

УДК 546.882 : 546.883

**ПРИМЕНЕНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НИОБИЯ И ТАНТАЛА****С. В. Елинсон**

Современные прецизионные спектрофотометрические и экстракционно-спектрофотометрические методы определения ниобия и тантала основаны на применении разнолигандных (тройных, четверных, смешанных) комплексов соединений этих элементов с органическими реагентами. Эти методы позволяют определять ниобий и тантал 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 ниобия и тантала.

Химия разнолигандных комплексных соединений в приложении к аналитической химии развита в работах Бабко<sup>1,2</sup>, Алимарина<sup>3</sup>, Пилипенко<sup>4</sup> и др. Подробный обзор по применению разнолигандных комплексов дан в работах<sup>1-5</sup>.

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.

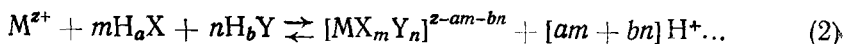
На чувствительность фотометрических реакций, выражаемую молярным коэффициентом светопогашения ( $\epsilon$ ), большое влияние оказывает стабильность образующихся хелатов. Максимальное значение  $\epsilon$  можно теоретически оценить<sup>6</sup> величиной  $\epsilon_{\text{макс.}} = 1 \cdot 10^5$ . Но 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<sup>7,8</sup>.

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

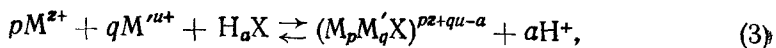


Новый лиганд входит в состав координационной сферы, образуя разнолигандный комплекс:



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) прямое полярографическое определение циркония в виде соединения  $Zr-Pb$  — тартрат<sup>9</sup> и фотометрическое определение кадмия в виде соединения  $Cd-Fe$  — тартрат<sup>10</sup>; б) система  $Sn-Fe$  — диметилглиоксим, исследованная в приложении к аналитической химии Бабко и Михельсон<sup>11, 12</sup>. Комплекс использован Елинсоном и Цветковой<sup>13</sup> для разработки метода определения олова в сплавах с цирконием и ниобием; в) образование комплексов типа  $M_p M'_q X$  может объяснить наблюдаемую Алимариным и Гибало<sup>14</sup> 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<sup>15-20</sup>. 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 диантипирилметаном или его производными ( $GaCl_4$  — ДАПМ), экстрагирующегося хлороформом, а также многочисленные ассоциаты, описанные в работах Блюма<sup>21</sup> и других авторов<sup>22-26</sup>.

Химия комплексных соединений переходных металлов в растворах — это в значительной степени химия разнолигандных комплексных соединений. Большое многообразие разнолигандных комплексов ( $MX_m Y_n$ ) 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 Тананайкс<sup>27</sup>, 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 тантала<sup>28</sup>.

## 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 танталом. Объясняли это тем, что в результате гидролиза в растворе образуются различные малоактивные гидролизованые и многоядерные формы, не способные реагировать с металлохромными индикаторами, работающими в слабокислых растворах. Однако опыты показали, что в присутствии сильных комплексообразующих лигандов (тарtrat-, оксалат-, фторид-ионов и др.) некоторые органические реагенты дают очень контрастные цветные реакции с ниобием и танталом за счет образования разнолигандных комплексных соединений. При этом один из лигандов разрушает полимерные ионы ниобия или тантала и удерживает их в растворе, другой — металлохромный индикатор — является хромофором образовавшегося прочного тройного комплекса<sup>29</sup>. В химии ниобия и тантала разнолигандные комплексы играют особую роль, представляя собой основу для наиболее контрастных, чувствительных и селективных современных спектрофотометрических методов определения этих элементов<sup>28</sup>.

