶⁵.

Исследованы и другие комплексы с производными резорцина. Разработан метод определения ниobia в виде разнолигандного комплекса с H_2O_2 и фенафтоловозорцином⁶⁶. В другой работе H_2O_2 использована в сочетании с морином⁶⁷. Разработанный с помощью этих реагентов флуоресцентный метод позволяет определять ниобий с чувствительностью 0,004 мкг/мл.

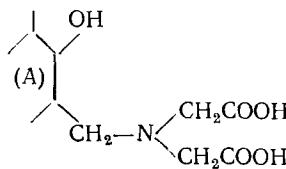
в) Разнолигандные комплексы ниobia с O,O'-диоксиазосоединениями

Органические соединения, содержащие в своем составе O,O' -диоксиазогруппировку, дают весьма характерные цветные реакции с ниобием. Соединения такого вида можно разделить по структурным особенностям на две группы. К первой относятся люмогаллион и многие бис-азопроизводные хромотроповой кислоты — структурные аналоги арсеназо III (сульфохлорфенол С, сульфометанилфенол, нитросульфофенол С и др.), ко второй — антраценхромфиолетовый и другие монопроизводные Р-соли (пикрамин Р, магнезон, пикрамин-эпсилон и т. д.); все они образуют с тартратным (или с остатком другой оксикислоты) комплексом ниobia разнолигандный комплекс. Из первой группы реагентов наибольший интерес представляет сульфохлорфенол С, или 2,7-бис(азо-2-окси-3-сульфо-5-хлорбензол)-1,8-диоксиафталин-3,6-дисульфокислота (СХФС). Этот краситель широко используется для определения ниobia^{68—72}. Во второй группе наиболее интересен пикрамин Р, или 3,5-динитро-2-оксибензол <1-азо-1>-2-оксиафталин-3,5-дисульфокислота. Оба реагента, СХФС и пикрамин Р, дают окрашенные комплексы с ниобием при высо-

кой кислотности раствора, обладают хорошей селективностью и позволяют определять ниобий в металлах и сплавах без разделения компонентов. СХФС и его аналоги в три раза чувствительнее ($\epsilon = 3,6 \cdot 10^4$), чем пикрамин Р ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^4$). СХФС используется для определения микротомических количеств ниобия в металлах⁷³; пикрамин Р — для определения больших количеств ниобия в сплавах и интерметаллидах с содержанием до 70—80% ниобия фотометрическим или дифференциальным методом⁷⁴.

г) Разнолигандные комплексы ниобия с металлохромными индикаторами, содержащими комплексоновые группировки

Значение разнолигандных комплексов для определения ниобия и тантала можно хорошо проследить на реагентах, содержащих комплексоновые группировки: ксиленоловом оранжевом (КО) и метилтимоловом синем (МТС). Казалось маловероятным, что эти реагенты, не содержащие характерные для ниобия и тантала OH-группы в орто-положении к азогруппе, способны давать комплексы с ниобием и танталом. Действительно, в первых сообщениях реакцию ниобия с ксиленоловым оранжевым относили к нечувствительным; это объясняется тем, что опыты проводили без дополнительных лигандов — оксалат- или тартрат-ионов, при комнатной температуре. Позже выяснилось, что в присутствии любого из этих лигандов при нагревании образуется интенсивно окрашенный комплекс. Известно, что при pH 3—3,5 образуются достаточно прочные комплексы ниобия с комплексоном III, а тантал комплексуется с ним довольно слабо. Аналогично КО и МТС, содержащие комплексоновые группировки, в оксалатном или тартратном растворе дают при pH 2—4 достаточно прочные ярко окрашенные комплексы с ниобием и слабо взаимодействуют с танталом. КО в качестве реагента на ниобий предложили Бабко и Штокало⁷⁵. Он был использован для определения ниобия в некоторых сплавах⁷⁶. МТС в качестве реагента на ниобий исследовали Елинсон и Мирзоян⁷⁴. Тот факт, что ниобий с МТС реагирует в молярном отношении 1 : 1, а в отсутствие достаточного количества оксалата или других аналогичных лигандов комплекс Nb — МТС вообще не образуется, дает основание считать, что, как и в случае с пиридиназо-соединениями, оксалат-ионы входят в состав окрашенного соединения, образуя разнолигандный комплекс в соотношении Nb : C₂O₄²⁻ : МТС = 1 : 1 : 1. Оксалат- или тартрат-ионы разрушают полимерные ионы ниобия. При pH 2—3 ниобий легко гидролизуется и без этих лигандов не мог бы конкурировать с протонами МТС или КО при образовании комплекса. Исследования показали, что комплексообразование МТС и КО с ниобием обусловлено группировкой (A), т. е. наиболее реакционноспособными гидроксильными аминными и карбоксильными группами.



2. Определение Nb и Ta в виде сложных гетерополикислот

Ниобий (и тантал) образует разнолигандные фосфорно-ниобиево-молибденовые комплексы, отличающиеся большой прочностью и лучшей растворимостью по сравнению с обычными гетерополикислотами. Полосы поглощения этих комплексов более сдвинуты к видимой области, в то время как двойной восстановленный танталово-молибденовый комплекс

поглощает в ИК-области ($\lambda=820 \text{ нм}$)⁷⁸. Фосфорно-ниобиево-молибденовый комплекс может быть восстановлен до синего комплекса, интенсивность окраски которого пропорциональна концентрации ниobia (чувствительность 0,1 $\mu\text{г}/\text{мл}$). В⁷⁹ уточнены условия этой реакции и разработаны методы определения ниobia в рудах, а для определения больших содержаний ниobia разработан дифференциальный спектрофотометрический метод⁸⁰. Определению ниobia мешает титан; влияние вольфрама устраняется избытком фосфата. На образование разнолигандных гетерополикомплексов основаны методы определения ниobia и титана в сплавах⁸¹, ниobia в сталях⁸². Разработана методика определения малых концентраций ниobia по образованию ниобиймолибденовой сини⁸³.

