

УДК 543.257.0.62:546.59:546.91

Л.В. Щербакова, В.К. Чеботарев

Применение серосодержащих производных пиразола в аналитической химии

Производные пиразолона – антипирин, диантипирилметан (ДАМ), антипириновые красители и другие являются известными аналитическими реагентами [1, 2]. Основные области их применения – фотометрия, титриметрия, осаждение, соосаждение и экстракция.

Несмотря на наличие двух атомов азота в гетероцикле, реакционным центром является атом кислорода карбонильной группы. Заменой жесткого атома кислорода более мягким атомом серы [3, 4] получены новые аналитические реагенты на халькофильные элементы – тиопирин (ТП), дитиопирилметан (ДТМ) и его алкильные гомологи – метил-, этил-, пропил-, изобутилдитиопирилметан (МДТМ, ЭДТМ, ПДТМ, ИБДТМ).

Эти реагенты – слабые основания с одной или двумя $C=S$ группами, обладающие рядом преимуществ по сравнению с известными серосодержащими реагентами, например, дитиокарбаминами, дитизоном: устойчивы при хранении в твердом виде и растворах кислот при отсутствии окислителей, образуют устойчивые комплексы с ионами металлов в кислых средах.

Получение и очистка тиопирина и его производных. В работе [5] описан способ получения тиопирина при действии хлорокиси фосфора на антипирин. При этом получали хлорметилат 3-метил-1-фенил-5-хлорпиразол, который далее при взаимодействии с сульфидами щелочных металлов переходит в тиопирин. Позже тиопирин синтезировали при нагревании антипирина в растворе ксилола с пентасульфидом фосфора [6]. Этот метод менее эффективен из-за сильного загрязнения конечного продукта и его малого выхода.

Более совершенная методика синтеза тиопирина предложена А.В. Долгоровым [7] и позднее А.Т. Биккуловой [8].

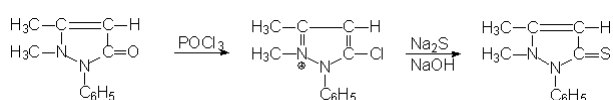
Попытка получения дитиопирилметана конденсацией тиопирина с формальдегидом, аналогично синтезу диантипирилметана, успеха не имела [9, с. 7].

Впервые синтез дитиопирилметанов описан А.В. Долгоровым с соавторами в работах [9–11]. Однако дитиопирилметан и его гомологи, полученные из водных растворов по методике [11], сильно загрязнены исходными про-

дуктами и серой и требуют тщательной очистки неоднократной перекристаллизацией, что приводит к значительным потерям реагента.

В связи с этим А.В. Долгоров с сотрудниками [12] изучили процесс замещения в молекуле хлорида дихлордиантипирилметана атомов хлора на атомы серы и пришли к выводу о необходимости замены воды органическими растворителями. Спирты, диоксан, дихлорметан и их смеси позволяют проводить синтез в более мягких условиях, уменьшить загрязнение продукта серой и довести выход целевого продукта до 98%.

Получение серосодержащих производных антипирина и его конденсированных производных протекает по следующей схеме:



Хронологически на год позднее А.В. Долгорева получением тиопиразолонов занимались В.К. Акимов с соавторами [13, 14]. А.Т. Биккуловой разработаны технические условия и внедрены методики синтеза реагентов в производство [15].

Синтез тиопирина [8] 0,0106 моль (20 г) антипирина кипятят с 0,22 моль (40 мл) хлорокиси фосфора. Полученную реакционную массу прибавляют по каплям при постоянном перемешивании к раствору 150 г сульфида натрия в 150 мл воды и 50 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия при температуре 35–40 °С. Выпадающий осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель №3, промывают теплой водой. Выход – 78,5% от теоретически возможного. $T_{\text{пл}} = 166 - 166,5^\circ$.

Синтез дитиопирилметанов [12]. В круглодонную колбу емкостью 0,5–1 л с обратным холодильником, содержащую 0,25 моль диантипирилметана или его гомолога, приливают небольшими порциями 0,5 моль хлорокиси фосфора (2-кратный избыток). Реакционную смесь нагревают при 120–160 °С до полного растворения и выдерживают 2–3 часа. Избыток хлорокиси отгоняют в вакууме. Остаток растворяют в минимальном количестве этанола, диоксана или хлороформа при нагревании. Раствор промежуточного продукта в органи-

ческом растворителе переносят в стакан емкостью 1 л и приливают 100–250 мл насыщенного этанольного раствора гидросульфида калия. Реакционную массу перемешивают в течение 30 мин. При стоянии из смеси выпадают кристаллы. Полученный продукт отфильтровывают и промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфид-ион. Затем его переносят в стакан емкостью 1 л и растворяют в минимальном количестве 12 М HCl. Раствор фильтруют, и фильтрат постепенно приливают к 20–10-кратному количеству дистиллированной воды. Выпавший дитиопирилметан или его гомолог отфильтровывают, промывают раствором аммиака с pH 8–9 до отрицательной реакции на хлорид-ион и 20–50 мл спирта. Сушат на воздухе. Производные более сложного строения получают аналогично.

Тиопирин, дитиопирилметан, метилдитиопирилметан, пропилдитиопирилметан, изобутилдитиопирилметан – порошки белого цвета, гексилдитиопирилметан и фенилдитиопирилметан – светло-желтого цвета (табл. 1).

Физико-химические свойства дитиопирилметанов. Тиопирин хорошо растворим в воде при нагревании. Растворимость же дитиопирилметанов в воде незначительна. Они умеренно растворяются в минеральных и органических кислотах, спиртах, диметилформамиде, ограниченно в хлороформе, дихлорэтане, бензоле. С увеличением молярной массы растворимость реагентов уменьшается (табл. 2).