#### а) Комплексы с полифенолами

Примером разнолигандных комплексов с двумя электроотрицательными лигандами могут служить пирогаллатные комплексы тантала. При отсутствии других комплексообразователей тантал образует с пирогаллолом в кислой среде бесцветный комплекс (имеющий полосу поглощения при  $\lambda=340$  нм); при введении оксалат-ионов в раствор пирогаллатного комплекса тантала наблюдается ослабление полосы при 340 нм и появление новой полосы при 420 нм. Образование этого разнолигандного комплекса лежит в основе известных фотометрических методов<sup>30-34</sup>.

В работах Бабко и Лукачины<sup>35</sup> рассмотрен пирогаллатный метод определения тантала и ниобия при их совместном присутствии, основанный на том, что в кислой среде образуется окрашенный тройной оксалатно-пирогаллатный комплекс тантала, тогда как ниобий дает бесцветный оксалатный комплекс. Таким образом, дифференцирующим лигандом для ниобия и тантала в кислой среде является не пирогаллол, а третий компонент, в данном случае  $H_2C_2O_4$ . При увеличении pH возрастает концентрация ионов  $C_2O_4^{2-}$  и пирогаллат-ионов ( $Pg^{2-}$ ). Однако  $H_2C_2O_4$  — более сильная кислота, поэтому при  $pH > pK_2$ , т. е.  $pH > 4$  и постоянной общей концентрации  $H_2C_2O_4$ , концентрация ионов  $C_2O_4^{2-}$  не растет, в то время как у более слабой пирогалловой кислоты концентрация ионов  $Pg^{2-}$  продолжает непрерывно возрастать. В результате при увеличении pH ионы  $C_2O_4^{2-}$  вытесняются из координационной сферы тантала и нио-

бия и остаются лишь пирогаллатные комплексы: окрашенный ниобиевый и бесцветный танталовый. Наоборот, в более кислой среде ( $\text{pH} < 4$ ) равновесие сдвинуто в сторону образования бесцветных оксалатных комплексов ниобия с вытеснением  $\text{Pg}^{2-}$  из координационной сферы. В результате исследования выбраны оптимальные условия для определения ниобия и тантала. 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 пирогаллолом и комплексом III. Пирогаллатные комплексы были использованы для разработки экстракционно-фотометрических методов определения тантала в присутствии ниобия, которые обсуждаются ниже.

Из других полифенолов разнолигандные комплексы дает пирокатехин с танталом в присутствии  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . На этом основан фотометрический метод определения тантала<sup>36, 37</sup>. Метод был модифицирован<sup>38</sup> введением комплексона III. Автор<sup>38</sup> 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  $\text{MX}_m\text{Y}_n$  происходит и в тех случаях, когда хромофором является не один из лигандов, а центральный атом. Комплекс подробно исследовали в более поздних работах<sup>39, 40</sup>. 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<sup>41, 42</sup>. Значительный интерес представляют методы, сочетающие тетрафениларсоний с роданид-ионами<sup>42</sup>. К разнолигандным комплексам можно отнести пероксидные комплексы ниобия и тантала с различными органическими красителями<sup>43</sup>, а также роданидные комплексы ниобия с бензоилфенилгидроксиламином (БФГА)<sup>44</sup>, с диокси-3,4-фенил-4-азобензолом<sup>45</sup>.

В группу комплексов с различными электроотрицательными лигандами входят тартратные, оксалатные, цитратные и пероксидные комплексы ниобия и тантала со многими металлохромными индикаторами. Наиболее чувствительны и дают контрастные и глубокие окраски с ниобием реагенты, содержащие оксипиридилазо- и *о,о*-диоксиназогруппы. К таким реагентам относятся 4-(2-пиридилазо)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 тантала наиболее чувствительны и селективны реагенты класса арилметановых и других основных красителей.