3. Комpleксы с двумя различными электроположительными атомами и одним электроотрицательным лигандом

Комплексы с двумя электроположительными металлами не нашли такого широкого применения, какое имеют разнолигандные комплексы с двумя электроотрицательными лигандами. Однако можно привести некоторые случаи образования смешанных комплексов ниobia и тантала с каким-либо электроотрицательным ионом, когда тантал становится трудноустранием помехой для определения ниobia при их совместном содержании в больших количествах. Например, соединения смесей ниobia и тантала с H_2O_2 . Ниобий связывает одну молекулу H_2O_2 настолькоочно, что в слабокислой среде она не титруется перманганатом калия. Если прибавить избыток титрованного раствора H_2O_2 , то в отсутствие тантала можно определить концентрацию ниobia, оттитровав свободную H_2O_2 перманганатом⁸⁴, но при наличии тантала ниобий не удерживает молекулы H_2O_2 вследствие образования смешанного пероксидного комплекса ниobia и тантала. В присутствии фосфорной кислоты пероксидный комплекс ниobia разрушается, и тогда только тантал образует прочный пероксид⁸⁵.

Другой пример — образование смешанных комплексов ниobia и тантала с тартрат-ионами. В разработанном методе определения ниobia в присутствии больших количеств тантала с помощью ПАР⁶³ при $\text{pH} 4,5-4,8$ удается тантал связать большим избытком тартрат-ионов в прочный малореакционноспособный многоядерный комплекс и избежать таким образом образования смешанного комплекса ниobia и тантала с ПАР. В этом случае удается с большой точностью определить ниобий даже в металлическом тантале⁶³. При определении больших количеств ниobia (10—80%) дифференциальным спектрофотометрическим методом с ПАР в 1 N растворе HCl ⁶² более 50 $\mu\text{г}$ тантала в пробе уже мешает определению, так как в 1 N растворе HCl тартратный комплекс тантала не настолько прочен, чтобы не давать смешанный комплекс с ниобием и ПАР.

Такие помехи со стороны тантала при определении ниobia некоторые исследователи (Бабко, Белчер) назвали «потерей индивидуальных свойств», что неточно отражает истинное поведение этих элементов в растворах. Нам это представляется типичным случаем образования смешанного комплекса разных металлов не с потерей, а проявлением индивидуальности близких по физико-химическим свойствам элементов (явления сополимеризации, комплексообразования при близких ионных радиусах и т. д.).

Примером смешанных комплексов двух разных металлов могут служить смешанные виннокислые комплексы тантала и циркония⁸⁶. В результате исследования методами сдвига равновесия и изомолярных серий установлено, что в 0,5 M растворе винной кислоты при $\text{pH} 2$ и 10-

кратном избытке циркония образуется комплекс состава $Ta : Zr : Tart = 1 : 1 : 2$. Тантал, входящий в состав смешанного виннокислого комплекса, не реагирует с ПАР²⁸, что следует учесть при анализе таких систем.

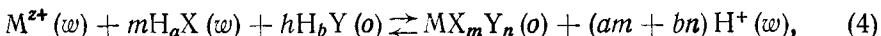
III. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ № и Та В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

1. Экстракционно-фотометрические методы определения ниобия

К группе разнолигандных комплексов, образующихся при взаимодействии ниобия или тантала с двумя электроотрицательными лигандаами, относится ряд соединений, лежащих в основе весьма чувствительных и селективных экстракционно-фотометрических методов определения ниобия и тантала.

Экстракция является широко известным приемом повышения чувствительности и селективности аналитических реакций; этим путем можно резко увеличить чувствительность фотометрических методов.

Экстракцию с образованием разнолигандных комплексов можно выразить следующим уравнением:



где w — водная фракция; o — органическая фракция. На измерении оптической плотности полученного в органической фазе соединения $MX_mY_n(o)$ основаны многочисленные экстракционно-фотометрические методы. Если коэффициент распределения MX_m очень мал, то существенную роль играет средство H_bY к MX_m . В системе в процессе экстракции будет происходить непрерывный сдвиг равновесия в сторону образования MX_mY_n , и можно получить более высокий коэффициент распределения MX_mY_n по сравнению с MX_m .

Особое значение имеет в аналитической химии экстракция комплексов в присутствии гидрофобных органических оснований. Исследования показали, например, что хелатное соединение молибдена с пирокатехином в присутствии тетрафениларсония (так же, как и в присутствии пиридина) можно экстрагировать из водной фазы органическими растворителями²⁷. Процесс экстракции здесь объясняется синергетическим эффектом, но в основе его лежит образование разнолигандного комплексного соединения. Использование тетрафениларсония, как и тетрафенилфосфония, для экстракции ниобия оказалось довольно эффективным приемом. В присутствии тетрафениларсония ниобий образует также разнолигандный комплекс с роданид-ионом состава $[(C_6H_5)_4As]_2[NbO(NCS)_5]$, экстрагирующийся органическими растворителями. Образование такого комплекса лежит в основе экстракционно-фотометрического метода определения ниобия²⁸. Аналогичным образом соединения, образованные диоктиламиноэтанолом (ДОАЭН) и фторид-ионом с ниобием или танталом, экстрагируются хлороформом в виде $(DOAEN)_2[NbOF_5]$ ²⁹.