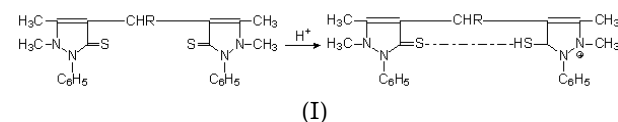
Для тиопирина и его производных характерна функциональная группа N – C = S, наличие которой подтверждается данными ИК-

спектров в области 1300 см⁻¹ [7].

Ароматическая 6π-электронная система в тиопирине создается смещением седьмого π-электрона на экзоциклический атом серы. Поэтому группа C = S гетероциклической молекулы обладает высокой полярностью, что создает в молекуле тиопроизводных дополнительную возможность dπ-рπ-сопряжения за счет представления в общую систему вакантных 4d-орбиталей [16].

В кислых средах на электронных спектрах максимум полосы поглощения связи C = S молекулы ттиопирина, соответствующий n-π-переходу, испытывает гипсохромный сдвиг из-за образования H-связи с атомом серы. В растворах NaCl при pH – 1 наблюдается лишь незначительное уменьшение интенсивности полосы поглощения связи C = S с максимумом при 288 нм. Таким образом, протонизация тиопирина происходит по атому серы [17].

Дитиопирилметаны содержат два гетероцикла, и процесс протонизации протекает по схеме:



Такая схема взаимодействия протона с атомом серы, а не с атомом азота с образованием однозарядного катиона реагента согласуется с современными представлениями об электронной структуре тиопроизводных пиразола [10]. В результате монопротонизации ДТМ в кислых растворах и образования прочной водородной

Таблица 1

Некоторые свойства тиопирина и его производных

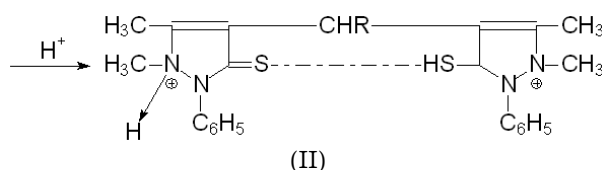
Реагент	Брутто – формула	Молярная масса	T пл., С	Литература
Тиопирин	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ S	204.296	166–166,5 142 169–170	[14] [11] [12]
Дитиопирилметан	C ₂₃ H ₂₄ N ₄ S	420.63	236–237 235–237 237,5 255	[14] [11] [10] [13]
Метилдитиопирилметан	C ₂₄ H ₂₆ N ₄ S	434.59	247–248 229	[14] [8]
Пропилдитиопирилметан	C ₂₆ H ₃₀ N ₄ S	462.64	231–232 272 222	[14] [11] [8]
Изобутилдитиопирилметан	C ₂₇ H ₃₁ N ₄ S	476.0	209	[8]
Гексилдитиопирилметан	C ₂₉ H ₃₇ N ₄ S	504	169	[8]
Фенилдитиопирилметан	C ₂₈ H ₂₉ N ₄ S	496	160	[8]

Таблица 2

Растворимость тиопирина и дитиопирилметанов [12]

Растворитель	Растворимость реагентов ($S \cdot 10^4$), моль/л						
	ТП	ДТМ	МДТМ	ПДТМ	ИБДТМ	ГДТМ	ФДТМ
Вода	660	5,0	5,0	2,4	1,6	0,41	0,42
Уксусная кислота	1400	68,0	60	49,0	54,0	6,64	6,10
Ацетон	380	22,6	21,0	14,0	19,4	2,73	2,11
Изопропиловый спирт	280	16,6	17,0	14,6	18,7	8,74	8,04
Бензол	94	4,2	3,7	3,2	3,8	1,10	0,82
Хлороформ	760	40,0	34,0	24,3	23,7	8,97	9,09
Диметилформамид	540	37,5	29,4	18,7	21,0	10,74	9,12
Ацетонитрил	356,5	9,5	16,2	1,8	---	---	---
Диоксан	37,2	3,9	10,2	4,5	---	---	---

связи в $-SH \cdots S=$ происходит уменьшение отрицательного заряда на атомах серы и одновременно повышение электроотрицательности азота во втором положении непротонированного гетероцикла. Так как значения электроотрицательностей для серы и азота равны 2,5 и 3,0 соответственно, авторы работы [10] сделали предположение о присоединении второго иона водорода к атому азота с образованием двухзарядного катиона дитиопирилметания (II):



Косвенным подтверждением ступенчатой протонизации служат данные о растворимости ДТМ в растворах хлороводородной кислоты. С увеличением концентрации последней растворимость ДТМ медленно увеличивается до кислотности 6 М, далее наблюдается скачок растворимости в интервале 6–8 М HCl (рис. 1) [10]. Рисунок 1 показывает распределение различных форм реагента (нейтральной, катионной и двукратнопротонированной) в зависимости от кислотности среды.

ТП и его производные – слабые органические основания, что подтверждают значе-

ния констант протонизации. Приведенные в работах [7, 10, 18] величины констант протонизации имеют значительный разброс (табл. 3).

Реакционно-способной является протонированная форма реагентов, которая взаимодействует с солями с образованием комплексов внедрения. В зависимости от координационного числа и состава внутренней координационной сферы комплексы внедрения могут быть катионными $[Me(R)_n]X_{n-p}$, $[Me(R)_m]X_{n-p}$ или нейтральными $[Me(R)_n]X_n$. Кроме того, однозарядный катион реагента образует ионные ассоциаты с простыми анионами и ацидокомплексами.