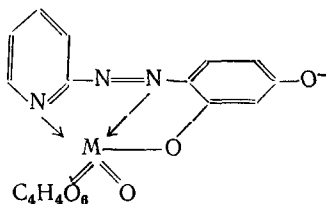
#### б) Разнолигандные комплексы ниобия и тантала с пиридилазосоединениями

Пиридилазосоединения известны как реагенты, образующие прочные комплексные соединения с ниобием и танталом в составе тройных соединений металл — реагент — лиганд<sup>46</sup>. 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-пиридилазо)резорцин (ПАР), который был предложен для фотометрического определения ниобия и тантала в слабокислых растворах ( $\text{pH} 5-6$ )

в тартратной<sup>47-49</sup>, пероксидной<sup>50</sup> или оксалатной<sup>51</sup> средах с высокой чувствительностью — молярный коэффициент светопогашения  $\sim 3,5 \cdot 10^4$ . Пиридилазосоединения 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*-оболочки<sup>52</sup>. Кроме ниобия и тантала, ПАР образует окрашенные комплексные соединения с 40 элементами (U, Co, Ga, In, р. з. э, V, Pb, Cu и др.)<sup>53, 54</sup>.

С целью выбора условий, при которых достигается наибольшая чувствительность и селективность реакций ниобия и тантала с ПАР, проведено детальное исследование комплексных соединений ПАР и его аналогов с этими элементами<sup>55, 56</sup>. Установлено, что окрашенные комплексные соединения с ниобием и танталом дают те реагенты пиридильного ряда (исследовано 12 таких соединений), которые содержат ОН-группу в орто-положении к диазогруппе. В этих соединениях ОН-группы или другие электронодонорные группировки, находящиеся в пара-положении к азогруппе, играют роль аналитико-активных групп, резко увеличивающих чувствительность реагентов. В работах<sup>55, 56</sup> показано, что ниобий (тантал) образует разнолигандное комплексное соединение с пиридилазосоединениями 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 танталом. Входящие в качестве третьего компонента в состав комплекса тартрат-ионы (или другие подобные лиганды) разрушают полимерные ионы ниобия или тантала 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-пиридилазо)моноэтиламино-*p*-крезол (3,5-ди-Вг-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



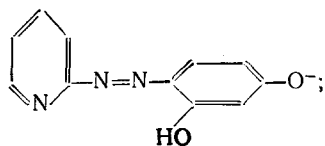
а молекулярный вес равен 778, т. е. получено прямое подтверждение образования тройного комплекса с соотношением компонентов Nb : R : тартрат = 1 : 1 : 1.

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

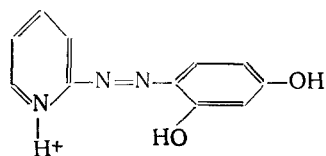
лых средах. Следовательно, негитивирующие заместители в пиридилъ-ном кольце повышают селективность реагентов. На этом основании было предложено два новых селективных и чувствительных реагента 5-Br-5-(2-пиридилазо)-2-моноэтил-*p*-крезол (5-Br-ПААК) и 5-Br-ПАР, дающих большой батохромный эффект ( $\Delta\lambda=130\text{--}160\text{ нм}$ ) 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 2*N*) 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 слабoкислых растворах (рН 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 Mo<sup>57</sup>.

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



(рН 5—6)



(1 *N* HCl)

Кривые поглощения этих соединений отличаются друг от друга<sup>59</sup>. Тройной комплекс в 1 *N* растворе HCl имеет максимум поглощения только в области 405 нм, а при рН 5—6 максимум находится (в зависимости от характера третьего компонента — комплексанта) при 520—540 нм. Кроме того, в слабoкислых средах наблюдается и второй неясно выраженный максимум в области ~400 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 Nb : ПАР=1 : 2 (вместо 1 : 1 при рН 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 сталях<sup>60</sup>, в минеральном сырье<sup>59</sup>, в сложных сплавах на основе меди<sup>61</sup>, дифференциальный метод определения больших количеств ниобия в сплавах и ферросплавах<sup>62</sup>, в частности в феррониобии.