В процессе экстракции могут, в частности, получаться комплексные соединения типа $MX_mY_n^{\circ}$ или $[MX_m(RY)_n]^{\circ}$, где Y — органическое основание. Если в первом случае Y дает донорный атом для образования электронной пары, координируя металлоион, то в другом случае Y в форме ониевого соединения входит в ассоциат. Анионные комплексы, которые гидратизируются, присоединяя группу SO_3H , образуют сольваты с аммонийным, арсониевым или фосфониевым катионом и экстрагируются в виде ионного ассоциата. Ниже приведен ряд экстракционно-фотометрических методов, основанных на экстракции этих двух типов разнолигандных комплексов.

Упомянутый выше сульфохлорфенол в сочетании с дифенилгуанидином был использован для экстракционно-фотометрического определения ниобия с помощью *n*-бутанола. Fe, Mo и Zr связываются тиогликолевой кислотой и комплексоном⁹⁰.

Экстракция комплексных соединений, содержащих сульфо-, карбоксильные или гидроксильные группы, основана на том, что алкил- или ариламины и соли этих аминов образуют с комплексами ниобия соединения в виде замещенных аммониевых солей (R_3NR), которые хорошо экстрагируются. Так, экстрагирующиеся хлороформом разнолигандные комплексы образуются в системе ниобий — салициловая кислота — органическое основание⁹¹.

Предложен экстракционно-фотометрический метод определения ниобия в присутствии Ta, Ti, U, Zr, Fe, Sn, основанный на образовании разнолигандного экстрагирующегося комплекса с SCN⁻-ионами и пирролидиндитиокарбаматом⁹² (в соотношении 1 : 2 : 2).

Экстракцией полифенольных комплексов ниобия в присутствии четвертичных аммониевых оснований с длинной углеродной цепью улучшены обычные пирокатехиновый и пирогаллатный методы определения ниобия; чувствительность определения ниобия резко увеличилась^{93, 94}. Выбором оптимальных условий удается эlimинировать влияние tantalа, также экстрагирующегося указанными реагентами. Лучшие результаты получены при экстракции ниобия с хлоридом полиэтокси-1,5-стеарилметиламмония.

Изучена большая группа комплексных соединений ниобия, содержащих два органических реагента, один из которых образует с ниобием растворимое внутрекомплексное соединение, а другой — малорастворимое^{95, 96}. Интерес представляют следующие соединения (с соотношением компонентов 1 : 2 : 2): ниобий — пирролидиндитиокарбаминат — пирокатехин, ниобий — БФГА — пирокатехин, ниобий — БФГА — пирогаллол, ниобий — купферон — пирокатехин, ниобий — пирокатехин — диантропилпропилметан. Соединения практически полностью экстрагируются хлороформом. Метод интересен еще и тем, что ниобий можно определять в присутствии 20-кратных количеств титана и tantalа. Молярный коэффициент светопогашения $\epsilon = 1,4 \cdot 10^4$.

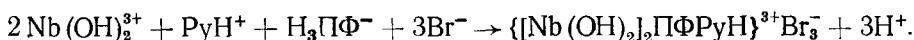
Изучена экстракция ряда металлов, образующих разнолигандные комплексы с арсеназо I и дифенилгуанидинием^{97, 98}. Из кислых растворов экстрагируются амиловым, изоамиловым, бутиловым спиртами ниобий, tantal, титан, цирконий, гафний, торий; из слабокислых и нейтральных растворов — железо, алюминий, бериллий, скандий, иттрий, лантан, медь. Исследована экстракция ниобия и ряда других элементов в виде разнолигандных комплексов, образуемых металлами с *o,o'*-диокси-*o*-карбокси- и оксизосоединениями (кислотным хромтемно-синим, эриохромчерным T, магнезоном, кислотным хромкрасным и др.) и органическими катионами⁹⁹. Экстракция проходит в широкой области pH. Предполагается, что экстрагируются ионные ассоциаты, в которых анионом являются внутрекомплексные соединения.

Разнолигандные комплексы большой группы металлов, в том числе и ниobia, с хромазуролом и дифенилгуанидинием хорошо экстрагируются и позволяют определять многие элементы с большой чувствительностью^{100, 101}. Пероксокомплексы ниобия и tantalа реагируют с оксалатионами с образованием соединений, экстрагирующихся триоктиламиами¹⁰². Таким образом Nb и Ta могут быть отделены от Fe, Ti, Mn, V, Al и других элементов. Триоктиламин и некоторые N-замещенные амины в растворах неорганических кислот использованы для экстракционного разделения ниобия и tantalа с помощью хлороформа^{103—105}.

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения ниобия, основанный на образовании разнолигандного соединения ниобия с пирокатехином (ПК) и феноилтрифторацетоном (ФТФА) в соотношении Nb : ПК : ФТФА = 1 : 2 : 3, экстрагирующегося хлороформом. Комплекс поглощает при $\lambda = 414 \text{ нм}$; $\epsilon_{414} = 7,7 \cdot 10^3$; чувствительность 2 $\mu\text{г}/\text{мл}$ Nb¹⁰⁶. Недавно было показано, что смешанные комплексы ниобий — пирокатехин — фенилбензоилпирацолон и ниобий — роданид — фенилбензоилпирацолон образуют хорошо экстрагирующиеся органическими растворителями соединения с соотношением компонентов соответственно 1 : 2 : 1¹⁰⁷.