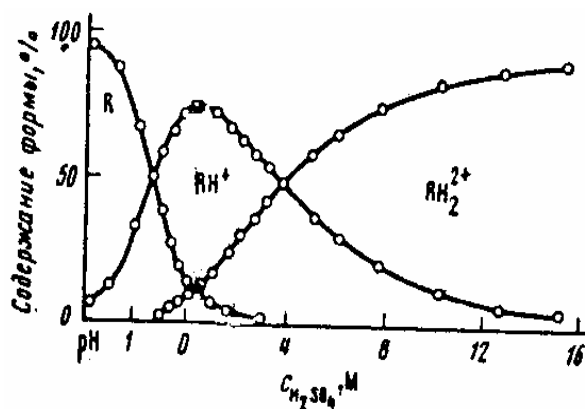


Рис. 1. Распределение форм ДТМ в зависимости от кислотности раствора

Таблица 3

Константы протонизации дитиопирилметанов

Реагент	Бензол						Константы по методу Комаря	
	Константы протонизации							
	$pK_{\alpha 1}$			$pK_{\alpha 2}$				
	1	2	3	1	2	3	1*	2*
ТП	0,09	0,10	0,10±0,03	---	---	---	1±0,05	---
ДТМ	0,57	0,60	0,61±0,03	-0,79	-0,80	-0,81±0,03	2,63±0,05	0,22
ПДТМ	0,83	0,82	0,80±0,03	-1,21	-1,20	-1,17±0,02		
ИБДТМ	0,88	0,87	0,89±0,03	-1,29	-1,30	-1,31±0,03		
ГДТМ	0,89	0,90	0,92±0,03	-1,31	-1,32	-1,30±0,03		
ФДТМ	0,91	0,90	0,96±0,03	-1,32	-1,33	-1,32±0,03		

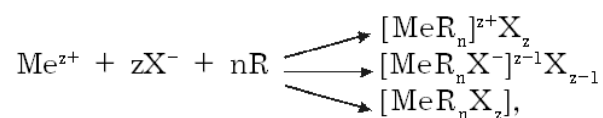
В сильно кислых средах по таким же схемам взаимодействует двухзарядный катион реагента.

Дитиопирилметаны взаимодействуют с окислителями (Mn(VII), V(V), Ce(IV), NO_3^-) с образованием дисульфидов. Раствор перманганата калия мгновенно обесцвечивается кислым раствором ДТМ, а несколько капель хлорида железа (III) дают белое помутнение образовавшегося дисульфида дитиопирилметана. В спиртовом растворе реагенты окисляются пероксидом водорода до сульфокислот [10].

Применение тиопирина и дитиопирилметанов в аналитической химии. Способность тиопирина и дитиопирилметанов образовывать комплексные соединения со многими элементами обеспечила их широкое применение в аналитической химии [19–56]. Основные области использования тиопирина и его конденсированных производных в аналитической химии – фотометрия, экстракция и экстракционно-фотометрические методы анализа.

Фотометрия. Сведения по применению тиопроизводных пиразола в фотометрии приведены в таблице 4. Реагенты применяют для определения: осмия, мышьяка, теллура, висмута, свинца, сурьмы, палладия, платины, рения, молибдена, олова.

Экстракция и экстракционно-фотометрические методы. Дитиопирилметаны с халькофильными элементами образуют катионные и нейтральные комплексы. Катионные комплексы легко экстрагируются полярными органическими растворителями из перхлоратных, иодидных, бромидных и тиоцианатных растворов. Во внутреннюю координационную сферу комплекса наряду с органическим основанием иногда входят молекулы воды и анионы. Образование смешаннолигандной координационной сферы экстрагируемого комплекса зависит от введенного в систему аниона.



где X^- – I^- , CCl_3COO^- , SCN^- .

Первый и второй комплексы относятся к катионным, третий – к нейтральным. Вторым в свою очередь является смешаннолигандным комплексом.

Комплексы с тиопирином и его производными экстрагируются хлороформом, дихлорэтаном (ДХЭ), смесью н-бутилового спирта и хлороформа, изоамиловым спиртом. Наиболее применяемыми являются хлороформ и ДХЭ. Например, комплексные соединения As(III) с ТП, ДТМ, ПДТМ в присутствии иодид-, пер-

хлорат- и тиоцианат-ионов экстрагируются лучше хлороформом и ДХЭ, чем спиртами. Для комплексов сурьмы это является закономерностью при экстракции со всеми перечисленными анионами [21]. Комплексные соединения мышьяка с ДТМ и ПДТМ извлекаются хлороформом и смесью хлороформ-н-бутанол. И тот, и другой комплекс извлекаются в сильно кислой среде (при 3 М и более по HCl). При значительном увеличении кислотности водной фазы степень извлечения, как правило, уменьшается [39]. В этом случае увеличивается растворимость экстрагента и комплексного соединения в водной фазе.

На полноту извлечения влияет анионный состав раствора. Например, установлено, что палладий практически полностью экстрагируется ДХЭ и хлороформом в присутствии CCl_3COOH и ТП [35]. В присутствии же хлорид-ионов экстракция неполная. В отличие от палладия платина незначительно извлекается ДХЭ с ТП и CCl_3COO^- . Этот факт используется для экстракционного разделения Pd и Pt. В этих же условиях Pd может быть отделен также от Ru, Ir, и Rh.

Возможность избирательного или группового концентрирования элементов с использованием тиопроизводных пиразола позволяет применять их в экстракционно-фотометрических и других гибридных методах определения элементов в различных объектах анализа.

Экстракционно-фотометрические методы анализа – основная область применения тиопиразолов. Условия определения и состав комплексов приведены в таблице 5. Избирательность данного метода значительно повышается по сравнению с фотометрией.

Другие применения тиопиразолов. Кроме вышеперечисленных областей применения тиопиразолов, встречаются единичные случаи использования данных реагентов для других методов анализа. В статье [54] описано исследование комплексообразования ртути (II) в хлоридсодержащих сточных водах производства NaOH нейтронно-активационным и атомно-абсорбционными методами. Приведенные методики рекомендованы в качестве массового метода анализа при исследовании сточных вод.