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

ния<sup>63</sup>. В тартратном растворе тантал связан в прочный многоядерный комплекс с фактором полимеризации  $\sim 670$ , не образующий соединений с ПАР, поэтому в 3—4%-ных растворах тартрата аммония при pH 4,5—4,8 тантал не мешает развитию окраски комплексного соединения ПАР с ниобием. Метод оказался весьма эффективным и позволяет определить 0,1% ниобия и выше в танталовых концентратах и металлическом тантале. Разнолигандный комплекс тантала с ПАР был использован для определения тантала в сталях и высоколегированных (танталом) сплавах<sup>64</sup>. Было показано, что ПАР в присутствии лигандов, используемых для перевода ниобия и тантала в раствор (оксалат, цитрат и др.), дает с танталом, как и с ниобием, окрашенное комплексное соединение. Наиболее чувствительный и прочный комплекс образуется в цитратном растворе ( $1 \cdot 10^{-2}$  М) при pH 5,4. В этих условиях ниобий не образует окрашенного соединения. Однако более 1 мг ниобия в объеме 50 мл увеличивает оптическую плотность раствора тантала. Стабильные и воспроизводимые результаты можно получить только при наличии одной и той же реакционноспособной формы тантала, что достигается выбором одинаковых условий приготовления растворов пробы и стандартных растворов (кипячение исходных растворов при одном и том же значении pH 2,3—2,8 после переведения сплавов в раствор, введение никеля в стандартные растворы тантала). При содержании в образце стали менее 5% тантала определение ведут не по калибровочному графику, а по стандартному образцу стали<sup>64</sup>.

Таким образом, используя разнолигандные комплексы с ПАР, можно значительно увеличить селективность определения ниобия и тантала. Пути дальнейшего увеличения селективности — использование реагентов с негативирующими заместителями, использование лигандов разнолигандного комплекса в качестве маскирующих агентов (тартрат, цитрат), увеличение кислотности при получении комплексов ниобия с ПАР — обсуждены в работе<sup>65</sup>.

Исследованы и другие комплексы с производными резорцина. Разработан метод определения ниобия в виде разнолигандного комплекса с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и фенафтолазорезорцином<sup>66</sup>. В другой работе  $\text{H}_2\text{O}_2$  использована в сочетании с морином<sup>67</sup>. Разработанный с помощью этих реагентов флуоресцентный метод позволяет определять ниобий с чувствительностью 0,004 мкг/мл.

#### в) Разнолигандные комплексы ниобия с *o,o'*-диоксизосоединениями

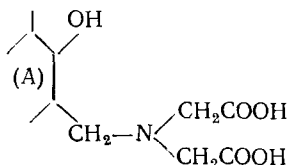
Органические соединения, содержащие в своем составе *o,o'*-диоксизосоединения, дают весьма характерные цветные реакции с ниобием. Соединения такого вида можно разделить по структурным особенностям на две группы. К первой относятся люмогаллион и многие *бис*-азопроизводные хромотроповой кислоты — структурные аналоги арсеназо III (сульфохлорфенол С, сульфометанилфенол, нитросульфохлорфенол 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 ниобия разнолигандный комплекс. Из первой группы реагентов наибольший интерес представляет сульфохлорфенол С, или 2,7-бис(азо-2-окси-3-сульфо-5-хлорбензол)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (СХФС). Этот краситель широко используется для определения ниобия<sup>68–72</sup>. Во второй группе наиболее интересен пикрамин Р, или 3,5-динитро-2-оксибензол <1-азо-1>-2-оксинафталин-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 микроколичеств ниобия в металлах<sup>73</sup>; пикрамин Р — для определения больших количеств ниобия в сплавах и интерметаллидах с содержанием до 70—80% ниобия фотометрическим или дифференциальным методом<sup>74</sup>.