Экстракция разнолигандных органических комплексов ниобия и тантала оксином в хлороформе¹⁰⁸ или метилизобутилкетоном из лимоннокислых и солянокислых растворов, а также 50%-ным раствором трибутилfosфата в хлороформе или циклогексаном¹⁰⁹ используется для анализа тантал-ниобиевых препаратов радиометрическими методами.

Выше указывалось, что в спектрофотометрическом анализе применяются четверные разнолигандные комплексы, особенно при использовании экстракционных процессов. Типичным примером может служить экстракция ниобия в виде разнолигандного комплекса с пирокатехином фиолетовым, пиридином и бромидом калия¹¹⁰



В этом соединении пиридин связан с сульфогруппой пирокатехина фиолетового, а Br⁻ является внешнесферным анионом, нейтрализующим положительный заряд образующегося комплекса. Образуется четверная система с соотношением компонентов Nb : Pf : Py : Br = 2 : 1 : 1 : 3. Окрашенное соединение образуется немедленно после слияния растворов, и оно устойчиво в течение 32 часов. Окрашенные растворы подчиняются закону Бера при содержании 15—100 $\mu\text{г}$ Nb в объеме 25 мл $\epsilon = 3 \cdot 10^4$.

2. Экстракционно-фотометрические методы определения тантала

Экстракционно-фотометрические методы определения тантала основаны на использовании разнолигандных комплексов типа ионных ассоциатов. Такие ассоциаты образуются при взаимодействии фторидных комплексов тантала с основными красителями. Образующиеся окрашенные разнолигандные комплексы экстрагируются такими органическими растворителями, как бензол, толуол, ксиол, хлороформ и т. д. Чистый краситель в определенных условиях почти не экстрагируется этими растворителями. Реакции образования экстрагирующихся ионных ассоциатов достаточно чувствительны и специфичны. В качестве реагентов используются следующие красители: триарилметановые (метиловый фиолетовый, бриллиантовый зеленый, кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый и т. д.); ксантеновые (родамин 6Ж, родамин С, родамин ЗБ); оксазиновые (нильский голубой, голубой Мельдола, новый голубой и т. д.); тиазиновые (метиленовый голубой, метиленовый зеленый и т. д.). В образующихся ассоциатах тантал в виде отрицательно заряженного фторотанталат-иона замещает кислотный остаток (Cl⁻, HSO₄⁻) в красителе. Применению триарилметановых (ТАМК) и ксантеновых красителей для определения тантала в различных материалах посвящено много работ. Подробный обзор этих методов можно найти в монографии²⁸.

В последнее время много внимания уделяется вопросу о механизме образования ассоциатов фторотанталата с трифенилметановыми красителями (ТФМК). Реакционноспособной формой при взаимодействии фторидных растворов тантала с ТФМК большинство исследователей склон-

ны считать комплексный анион TaF_6^{-} ^{111, 112}. Элементным анализом органической фазы при экстракции фторотанталата бриллиантового зеленого хлороформом было установлено, что экстрагируемое соединение имеет формулу $RTaF_6$ ¹¹³, где R — катион основного красителя. Это было подтверждено в других работах.

Ранее предполагалось, что экстрагируемость ионных ассоциатов зависит от величины заряда, соотношения размеров аниона и катиона и наличия гидрофобных групп в одном или обоих ионах. В качестве критерия экстрагируемости было предложено отношение заряда к числу атомов, входящих в состав иона. Экстрагируемость ассоциата должна улучшаться с уменьшением «удельного заряда». В работах Ломоносова с сотр.^{114—117} показана недостаточность этих представлений, не учитывающих индивидуальные особенности структуры катиона и аниона. Они показали, что критерием выбора ТАМК для экстракции является суммарное значение эффективного положительного заряда на участке ассоциации катиона красителя. При этом было высказано предположение, что за ассоциацию ответствен участок катиона, ограниченный двумя наиболее основными группами красителя. Здесь важную роль играют заместители в аминогруппах, находящихся в пара-положении к центральному атому углерода (или азота). Наличие таких заместителей приводит к увеличению положительного заряда на концах молекулы и к упрочнению ионных ассоциатов, образуемых реагентом с этими заместителями. Типичным примером могут служить предложенные в последнее время два реагента группы оксазиновых красителей для экстракционно-фотометрического определения тантала: капри голубой¹¹⁸ и голубой Мельдоля¹¹⁹. У капри голубого, имеющего значительно больше заместителей, чем голубой Мельдоля, возникает более устойчивая структура; фторотанталат одновременно взаимодействует с двумя замещенными группами с большей локализацией положительного заряда, чем у голубого Мельдоля.

Критерием экстрагируемости ионных ассоциатов может служить общая основность красителя, которая в случае ТАМК определяется величиной электронной плотности на центральном атome углерода. Экстрагируемость ТФМК закономерно растет в ряду кристаллический фиолетовый < малахитовый зеленый < бриллиантовый зеленый, т. е. с повышением суммарного положительного заряда на двух диалкиламиногруппах. При экстракции в области высоких значений pH большое значение приобретает карбинолизация ионной формы красителя, а в области высоких кислотностей (концентрация H_2SO_4 равна 4 N) сильно возрастает влияние протонизации. В случае бриллиантового зеленого, имеющего более положительные электронодонорные группы, чем малахитовый зеленый, этот фактор оказывает решающее влияние на экстракцию. Бриллиантовый зеленый оказался наиболее чувствительным в группе ТФМК и в последнее время нашел широкое применение не только для экстракционно-фотометрического определения тантала^{28, 120, 121}, но и для экстракционно-гравиметрического определения больших его количеств¹²².