В работе [55, с. 9] установлена возможность использования МДТМ для гравиметрического определения цинка и кадмия в неводных средах. Комплексы получены сливанием растворов галогенидов цинка, кадмия в этаноле с 0,1 М раствором МДТМ в этом же растворителе в соотношениях MeX_2 : МДТМ = 1 : 1, Me^{2+} = Zn, Cd; X^- – Cl^- , Br^- , I^- .

Таблица 4
Фотометрическое определение элементов с использованием тиопроизводных пиразола

Определяемый элемент	Реагент	Условия определения	Сопутствующие элементы и объекты анализа	Литература
1	2	3	4	5
Осмий	ТП	0,2-4,0 н. по HCl $C_R = 0,5\%$ в CH_3COOH (1:1) $\epsilon_{735} = (8,6-8,7) \cdot 10^3$ $\epsilon_{330} = 14,0 \cdot 10^3$	Co^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Mg^{+2} , Cd^{+2} , Al^{+3} , Cr^{+3} , Ga, Ti(IV), NO_3^- небольшие количества Fe, Ru(IV), Rh(III), Pd(II), Pt(IV), Hg(II).	[19]
Мышьяк (III и V)	ДТМ	1-3,5М по H_2SO_4 $C_R = 4 \cdot 10^{-2}$ М CH_3COOH (1:1) $C_{As} = 4 \cdot 10^{-5}$ М $\epsilon_{330} = 2,64 \cdot 10^4$	Щ. и щ.з.м. Ni(2000), Al(4000), Ca(100), In(50), Ag(100), Fe(10), Cu(5); алюминиевый сплав	[20]
	ПДТМ	1-3М H_2SO_4 $C_R = 4 \cdot 10^{-4}$ М $C_{As} = 4 \cdot 10^{-5}$ М $\epsilon_{325} = 2,88 \cdot 10^4$		[21]
Теллур(IV)	ДТМ	pH 3,0-0,3 М по HCl $C_R = 0,02\%$ в изопропанол $\epsilon_{360} = 5,2 \cdot 10^4$	Щ. и щ.з.м., Pb, Co, Ni, Zn, Se; Mn, Al, Ti, Sc, Cr(1000), As, V(IV), Nb, NO_3^- (50), тартрат-, оксалат-, сульфат-ионы. Пиритный огарок Щ. и щ.з.м. и р.з.э., Ti, Sc, Cr, Fe(II), Se, Al; Zn, Cd, Mn (5000); Ni, Co, V(IV), Ta, As(1000); ацетат-, тартрат-, оксалат-, цитрат ионов(10000). Селенистый шлам сернокислого производства	[22]
	ИБДТМ	pH 2,0-3,5 н. по H_2SO_4 $C_R = 0,02\%$ в 9н. $T_{Te} = 0,1$ - 60мкг/мл H_2SO_4 $\epsilon_{358} = 551020 \pm 265$		[23] [24]
	ДТМ	$[Te(R)_2]^{4+}$ >2,0 н. HCl $C_R = 1,2 \cdot 10^{-4}$ М $C_{Te} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М $\epsilon_{280} = 1,22 \cdot 10^4$ $[Te(R)_3]^{4+}$ 0,006 – 1н. HCl $\epsilon_{360} = 5,26 \cdot 10^4$		[16]
Висмут(III)	ДТМ	$[Bi(R)_3]^{3+}$ pH 6 – 4 н. по H_2SO_4 $C_R = 3,83 \cdot 10^{-4}$ М $C_{Bi} = 1,91 \cdot 10^{-5}$ н. $\epsilon_{525} = 1,1 \cdot 10^4$	Co, Ni, Cd, Al, V(IV), Ti(IV), Cu(II), Pb(II)	[25] [26] [11]
	ДТМ	$[Bi(R)_2]^{3+}$ $\epsilon_{435} = 1,6 \cdot 10^4$ $[Bi(R)_2]^{3+}$ 2- 8 н. по H_2SO_4 $\epsilon_{435} = 1,60 \cdot 10^4$ $[Bi(R)_3]^{3+}$ 0,2 – 2 н. по H_2SO_4 $\epsilon_{525} = 1,26 \cdot 10^4$ $C_R = 4 \cdot 10^{-4}$ М в 5,5 М H_2SO_4		[27] [12]