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 ОН-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 комплексом III, а тантал комплексует 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 Штокало<sup>75</sup>. Он был использован для определения ниобия в некоторых сплавах<sup>76</sup>. МТС в качестве реагента на ниобий исследовали Елинсон и Мирзоян<sup>74</sup>. 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 пиридилазосоединениями, оксалат-ионы входят в состав окрашенного соединения, образуя разнолигандный комплекс в соотношении Nb:С<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>:МТС = 1:1:1. Оксалат- или тартрат-ионы разрушают полимерные ионы ниобия. При pH 2—3 ниобий легко гидролизует 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 (А), т. е. наиболее реакционноспособными гидроксильными аминными и карбоксильными группами



## 2. Определение Nb и Та в виде сложных гетерополиокислот

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

поглощает в ИК-области ( $\lambda = 820 \text{ нм}$ )<sup>78</sup>. Фосфорно-ниобиево-молибденовый комплекс может быть восстановлен до синего комплекса, интенсивность окраски которого пропорциональна концентрации ниобия (чувствительность  $0,1 \text{ мкг/мл}$ ). В<sup>79</sup> уточнены условия этой реакции и разработаны методы определения ниобия в рудах, а для определения больших содержаний ниобия разработан дифференциальный спектрофотометрический метод<sup>80</sup>. Определению ниобия мешает титан; влияние вольфрама устраняется избытком фосфата. На образовании разнолигандных гетерополикомплексов основаны методы определения ниобия и титана в сплавах<sup>81</sup>, ниобия в сталях<sup>82</sup>. Разработана методика определения малых концентраций ниобия по образованию ниобиймолибденовой сини<sup>83</sup>.

### 3. Комплексы 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 ниобия и тантала с каким-либо электроотрицательным ионом, когда тантал становится трудноустраняемой помехой для определения ниобия при их совместном содержании в больших количествах. Например, соединения смесей ниобия и тантала с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ниобий связывает одну молекулу  $\text{H}_2\text{O}_2$  настолько прочно, что в слабокислой среде она не титруется перманганатом калия. Если прибавить избыток титрованного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то в отсутствие тантала можно определить концентрацию ниобия, оттитровав свободную  $\text{H}_2\text{O}_2$  перманганатом<sup>84</sup>, но при наличии тантала ниобий не удерживает молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  вследствие образования смешанного пероксидного комплекса ниобия и тантала. В присутствии фосфорной кислоты пероксидный комплекс ниобия разрушается, и тогда только тантал образует прочный пероксид<sup>85</sup>.

Другой пример — образование смешанных комплексов ниобия и тантала с тартрат-ионами. В разработанном методе определения ниобия в присутствии больших количеств тантала с помощью ПАР<sup>63</sup> при pH 4,5—4,8 удается тантал связать большим избытком тартрат-ионов в прочный малореакционноспособный многоядерный комплекс и избежать таким образом образования смешанного комплекса ниобия и тантала с ПАР. В этом случае удается с большой точностью определить ниобий даже в металлическом тантале<sup>63</sup>. При определении больших количеств ниобия (10—80%) дифференциальным спектрофотометрическим методом с ПАР в  $1 \text{ N}$  растворе  $\text{HCl}$ <sup>62</sup> более  $50 \text{ мкг}$  тантала в пробе уже мешает определению, так как в  $1 \text{ N}$  растворе  $\text{HCl}$  тартратный комплекс тантала не настолько прочен, чтобы не давать смешанный комплекс с ниобием и ПАР.

Такие помехи со стороны тантала при определении ниобия некоторые исследователи (Бабко, Белчер) называли «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 циркония<sup>86</sup>. В результате исследования методами сдвига равновесия и изомолярных серий установлено, что в  $0,5 \text{ M}$  растворе винной кислоты при 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 ПАР<sup>28</sup>, что следует учесть при анализе таких систем.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Nb и Ta В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

#### 1. Экстракционно-фотометрические методы определения ниобия

К группе разнолигандных комплексов, образующихся при взаимодействии ниобия или тантала с двумя электроотрицательными лигандами, 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 родство  $H_bY$  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 растворителями<sup>87</sup>. 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 ниобия<sup>88</sup>. Аналогичным образом соединения, образованные диоктиламиноэтанолам (ДОАЭН) и фторид-ионом с ниобием или танталом, экстрагируются хлороформом в виде  $(ДОАЭН)_2[NbOF_5]$ <sup>89</sup>.