Ассортимент реагентов, применяемых в виде ионных ассоциатов с фторотанталатом, за последние 5—6 лет значительно расширился за счет использования катионов тиазиновых красителей: метиленового голубого и метиленового зеленого¹²³, диметилтионина, trimetilтионина и толуидинового голубого^{124, 125}.

Выше уже говорилось об использовании оксазиновых красителей (капри голубого, голубой Мельдоля)^{118, 119}. Продолжаются исследования родаминов (родамин 6Ж) и расширяется группа ТФМК за счет ТАМК—Виктория голубая 4R и В¹²⁶ и др. Для весового определения тантала

используется ассоциат, образованный фторотанталатом и реагентом бромид-тетра-*p*-пентиламмонием $[(C_5H_{11})_4N][TaF_6]$ ¹²⁷.

IV. РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ И ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Классические гравиметрические и титриметрические методы, со сложными процессами разделения ниобия и tantalа и их отделения от других элементов, не удовлетворяют современным требованиям контроля производства, и в настоящее время широко применяются только спектрофотометрические методы с использованием органических реагентов. Тем не менее благодаря применению разнолигандных комплексов вновь возвращаются, хотя и не очень часто, к весовым и объемным методам определения ниобия и tantalа. Особенно интересны те методы, где в качестве осадителей выступают четвертичные аммониевые соли и тетрафениларсоний, позволяющие разработать высокочувствительные и чувствительные гравиметрические методы. Так, был разработан метод осаждения ниобия или tantalа из фторидных растворов (1–8 N) с помощью хлорида тетрафениларсония, позволяющий количественно отделить эти элементы от элементов соседних групп: вольфрама, молибдена, титана и циркония¹²⁸.

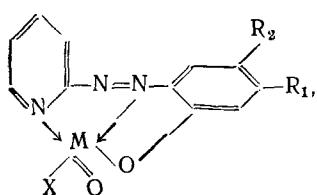
С помощью ферроина в среде тартрат-ионов удается отделить ниобий в виде комплексного соединения $[NbO_2(C_4H_4O_5)_2][Fe(o\text{-}fen)]$ от tantalа; на этом основании разработан весовой метод определения ниобия¹²⁹. Ниобий в присутствии H_2O_2 с комплексонами (этилендиаминотетрацетатом, нитрилотриацетатом) образует тройные комплексы состава $Nb : H_2O_2 : \text{комплексон} = 1 : 1 : 1$. Оптимальными условиями существования таких комплексов следует считать pH 2–7. Для титриметрического определения пероксид ниобия титруют нитрилотриуксусной кислотой по индикатору ксиленоловому оранжевому¹³⁰. Из-за небольшой прочности комплексонатов ниобия комплексонометрические методы нельзя отнести к достаточно прецизионным.

* * *

В теории и практике использования разнолигандных комплексов имеется еще много неясных и нерешенных задач, которые особенно сложны в аналитической химии ниобия и tantalа, если учесть сложную природу их ионов и соединений и своеобразное их поведение в растворах при совместном присутствии и при наличии других металлов и органических лигандов. Кох и Аккерман¹³¹ на ряде примеров показали, что добавление вспомогательного комплексообразователя приводит к значительному улучшению воспроизводимости фотометрических реакций. В частности, ссылаясь на исследование тройных комплексов Nb — тартрат — ПААК, выполненных Елинсоном и Мальцевой⁵⁵, они полагают, что образование разнолигандного комплекса играет важную роль в подавлении гидролиза ниобия. Вспомогательный лиганд может влиять также и на кинетику реакций комплексообразования и способствовать образованию окрашенных ионов с металлохромным индикатором.

Показано⁵⁶, что образующиеся комплексы ниобия с пиридилазосоединениями с тартрат- или оксалат-ионами имеют структуру

где: $X=C_4H_4O_6^{2-}$ или $C_2O_4^{2-}$;



$R_1=-OH, -N(H)C_2H_5, -N(C_2H_5)_2$;

$R_2=-H, -CH_3$.

Такое строение комплекса с образованием наиболее вероятных двух устойчивых пятичленных циклов оправдано с точки зрения энергетического состояния системы. В литературе есть указания, что при получении разнолигандных комплексов в большинстве случаев образуются пяти- и шестиличленные циклы. Точных измерений зависимости устойчивости комплексов от количества образующихся колец в применении к бинарным системам еще не произведено. Тем более еще не достаточно экспериментального материала для решения этой проблемы в отношении разнолигандных комплексов.

Найденное у бинарных хелатов сродство металлоионов к определенным электронодонорным атомам комплексантов (обычно к O, N и S) имеет место и у разнолигандных комплексов, но при этом следует учесть усложненное взаимодействие с третьим компонентом.