Определяемый элемент	Реагент	Условия определения	Сопутствующие элементы и объекты анализа	Литература
1	2	3	4	5
		$C_{Bi} = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ $[Bi(R)_3]^{3+}$ 1 – 4н. H_2SO_4 20-кратный избыток R 1 – 15 мкг/мл $\epsilon_{520} = (13,0-13,5)$		[28]
Свинец (II)	ДТМ	$[Pb(R)_2](ClO_4)_2$ 0,001 – 4,0 н. по H_2SO_4 $C_R = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ в 2н. H_2SO_4 или $3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ CH_3COOH (1:1) $C_{Pb} = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ $\epsilon_{350} = 14600$ 0.5 – 80 мкг/мл	Na, R, Mg, Ca, (1000); Ni, Co, Fe(II), Al(III), Sc(III), B, Zn (500); Ti(IV), V(IV), In, Ga, Be, Cr(III), Mn(II) (200) Определение Pb в цинке Определение Pb в меди	[29] [30]
Сурьма (III)	ДТМ	$[Sb(R)_2]SCN_2$ 2 – 3н. по HCl или 7,2н. по H_2SO_4 $\epsilon_{320} = 3,05 \cdot 10^4$		[31]
	ПДТМ	0,1н. по HCl $\epsilon_{325} = 2,69 \cdot 10^4$		[32]
	ДТМ	$[Sb(R)_3]^{3+}$ 0,1н. по H_2SO_4 2,5 – 200 мкг $\epsilon_{340} = 4 \cdot 10^4$		[33]
Палладий	ДТМ	$[Pb(R)_2]^{2+}$ 2 – 10 H_2SO_4 $C_R = 1$ H_2SO_4 (6 М) $\epsilon_{500} = 2,9 \cdot 10^4$	Ni, Ti, Be, V(IV), Mn, Al (5000); Mo, Zn, Sc (1500); Co, Cr, In, Tl, Bi, Sb (500) Сплавы на железной основе	[34]
	ТП	$[Pb(R)_4]^{4+}$ 0.2 – 1.0 М по HCl $C_R = 1,1\%$ в CH_3COOH (1:1) $C_{Pd} = 25 - 80 \text{ мкг}$ определяемый min – 0,1- 3 мкг/мл $\epsilon_{330} = 3,7 \cdot 10^4$ Pd : R = 1 : 4 0,3 – 1н. по HCl 10-кратный избыток R $C_{Pd} = 0,1 - 3 \text{ мкг/мл}$ $\epsilon_{330} = (3665 - 3670) \cdot 10^4$	Zn, Al, Mn(II), Co, Ni, Ga (15000); Cd (5000); Ti (2500) Zn, Al, Cd, Ga (1000); Co, Ni, Ti	[35]
	ТП	$Pt : R = 1 : 6$ $C_R = 0,1\%$ в CH_3COOH (1:1) $C_{Pt} = 0,8 - 14 \text{ мкг/мл}$ Нагревают до кипения $\epsilon_{335} = 1636 \cdot 10^4$		[36]
Платина (IV)	ТП	$Pt : R = 1 : 6$ $C_R = 0,1\%$ в CH_3COOH (1:1) $C_{Pt} = 0,8 - 14 \text{ мкг/мл}$ Нагревают до кипения $\epsilon_{335} = 1636 \cdot 10^4$	Щ. и щ.з.э.; Zn, Al (400); CdMn(II), Ga(2000); Co, Ni (400); Ti(IV) (100); Cu (2)	[35] [18]

Применение серосодержащих производных пиразола в аналитической химии

Продолжение таблицы 4

Определяемый элемент	Реагент	Условия определения	Сопутствующие элементы и объекты анализа	Литература
1	2	3	4	5
Рений (IV)	ДТМ	$\text{Re} : \text{R} : \text{H}^+ : \text{Ti(IV)} = 1 : 3 : 6 : 3$ $[\text{Re}(\text{OH})_2\text{R}_3\text{Cl}]^+$ 3,8 М по HCl $C_{\text{R}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М $C_{\text{Re}} = 0,7 - 20$ мкг/мл $C_{\text{Ti}} = 0,015$ н. $\epsilon_{390} = 9 \cdot 10^3$		[37] [32]
Молибден (VI)	ДТМ	$[\text{Mo}(\text{R})_4]^{4+}$ 1,2 н. по H_2SO_4 $C_{\text{R}} = 0,1\%$ в CH_3COOH (1:5) $\epsilon_{540} = 8,0 \cdot 10^3$	Ca, Zn, Ni, W, Cu,	[12] [32]
Олово (II и IV)	ДТМ ПДТМ	$[\text{Sn}(\text{R})_2]^{2+}$ $[\text{Sn}(\text{R})_3]^{3+}$ $C_{\text{R}} = 0,1\%$ в CH_3COOH (1:1) $C_{\text{Sn(II)}} = 25-50$ мкг (в HCl) $C_{\text{Sn(IV)}} = 50-600$ мкг (в H_2SO_4) $\epsilon_{370} = 11200$ $\epsilon_{400} = 8100$ $[\text{Sn}(\text{R})_2]^{2+}$ $[\text{Sn}(\text{R})_3]^{3+}$ 1,2 н. HCl или 1,5 н. H_2SO_4 $\epsilon_{390} = 10000$ или $\epsilon_{400} = 8100$ $\epsilon_{370} = 9800$ или $\epsilon_{400} = 800$	Mg(II), Al(III), Zr(IV), Ti(IV) (10000); V(V) (100) в присутствии лимонной или винной кислоты; в присутствии солянокислого гидроксиламина; винная, лимонная кислоты; тиомочевина. Титановые и магниевые сплавы	[38] [8]

Экстракционно-фотометрическое определение элементов
с использованием тиопроизводных пиразола