В процессе экстракции могут, в частности, получиться комплексные соединения типа  $MX_mY_n^o$  или  $[MX_m(RY)_n]^o$ , 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 гидратируются, 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 комплексом<sup>90</sup>.

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 основание<sup>91</sup>.

Предложен экстракционно-фотометрический метод определения ниобия в присутствии Ta, Ti, U, Zr, Fe, Sn, основанный на образовании разнолигандного экстрагирующегося комплекса с SCN-ионами и пирролидиндитиокарбаматом<sup>92</sup> (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<sup>93, 94</sup>. Выбором оптимальных условий удастся элиминировать влияние тантала, также экстрагирующегося указанными реагентами. Лучшие результаты получены при экстракции ниобия с хлоридом полиэтокси-1,5-стearилметиламмония.

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

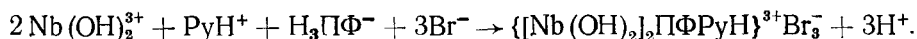
Изучена экстракция ряда металлов, образующих разнолигандные комплексы с арсеназо I и дифенилгуанидином<sup>97, 98</sup>. Из кислых растворов экстрагируются амиловым, изоамиловым, бутиловым спиртами ниобий, тантал, титан, цирконий, гафний, торий; из слабокислых и нейтральных растворов — железо, алюминий, 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 Т, магнезоном, кислотным хромкрасным и др.) и органическими катионами<sup>99</sup>. Экстракция проходит в широкой области pH. Предполагается, что экстрагируются ионные ассоциаты, в которых анион являются внутрикомплексные соединения.

Разнолигандные комплексы большой группы металлов, в том числе и ниобия, с хромазуолом и дифенилгуанидином хорошо экстрагируются и позволяют определять многие элементы с большой чувствительностью<sup>100, 101</sup>. Пероксокомплексы ниобия и тантала реагируют с оксалатионами с образованием соединений, экстрагирующихся триоктиламинами<sup>102</sup>. 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 тантала с помощью хлороформа<sup>103-105</sup>.

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения ниобия, основанный на образовании разнолигандного соединения ниобия с пирокатехином (ПК) и феноилтрифторацетоном (ФТФА) в соотношении  $\text{Nb}:\text{ПК}:\text{ФТФА}=1:2:3$ , экстрагирующегося хлороформом. Комплекс поглощает при  $\lambda=414 \text{ нм}$ ;  $\epsilon_{414}=7,7 \cdot 10^3$ ; чувствительность  $2 \text{ мкг/мл Nb}^{106}$ . Недавно было показано, что смешанные комплексы ниобий — пирокатехин — фенилбензоилпиразолон и ниобий — роданид — фенилбензоилпиразолон образуют хорошо экстрагирующиеся органическими растворителями соединения с соотношением компонентов соответственно  $1:2:1^{107}$ .

Экстракция разнолигандных органических комплексов ниобия и тантала оксином в хлороформе<sup>108</sup> или метилизобутилкетонем из лимоннокислых и солянокислых растворов, а также 50%-ным раствором трибутилфосфата в хлороформе или циклогексаном<sup>109</sup> 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 калия<sup>110</sup>



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

## 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, ксилол, 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 (метилвый фиолетовый, бриллиантовый зеленый, кристаллический фиолетовый, маляхитовый зеленый и т. д.); ксантоновые (родамин 6Ж, родамин С, родамин 3Б); 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 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ) в красителе. Применению триарилметановых (ТАМК) и ксантоновых красителей для определения тантала в различных материалах посвящено много работ. Подробный обзор этих методов можно найти в монографии<sup>28</sup>.