Исследования показали²⁸, что наиболее чувствительными и селективными реагентами на ниобий являются соединения, содержащие оксиридиазо-, *o,o'*-диоксиазо- и комплексоновые группировки. Эти группировки, участвующие в получении цветных реакций с ниобием в составе разнолигандных комплексов, содержат в орто-положении к азогруппе две OH-группы (*o,o'*-диоксиазосоединения) или одну OH-группу, а роль второй выполняет гетероциклический азот (пиридиазосоединения), а у соединений, содержащих комплексоновые группировки, выполняющих роль азогрупп, в орто-положении к ним также находятся две OH-группы.

Чувствительные цветные реакции с ниобием дают только те реагенты, которые, кроме циклообразующих группировок, содержат еще и ауксохромы, роль которых выполняют многие электронодонорные и электроноакцепторные заместители, чаще всего находящиеся в пара-положении к азогруппе.

Наиболее чувствительными и селективными реагентами на тантал являются реагенты, способные давать разнолигандные комплексы в виде ионных ассоциатов с фортанталатом. К ним относятся основные триарилметановые красители и их аналоги.

В результате исследования разнолигандных комплексов ниobia и тантала с указанными группами реагентов удалось разработать прецизионные методы определения ниobia и тантала в различных материалах на фоне многих элементов без их разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Бабко, Докл. на XX Междунар. конгрессе ЮПАК, «Наука», М., 1965.
2. А. К. Бабко, *Talanta*, 15, 721 (1968).
3. И. П. Алимарин, В. И. Шленская, *Riv. appl. Chem.*, 21, 461 (1970).
4. А. Т. Пилипенко, Т. Г. Тананайко, *Ж. аналит. хим.*, 28, 745 (1973).
5. S. Koch, G. Ackermann, *Z. Chem.*, 12, 410 (1972).
6. H. Specker, *Angew. Chem.*, 80, 297 (1968).
7. В. А. Назаренко, В. П. Антонович, *Ж. аналит. хим.*, 24, 358 (1969).
8. Е. А. Бирюк, Р. В. Равицкая, *Там же*, 26, 735 (1971).
9. И. В. Пятницкий, Л. М. Глущенко, *Там же*, 25, 1727 (1970).
10. И. В. Пятницкий, Л. М. Глущенко, *Там же*, 26, 327 (1971).
11. А. К. Бабко, П. Б. Михельсон, *Ж. неорг. хим.*, 5, 2284 (1960).
12. А. К. Бабко, П. Б. Михельсон, *Укр. хим. журн.*, 28, 963 (1962).
13. С. В. Елинсон, В. Т. Цветкова, *Заводск. лабор.*, 37, 662 (1971).
14. И. П. Алимарин, И. М. Гибало, *ДАН*, 186, 1323 (1969).
15. S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 282 (1959); 33, 962 (1960); 34, 962 (1961).
16. R. Grisser, H. Sigel, *Inorg. Chem.*, 9, 1238 (1970).
17. И. П. Алимарин, А. А. Бирюков, В. И. Шленская, *Вестн. МГУ, Сер. II*, 1971, № 5, 91.
18. Я. Д. Фридман, М. Г. Левина, Р. И. Сорочан, *Ж. неорг. хим.*, 11, 1641 (1966).
19. Я. Д. Фридман, Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений металлов и их устойчивость в растворах, Изд. ИЛИМ, М., 1966.