Элемент	Реагент	Органиче- ский рас- творитель	Состав водной фазы	Соотношение ком- понентов, λ , нм; ϵ ; интервал опреде- ляемых concentra- ций, мкг/мл	Сопутствующие элементы; объекты анализа	Лите- ратура
Осмий (VIII)	ТП	ХЛ	0,2-4,0 н. по HCl $C_R=2\%$ в CH ₃ COOH (1:1) 1,5 н. CCl ₃ COOH 1,5-4 н. по HCl	Os : R : CCl ₃ COO ⁻ (SCN ⁻) = 1:4:2 $\epsilon_{590} = (6.2-6.3) \cdot 10^3$ 1.5-30 мкг/мл Os : R : ClO ₄ ⁻ = 1 : 2 : 2 $\epsilon_{650} = (1.2-1.3) \cdot 10^4$ 0,6-12 мкг/мл	Ru (400); Rh (10); Pt, Co, Mn(II), Zn, Mg, Cd, Al, Ga, Pd, Ni, Cr(III) Определение пла- тиновых материа- лов	[19]
		ДХЭ	1,5 – 4 н. по HCl pH = 1,0 - 2 М по H ₂ SO ₄ $C_R = 5 \cdot 10^{-3}$ М $C_{Os} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ М	Os : R : ClO ₄ ⁻ = 1 : 2 : 2 0,6 – 12 $\epsilon_{650} = (1,2 - 1,3) \cdot 10^4$ Os : R : ClO ₄ ⁻ = 1 : 2 : 2 $\epsilon_{660} = 6,2 \cdot 10^3$ Os : R : SCN ⁻ = 1 : 2 : 4 $\epsilon_{600} = 2,3 \cdot 10^4$	Al, Ti, Cd (100); Ni, Co, Zn (50); Au (2); Ru, Ag (1)	[40]
		ХЛ	1,5 – 4 н. по HCl $C_{Os} = 0,6 - 12$ мкг/мл 70-кратные количества R 30-кратный избыток ClO ₄ ⁻	Os : R : ClO ₄ ⁻ = 1 : 2 : 2 $\epsilon_{650} = (1,2 - 1,3) \cdot 10^4$	Ni, Cu, Zn, Cd, Co, Al, Ti (100); Ru (IV)	[36]
Висмут (III)	ДТМ	ДХЭ	pH = 4 – 6 н. по H ₂ SO ₄ $C_R = 1\%$ в H ₂ SO ₄ (1:1) $C_{NaClO_4} = 2\%$ $T_{Bi} = 0,6 - 20$ мкг/мл	Bi : R : ClO ₄ ⁻ = 1 : 3 : 3 $\lambda = 540$ Bi : R : SCN ⁻ = 1 : 3 : 3 $\lambda = 480$ Bi : R : Γ = 1 : 3 : 3 $\lambda = 520$	Co(III), Ni(II), Cd(II), Al(III), V(V), Ti(IV) (1000); Ta (V), Fe(III), As(V(500); Cu (II), Pb (II), Mo(VI), (100); Sb(III), Hg (II) (50); Sn (IV), Pd (II), Zn (II), Re (VII), Ag, Te (IV) (20) Висмутин, бистим, бисмутин, халько- пирит, галенит, арсенопирит, вис- мутсодержащие руды	[41] [42]
		ХЛ – н- бутанол (1 : 2)	1,5 М по HCl $C_R = 3 \cdot 10^{-4}$ М в HCl (0,4 М) 100-кратный избыток KI	Bi : R : Γ = 1 : 3 : 3 $\lambda = 490$		[43] [32]
		ДХЭ	1 н. H ₂ SO ₄ $C_{Bi} = 1 \cdot 10^{-3} -$ $1 \cdot 10^{-4}$ М $C_R = 3 \cdot 10^{-4}$ М в H ₂ SO ₄ (1 н.) pH = 4 – 11 н. по H ₂ SO ₄ $C_R = 1 \cdot 10^{-3}$ М $C_{Bi} = 3,8 \cdot 10^{-5}$ М	Bi : R : SCN ⁻ = 1 : 2 : 3 $\epsilon_{490} = 1,28 \cdot 10^4$		[39] [44]

Элемент	Реагент	Органиче- ский рас- творитель	Состав водной фазы	Соотношение ком- понентов, λ , нм; ϵ ; интервал опреде- ляемых concentra- ций, мкг/мл	Сопутствующие элементы; объекты анализа	Лите- ратура
	ПДТМ	ДХЭ ХЛ	$C_{ClO_4} = 0,1 \text{ M}$	$Bi : R : ClO_4^- = 1 : 3 : 3$ $\epsilon_{526} = 10300$ $Bi : R = 1 : 2$ $\epsilon_{440} = 12800$		[45] [47]
Ртуть	ДТМ	$C_R = 1 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ в ХЛ	$0,05 - 2,5 \text{ M}$ по HCl $C_{Hg} = 1 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $pH = 1$	$Hg : R : Cl^- = 1 : 1 : 1$		[17]
Золото (III)	ДТМ	ДХЭ	$pH = 4 - 4 \text{ н. по}$ H_2SO_4 $C_R = 0,04\%$ HCl (0,6 н.) $C_{Au} = 4,0$ мкг/мл $C_{ClO_4} = 0,08 \%$ 4 н. по HCl $C_R = 0,01\%$ в HCl	$Au : R : ClO_4^- = 1 : 3 : 3$ $\epsilon_{350} = 2,42 \cdot 10^4$	Электролиты золочения и про- мывные воды галь- ванических цехов Al, Co, i (IV), Zn, Ni, Pb, Cd (500); Be, Os, Ru(100); As, Hg, Cu, Sn, W, Mo (10-20) Горные породы	[46] [47] [32]
		ДОС (бен- зольный раствор)		$Au : R = 1 : 3$ $\epsilon_{350} = 2,42 \cdot 10^4$		[48]
Теллур (IV)	ДТМ	ХЛ	$0,01 - 0,05 \text{ M}$ по HCl	$Te : R : \Gamma = 1 : 3 : 3$ $\epsilon_{360} = 82000$	Пиритный огарок	[32]
Сурьма	ДТМ	ХЛ – изо- бутанол (3 : 2) ХЛ ХЛ ДХЭ Бутанол Изоамило- вый ХЛ- бутанол (1 : 1) ХЛ-бутанол (1 : 1)	$4,0 \text{ M}$ по HCl $C_R = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $C_I = 0,1 \text{ M}$ $1 - 6 \text{ н. по}$ HCl $pH = 2 - 3$ HCl 3- кратный избыток $pH = 1,5 - 4 \text{ M}$ по HCl 10-кратный избыток R	$Sb : R : \Gamma = 1 : 3 : 3$ $\lambda = 370$ $Sb : R : \Gamma = 1 : 2 : 3$ $\epsilon_{410} = 7800$ $Sb : R : A = 1 : 2 : 3$ $A - SCN^-, \Gamma, ClO_4^-$ $\lambda = 335$ $Sb : R : A = 1 : 2 : 3$ $\lambda = 335$	Na, K, NH_4^+ , Mg, Ca, Li, Rb, Cs (50000); Ge, In, V(IV), Ag, Ti (1000) Сточные воды Алюминиевые сплавы и природ- ные воды	[49] [50] [32] [21]