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  $\text{TaF}_6^{111, 112}$ . Элементным анализом органической фазы при экстракции фторотанталата бриллиантового зеленого хлороформом было установлено, что экстрагируемое соединение имеет формулу  $\text{RTaF}_6^{113}$ , 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.<sup>114–117</sup> 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 голубой<sup>118</sup> и голубой Мельдола<sup>119</sup>. У капри голубого, имеющего значительно больше заместителей, чем голубой Мельдола, возникает более устойчивая структура; фторотанталат одновременно взаимодействует с двумя замещенными группами с большей локализацией положительного заряда, чем у голубого Мельдола.

Критерием экстрагируемости ионных ассоциатов может служить общая основность красителя, которая в случае ТАМК определяется величиной электронной плотности на центральном атоме 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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<sup>28, 120, 121</sup>, но и для экстракционно-гравиметрического определения больших его количеств<sup>122</sup>.

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 зеленого<sup>123</sup>, диметилтионина, триметилтионина и толуйдинового голубого<sup>124, 125</sup>.

Выше уже говорилось об использовании оксазиновых красителей (капри голубого, голубой Мельдола)<sup>118, 119</sup>. Продолжаются исследования родаминов (родамин 6Ж) и расширяется группа ТФМК за счет ТАМК — Виктория голубая 4R и В<sup>126</sup> и др. Для весового определения тантала

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

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

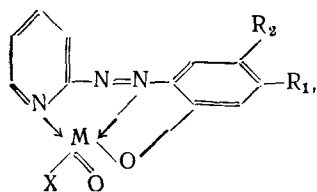
Классические гравиметрические и титриметрические методы, со сложными процессами разделения ниобия и тантала и их отделения от других элементов, не удовлетворяют современным требованиям контроля производства, и в настоящее время широко применяются только спектрофотометрические методы с использованием органических реагентов. Тем не менее благодаря применению разнолигандных комплексов вновь возвращаются, хотя и не очень часто, к весовым и объемным методам определения ниобия и тантала. Особенно интересны те методы, где в качестве осадителей выступают четвертичные аммониевые соли и тетрафениларсоний, позволяющие разработать высокоизбирательные и чувствительные гравиметрические методы. Так, был разработан метод осаждения ниобия или тантала из фторидных растворов (1—8 *N*) с помощью хлорида тетрафениларсония, позволяющий количественно отделить эти элементы от элементов соседних групп: вольфрама, молибдена, титана и циркония<sup>128</sup>.

С помощью ферроина в среде тартрат-ионов удается отделить ниобий в виде комплексного соединения  $[NbO_2(C_4H_4O_6)_2][Fe(o-фен)_3]$  от тантала; на этом основании разработан весовой метод определения ниобия<sup>129</sup>. Ниобий в присутствии  $H_2O_2$  с комплексонами (этилендиаминотетраацетатом, нитрилтриацетатом) образует тройные комплексы состава  $Nb:H_2O_2:комплексон=1:1:1$ . Оптимальными условиями существования таких комплексов следует считать pH 2—7. Для титриметрического определения пероксид ниобия титруют нитрилтриуксусной кислотой по индикатору ксиленоловому оранжевому<sup>130</sup>. Из-за небольшой прочности комплексонов ниобия комплексонометрические методы нельзя отнести к достаточно прецизионным.

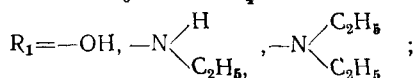
\* \* \*

В теории и практике использования разнолигандных комплексов имеется еще много неясных и нерешенных задач, которые особенно сложны в аналитической химии ниобия и тантала, 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 Аккерман<sup>131</sup> 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 Мальцевой<sup>55</sup>, 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.

Показано<sup>56</sup>, что образующиеся комплексы ниобия с пиридилазосоединениями с тартрат- или оксалат-ионами имеют структуру



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



$R_2 = -H, -CH_3$ .

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 шестичленные 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 показали<sup>28</sup>, что наиболее чувствительными и селективными реагентами на ниобий являются соединения, содержащие оксипиридилазо-, *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 (пиридилазосоединения), 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 фтортанталатом. К ним относятся основные триарилметановые красители и их аналоги.