20. T. Bhat, J. Krishnamurthy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1147 (1963).
21. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, «Наука», М., 1970.
22. И. А. Блюм, Л. Д. Опарина, Заводск. лабор., **36**, 897 (1970).
23. A. Fogg, C. Burgess, D. Burns, *Talanta*, **12**, 1175 (1971).
24. T. C. Вест, Ж. аналит. хим., **21**, 913 (1966).
25. Н. М. Дятлова, Б. И. Бухман, Тр. ИРЕА, вып. 30, 272 (1967).
26. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Фотометрический анализ, «Химия», М., 1968, гл. 14.
27. А. Т. Пилипенко, М. М. Тананайко, Докл. третьей Всес. конф. по применению органических реагентов в аналит. химии, М., 1971, стр. 101.
28. С. В. Елинсон, Спектрофотометрия ниобия и тантала, Атомиздат, М., 1973.
29. А. К. Бабко, Заводск. лабор., **30**, 910 (1964).
30. J. Dinnin, *Analyt. Chem.*, **23**, 421 (1951).
31. Б. М. Добкина, Т. М. Малютина, Заводск. лабор., **24**, 336 (1958).
32. K. Lee, O. Price, I. Land, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 1325 (1956).
33. D. Wood, I. Scholes, *Analyt. Chim. Acta*, **21**, 121 (1959).
34. B. Scott, *Analyst*, **91**, 506 (1966).
35. А. К. Бабко, В. В. Лукачина, Укр. хим. ж., **27**, 682, 794 (1961); **28**, 371 (1962).
36. O. Tomiček, L. Jerman, *Chem. Listy*, **46**, 134 (1952).
37. O. Tomiček, K. Spurní, L. Jerman, *Collect. Czechoslov. Chem. Common.*, **18**, 767 (1953).
38. V. Patrovský, Там же, **23**, 1774 (1958).
39. V. Patrovský, Sb. Geol. Ved. Technol. Geochim., **7**, 155 (1966).
40. А. К. Бабко, М. М. Лукачина, Укр. хим. ж., **31**, 1313 (1965).
41. P. Кодзиямо, Бунсэки Кагаку, *Japan Analyst*, **18**, 1500 (1969).
42. Юй Жу-цин и др., Кэсюэ Тунбао, № 11, 1007 (1965).
43. E. Lassner, R. Püschel, *Microchim. Acta*, № 5—6, 950 (1964).
44. Ни-Чже-мин, Лян Шу-цюань, *Acta Chim. Sinica*, **30**, 540 (1964); РЖХим., 12Г98 (1966).
45. Ш. Г. Талипов, Р. Х. Джиямбаев, К. А. Асамов, Т. П. Горьковская, Узб. хим. ж., № 4, 18 (1963); РХЖим. 9Г85 (1964).
46. С. В. Елинсон, Современные методы анализа материалов, Металлургия, М., 1969, стр. 3—17.
47. И. П. Алимарин, Хань-Си-и, Ж. аналит. хим., **18**, 182 (1963).
48. R. Belcher, T. Ramakrishna, T. West, *Talanta*, **10**, 1014 (1963).
49. С. В. Елинсон, Л. И. Победина, А. Т. Резова, Ж. аналит. хим., **19**, 676 (1965).
50. С. В. Елинсон, Л. И. Победина, Там же, **18**, 189 (1963).
51. С. В. Елинсон, А. Т. Резова, Авторск. свид. № 159065; Бюл. изобрет. № 23, 1963.
52. С. Б. Саввин, Усп. химии, **32**, 93 (1963).
53. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Ж. аналит. хим., **19**, 1238 (1964).
54. R. Anderson, G. Nickless, *Analyst*, **92**, 207 (1967).
55. С. В. Елинсон, Л. С. Мальцева, Ж. аналит. хим., **22**, 79 (1967).
56. С. В. Елинсон, Л. С. Мальцева, Тр. комиссии по аналит. хим., **17**, 175 (1969); Ж. аналит. хим., **24**, 1524 (1969).
57. Л. С. Мальцева, С. В. Елинсон, Заводск. лабор., **39**, 385 (1973).
58. H. Hnilickova, L. Sommer, *Collect.*, **26**, 2189 (1961).
59. Г. И. Кучмистая, Б. М. Добкина, С. В. Елинсон, Ж. аналит. хим., **25**, 742 (1970).
60. С. В. Елинсон, Л. И. Победина, А. Т. Резова, Заводск. лабор., **31**, 1434 (1965).
61. С. В. Елинсон, Н. М. Пятилетова, И. С. Новикова, Там же, **36**, 659 (1970).
62. С. В. Елинсон, Л. И. Победина, А. Т. Резова, Там же, **37**, 391 (1971).
63. С. В. Елинсон, Л. И. Победина, А. Т. Резова, Заводск. лабор., **32**, 1314 (1966).
64. С. В. Елинсон, Л. И. Победина, А. Т. Резова, Заводск. лабор., **37**, 521 (1971).
65. С. В. Елинсон, Материалы III Всес. конф. по применению органич. реагентов в аналитич. химии, М., 1971, стр. 133.
66. А. Т. Пилипенко, А. И. Волкова, Ж. аналит. хим., **26**, 117 (1971).
67. А. Т. Волкова, Т. Е. Гельман, Укр. хим. ж., **37**, 573 (1971).
68. С. Б. Саввин, В. А. Борцова, Е. И. Малкина, Ж. аналит. хим., **20**, 947 (1965).
69. Е. И. Юрченко и др., Заводск. лабор., **32**, 12 (1966).
70. С. Б. Саввин, И. Д. Писаренко, Ю. М. Дедков, Ж. аналит. хим., **21**, 669 (1966).
71. С. Б. Саввин, П. Н. Романов, Ю. Г. Еремин, Там же, **21**, 1423 (1966).
72. Ю. Г. Еремин, П. Н. Романов, Э. В. Торопкова, Сб. трудов конф. Волгоградск. политехн. ин-та, т. 2, 1965, стр. 149.
73. С. В. Елинсон, С. Б. Саввин, Н. А. Мирзоян, Заводск. лабор., **34**, 136 (1968).
74. С. В. Елинсон, С. Б. Саввин, Ю. М. Дедков, В. Т. Цветкова, Там же, **32**, 654 (1966).
75. А. К. Бабко, М. И. Штокало, Ж. аналит. хим., **17**, 1068 (1962).
76. С. В. Елинсон, Л. И. Победина, Там же, **18**, 734 (1963).
77. С. В. Елинсон, Н. А. Мирзоян, Там же, **21**, 1436 (1966).
78. J. Gugen, *Analyt. Chim. Acta*, **30**, 395 (1964).