Элемент	Реагент	Органический растворитель	Состав водной фазы	Соотношение компонентов, λ , нм; ϵ ; интервал определяемых концентраций, мкг/мл	Сопутствующие элементы; объекты анализа	Литература
Мышьяк	ДТМ ПДТМ	ХЛ ДХЭ	2 М по H_2SO_4 10-кратный избыток R	As : R : A = 1 : 2 : 3 A – I^- , ClO_4^- , SCN^-	Алюминиевые сплавы, природные воды	[21] [51]
Палладий	ТП	ДХЭ ХЛ	1 М по HCl $C_R = 0,1 \%$ $C_{SCN} = 0,1 \text{ М}$ $C_{CH_3COOH} = 0,1 \text{ М}$	Pd : R : $CCl_3COO^- = 1 : 2 : 2$ $\epsilon_{500} = 2,9 \cdot 10^4$		[35] [32]
Молибден	ДТМ	ХЛ	2,5 – 3,5 М по H_2SO_4 опред. min = 0,0017 – 0,0025		Co, Zn, W, Ni, (100); Cu, Mn, Fe (III) (150); щ. и щ. з. э.	[52]
Кобальт (II)	ТП ДТМ	ДХЭ	0,1 – 0,5 н. по H_2SO_4 $C_{SCN} = 1 - 4 \text{ М}$ $C_{Co} = 2,5 - 40 \text{ мкг/мл}$	$(RH)_2[Co(SCN)]$ $\epsilon_{625} = 1240 - 1290$		[53]

Изучены ИК-спектры, элементный состав, растворимость в воде, этаноле, метаноле, ацетонитриле, ацетоне, хлороформе методом сечения.

Гравиметрический метод также предложен для определения палладия с применением ТП в качестве осадителя [36]. В этой же работе предложен атомно-абсорбционный метод определения палладия.

В [56] сообщается о разработке гравиметрического метода определения Pd(II), Zn(II) и Co(II) осаждением ТП и взвешиванием

$Pd(C_{11}H_{12}N_2S)_4(SCN)_2$, $Zn(C_{11}H_{12}N_2S)_2Br_2$, $Cd(C_{11}H_{12}N_2S)_2Br_2$.

А.В. Долгорев с соавторами [34] изучили экстракционное равновесие в системе диоктилсульфид (ДОС) – золото – дитиопирилметан (ДТМ) спектрофотометрическими и активационными методами. На основе найденных оптимальных условий равновесия ДТМ использован для оценки химического выхода носителя – неактивного золота – при нейтронно-активационном определении элемента в горных породах.

Литература

- Петров Б.И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты // Журн. аналит. химии. 1983. №11.
- Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты // Уч. зап-ки Пермск ун-та, 1974. №324.
- Michaelis A. / Ann. 320, 1(1902).
- Michaelis A. D.R.P., 122,287(5) II(1900), 11, 327.
- Michaelis A. Pasternak R. Ber., 32, 2398(1899).
- Stenmer R., Iogansen D. Ber. 40, 3701(1907).
- Долгорев А.В., Лысак Я.Г., Зибарова Ю.Ф. Тиопирин и дитиопирилметан – новые аналитические реагенты. Синтез и свойства // Применение производных пиразолона в аналитической химии. Межвуз. сб. науч. тр. Пермь, 1977.
- Биккулова А.Т., Капина А.П., Медведева Е.А. Синтез и свойства комплексов 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-тиона с металлами // Журн. прикладной химии. 1985. №8.
- Петров Б.И., Москвитина Т.Б. Теория действия и применение R-диантипирилметанов как экстракционных реагентов: Учеб. пособие по спецкурсу. Пермь, 1987.
- Долгорев А.В., Лысак Я.Г., Зибарова Ю.Ф., Лукоянов А.П. Дитиопирилметан и его аналоги как аналитические реагенты. Синтез и свойства // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. №5.
- Долгорев А.В., Лысак Я.Г., Лукоянов А.П. // Заводская лаб. 1974. Т. 40.
- Долгорев А.В., Лысак Я.Г. Дитиопирилметан и его гомологи – новые аналитические реагенты. Исследование комплексообразования дитиопирилметана с золотом, висмутом и молибденом // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. №9.
- Абрадушкин Ю.С., Акимов В.К., Анджапаридзе Д.А., Бусев А.И. Сообщ. АН ГрузССР. 1975. 79,-1.
- А.с. №515747 / А.В. Долгорев. 1976.
- Биккулова А.Т., Вилаш И.Р., Бусев А.И. Технологический способ получения тиопирина и его производных // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 55. №10.