В результате исследования разнолигандных комплексов ниобия и тантала с указанными группами реагентов удалось разработать прецизионные методы определения ниобия 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, *Pure 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. Vest, 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, Analyst. Chem., 23, 421 (1951).
31. Б. М. Добкина, Т. М. Мамютина, Заводск. лабор., 24, 336 (1958).
32. K. Lee, O. Price, I. Land, J. Amer. Chem. Soc., 48, 1325 (1956).
33. D. Wood, I. Scholes, Analyst. 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. Spurni, L. Jerman, Collect. Cechoslov. Chem. Commun., 18, 767 (1953).
38. V. Patrovski, Там же, 23, 1774 (1958).
39. V. Patrovski, Sb. Geol. Ved. Technol. Geochim., 7, 155 (1966).
40. А. К. Бабко, М. М. Лукачина, Укр. хим. ж., 31, 1313 (1965).
41. Р. 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. Nilićkosa, L. Somter, 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. Гетьман, 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, Analyst. 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. аналит. хим., 18, 196 (1963).
82. W. Brandschow, Chem. Analyst., 54, 76 (1965).
83. М. И. Забоева, И. Г. Сурин, А. В. Серкова, Ж. аналит. хим., 28, 1736 (1973).
84. А. К. Бабко, И. Г. Лукианец, Б. И. Набиванец, Ж. аналит. 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. Разницына, Укр. хим. ж., 37, 269 (1971).
87. R. Bock, S. Strecker, Z. Analyt. Chem., 248, 157 (1967).
88. С. Djordjevic, B. Tanchina, Analyt. Chem., 40, 1512 (1968).
89. С. Djordjevic, D. Sevdic, J. Less, Common Metals, 16, 233 (1968).
90. Сакаки Такаси, J. Jap. Inst. Metals, 33, 1092 (1969); РЖХим., 9Г154 (1970).
91. А. К. Бабко, А. И. Волкова, Ж. неорг. хим., 7, 2345 (1962).
92. И. М. Гибало, 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. Ягнятинская, В. А. Назаренко, Заводск. лабор., 35, 1047 (1968); 36, 158 (1970).
95. И. М. Гибало, И. П. Алимарин и др., Ж. аналит. хим., 23, 1821 (1968).
96. И. М. Гибало, 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. аналит. хим., 21, 649 (1966).
100. И. Хуреути и др., Бунсэки Кагаку, Jap. 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. аналит. хим., 19, 1336 (1964).
103. С. 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. аналит. 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. Гибало, С. С. Спиридонова, Ф. И. Лобанова, Ж. аналит. 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. аналит. хим., 22, 1125 (1967).
115. С. А. Ломоносов, А. В. Николаев, ДАН, 167, 354 (1966).
116. С. А. Ломоносов, М. К. Звездин, В. Д. Инисhev, Ж. аналит. 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, Нгуен Дык 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. аналит. хим., 25, 511 (1970).
122. А. Н. Невзоров, М. В. Белогорцева, Р. Ф. Сейдалина, Заводск. лабор., 38, 1323 (1972).
123. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. Р. Бархударян, Изв. Высш. учебн. завед., Химия и хим. технолог., 13, 1573 (1970).
124. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. Р. Бархударян, Арм. хим. ж., 23, 596 (1970).
125. В. М. Тараян, 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. Кадзияма Рокуро, Бунсэки Кагаку, 19, 26 (1970); РЖХим., 16Г150 (1970).
129. M. Breceanu, J. Coman. Ap. Univ. Bucuresti Stiint, natur. chim., 15, 161 (1966); РЖХим., 5Г70 (1967).
130. А. Ф. Кутейников, А. С. Лысенко, Заводск. лабор., 33, 141 (1967); Ж. аналит. хим., 22, 1366 (1967).
131. S. Koch, G. Ackermann, Talanta, 18, 1055 (1971).