79. М. И. Забоева, П. К. Спицын, Изв. высш. учебн. завед., Хим. и хим. технолог., 8, 203 (1965).
80. М. И. Забоева, В. Ф. Барковский, Сб. Передовые методы химической технологии и контроля производства, Изд. Ростовск.-на-Дону ун-та, 1964, стр. 214.
81. Ю. Ф. Шкаравский, Ж. анализ. хим., 18, 196 (1963).
82. W. Brandschow, Chem. Analyst., 54, 76 (1965).
83. М. И. Забоева, И. Г. Сурин, А. В. Серкова, Ж. анализ. хим., 28, 1736 (1973).
84. А. К. Бабко, И. Г. Лукианец, Б. И. Навицанец, Ж. анализ. хим., 20, 72 (1965).
85. А. К. Бабко, И. Г. Лукианец, Там же, 21, 1430 (1966).
86. А. Т. Пилипенко, Г. И. Гридчина, Л. А. Разицына, Укр. хим. ж., 37, 269 (1971).
87. R. Bock, S. Strecker, Z. Analyt. Chem., 248, 157 (1967).
88. C. Djordjevic, B. Tanchina, Analyt. Chem., 40, 1512 (1968).
89. C. Djordjevic, D. Sevdic, J. Less. Common Metals, 16, 233 (1968).
90. Сакаки Такаси, J. Jap. Inst. Metalls, 38, 1092 (1969); РЖХим., 9Г154 (1970).
91. А. К. Бабко, А. И. Волкова, Ж. неорг. хим., 7, 2345 (1962).
92. И. М. Гибalo, И. П. Алимарин, Г. В. Еремина, Вестн. МГУ, сер. II, № 1, 72 (1968).
93. I. Cotoggio, L. Rogors, Talanta, 9, 377 (1962).
94. Г. Я. Яннатинская, В. А. Назаренко, Заводск. лабор., 35, 1047 (1968); 36, 158 (1970).
95. И. М. Гибalo, И. П. Алимарин и др., Ж. анализ. хим., 23, 1821 (1968).
96. И. М. Гибalo, Г. В. Еремина, Там же, 26, 1531 (1971).
97. В. Н. Толмачев, Л. А. Квичко, В. Д. Конкин, Там же, 22, 11 (1967).
98. В. Н. Толмачев, Л. А. Квичко, В. Д. Конкин, Укр. хим. ж., 36, 494 (1970).
99. Ю. А. Золотов, В. В. Багреев, Ж. анализ. хим., 21, 649 (1966).
100. И. Хиреути и др., Бунсэки Караку, Japan Analyst, 20, 410, 1080 (1971).
101. Г. Л. Коваль, В. Д. Конкин, Тр. МДНТП, 1967, стр. 71.
102. А. Н. Невзоров, Л. А. Бычков, Ж. анализ. хим., 19, 1336 (1964).
103. C. Djordjevic, D. Sevdic, Croat. Chem. Acta, 39, 155 (1967).
104. Б. Н. Ласкорин, Г. Е. Каплан и др., Разделение близких по свойствам редких металлов, Металлургиздат, М., 1962, стр. 71.
105. Е. С. Пальшин, Л. А. Иванова, Ж. анализ. хим., 28, 1741 (1973).
106. O. D. Savrova, I. M. Gibalo, F. I. Lobanova, Anal. Lett., 5, 669 (1972).
107. О. Д. Саврова, И. М. Гибalo, С. С. Спиридонова, Ф. И. Лобанова, Ж. анализ. хим., 28, 817 (1973).
108. В. И. Шамаев, М. Е. Савкин, Там же, 28, 2235 (1973).
109. В. И. Шамаев, М. Е. Савкин, Там же, 28, 2058 (1973).
110. М. М. Тананайко, О. П. Вдовенко, Укр. хим. ж., 39, 1053 (1973).
111. O. Grossmann, Z. Analyt. Chem., 245, 135 (1969).
112. E. Gagliardi, E. Wolf, Mikrochim. Acta, N 4, 888 (1969).
113. А. Н. Невзоров, Н. С. Оноприенко, С. Н. Мордвинова, Заводск. лабор., 36, 1176 (1970).
114. С. А. Ломоносов, Ж. анализ. хим., 22, 1125 (1967).
115. С. А. Ломоносов, А. В. Николаев, ДАН, 167, 354 (1966).
116. С. А. Ломоносов, М. К. Звездин, В. Д. Инишев, Ж. анализ. хим., 24, 1115 (1969).
117. С. А. Ломоносов, Там же, 28, 1645 (1973).
118. С. В. Елинсон, А. Н. Невзоров, М. В. Белогорцева, Н. А. Мирзоян, С. Н. Мордвинова, Там же, 29, 1234 (1974).
119. А. Т. Пилипенко, Неген Даң Ту, Укр. хим. ж., 34, 703, 1291 (1968).
120. Н. В. Баусова, Э. М. Лебедева, Тр. ин-та химии Уральск. фил. АН СССР, вып. 17, 195 (1970).
121. И. А. Блюм, Т. Г. Пронкина, Т. И. Шумова, Ж. анализ. хим., 25, 511 (1970).
122. А. Н. Невзоров, М. В. Белогорцева, Р. Ф. Сейдалина, Заводск. лабор., 38, 1323 (1972).
123. В. М. Тарайн, Е. Н. Овсепян, С. Р. Бархударян, Изв. Высш. учебн. завед., Химия и хим. технолог., 13, 1573 (1970).
124. В. М. Тарайн, Е. Н. Овсепян, С. Р. Бархударян, Арм. хим. ж., 23, 596 (1970).
125. В. М. Тарайн, Е. Н. Овсепян, С. Р. Бархударян, Уч. записки Ереван. ун-та, Естеств. науки, № 2 (114), 32 (1970).
126. G. Kirkbright, M. Majew, T. West, Analyt. Chem., 40, 2210 (1968).
127. R. Dosh, Analyt. Chem., 41, 193 (1969).
128. Кацзяма Рокуро, Бунсэки Караку, 19, 26 (1970); РЖХим., 16Г150 (1970).
129. M. Brereann, J. Coman. An. Univ. Bucuresti Stiint. natur. chim., 15, 161 (1966); РЖХим., 5Г70 (1967).
130. А. Ф. Кутейников, А. С. Лысенко, Заводск. лабор., 33, 141 (1967); Ж. анализ. хим., 22, 1366 (1967).
131. S. Koch, G. Ackermann, Talanta, 18, 1055 (1971).