16. Долгоров А.В., Зибарова Ю.Ф. Комплексообразование теллура с дитиопирилметаном // Журн. неорганич. химии. 1979. Т. 24. №12.
17. Биккулова А.Т., Лутфулина М.Г., Бикбаева Г.Г., Никитин Ю.Е. Экстракция ртути дитиопирилметаном // Журн. неорганич. химии. 1986. Т. 31. №1.
18. Акимов В.К., Зайцев Б.Е., Емельянова И.А., Клиот Л.Я., Бусев А.И. Комплексные соединения тиопирина с платиной и рением // Журн. неорганич. химии. 1976. Т. 21. №12.
19. Акимов В.К., Бусев А.И., Клиот Л.Я. Тиопирин и его некоторые производные как аналитические реагенты на Кс // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. №5.
20. Акимов В.К., Ефремова Л.В., Рудзит Г.П. Взаимодействие мышьяка с некоторыми производными пиразолона // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. №5.
21. Рудзит Г.П., Ефремова Л.В., Акимов В.К. Комплексные соединения мышьяка и сурьмы с некоторыми производными тиопиразолона и их экстракция // Пиразолон в аналитической химии: Тез. докл. Пермь, 1980.
22. Долгоров А.В., Бусев А.И., Зибарова Ю.Ф. Исследование условий спектрофотометрического определения теллура с дитиопирилметаном в природных соединениях // Заводская лаб. 1978. Т. 44. №10.
23. Долгоров А.В., Зибарова Ю.Ф. Исследование условий спектрофотометрического определения теллура изобутилдитиопирилметаном // Заводская лаб. 1980. Т. 46. №1.
24. Зибарова Ю.Ф., Долгоров А.В. Дитиопирилметаны как реагенты на теллур // Пиразолон в аналитической химии: Тез. докл. Пермь, 1980.
25. А.С. 482648 / А.В. Долгоров // БИ. 1975. №32.
26. Долгоров А.В., Лысак Я. Г., Живописцев В.В. Комплексные соединения висмута с производными пиразолона // Применение производных пиразолона в аналитической химии: Межвуз. сб. науч. трудов. Пермь, 1977.
27. Долгоров А.В., Лысак Я.Г. Комплексообразование висмута с дитиопирилметаном // Журн. неорганич. химии. 1979. Т. 24. №7.
28. Акимов В.К., Бусев А.И., Анджапаридзе Д.А., Торонджадзе Д.Д. Взаимодействие висмута с серосодержащими аналогами производных пиразолона // Пиразолон в аналитической химии: Тез. докл. Пермь, 1974.
29. Долгоров А.В., Лысак Я.Г., Рябушкина В.А. Применение дитиопирилметана для спектрофотометрического определения свинца // Органические реагенты в аналитической химии: Межвуз. сб. науч. тр. Пермь, 1980.
30. Лукоянов А.П., Долгоров А.В. Экстракционное концентрирование тяжелых металлов дитиопирилметаном и их определение в сточных водах // Пиразолон в аналитической химии: Тез. докл. Пермь, 1980.
31. Рудзит Г.П., Ефремова Л.В., Акимов В.К. Исследование взаимодействия сурьмы с производными тиопиразолона // Известия АН Латв.ССР. Сер. Хим. 1974. №6.
32. Долгоров А.В., Ежов В.Н., Зибарова Ю.Ф., Лукоянов А.П. Дитиопирилметан – новый реагент для определения цветных и редких элементов // Органические реагенты в аналитической химии: Тез. докл. Киев, 1976. Ч. 1.
33. Борцова О.П., Муштакова С.П., Долгоров А.В. Исследование процессов комплексообразования в системе сурьма–дитиопирилметан // Пиразолон в аналитической химии: Тез. докл. Пермь, 1980.
34. Долгоров А.В. Фотометрическое определение палладия с дитиопирилметаном в сплавах на железной основе // Заводская лаб. 1978. Т. 44. №2.
35. Акимов В.К., Бусев А.И., Кодуа К.В. Тиопирин и некоторые его производные как аналитические реагенты на палладий и платину // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. №12.
36. Акимов В.К., Кодуа К.В., Анджапаридзе Д.И. Тиопирин как аналитический реагент на палладий и осмий // Пиразолон в аналитической химии. Пермь, 1980.
37. Лазарев А.И., Лазарева В.И., Долгоров А.В. Определение рения с дитиопирилметаном // Органические реагенты в аналитической химии: Тез. докл. Киев, 1976. Ч. 1.
38. Акимов В.К., Тенякова Л.А., Антоненко Л.В. Тиопирин и его производные как аналитические реагенты на олово // Зав. лаб. 1978. Т. 44. №9.
39. Долгоров А.В., Лысак Я.Г. Экстракция висмута дитиопирилметаном из роданидных растворов // Органические реагенты в аналитической химии: Межвуз. сб. науч. тр. Пермь. 1980.
40. Лысак Я.Г., Долгоров А.В. Экстракционно-фотометрическое определение осмия дитиопирилметаном // Заводская лаб. 1980. Т. 46. №2.
41. Долгоров А.В., Лысак Я.Г., Зибарова Ю.Ф. Исследование условий экстракционно-фотометрического определения висмута диантипирилметаном // Заводская лаб. 1978. Т. 44. №9.
42. Лысак Я.Г., Долгоров А.В. Дитиопирилметаны как аналитические реагенты на висмут // Пиразолон в аналитической химии: Тез. докл. Пермь, 1980.
43. Долгоров А.В., Лысак Я.Г. Применение дитиопирилметана в минералах и фазовом анализе руд // Органические реагенты в аналитической химии: Тез. докл. Киев, 1976. Ч. 2.
44. Методы определения неметаллических и других вредных примесей в промышленных материалах: Сб. ст. / Долгоров А.В., Лысак Я.Г. М., 1977.
45. Долгоров А.В., Лысак Я.Г. Пропилдитиопирилметан как реагент для экстракционно-фотометрического определения висмута // Зав. лаб. 1979. Т. 45. №11.
46. Долгоров А.В., Лысак Я.Г. Экстракционно-фотометрическое определение золота дитиопирилметаном // Органические реагенты в аналитической химии: Межвуз. сб. науч. тр. Пермь, 1978.
47. Лисенко Н.Ф., Борцова О.П., Муштакова С.П., Козлов А.М., Долгоров А.В. Экстракция и фотометрическое определение золота в виде дитиопирилметанового ассоциата с перхлорат-ионами / Саратовский ун-т, Саратов, 1987. (Рукопись деп. В ОНКИТЭХИМ. г. Черкассы. 25.03.87. №317. п87).

48. Долгорев А.В., Чувилева А.И., Лысак Я.Г. Исследование реэкстракционного равновесия в системе золото-диоктилсульфид-дитиопирилметан // Пиразолон в аналитической химии: Тез. докл. Пермь, 1974.
49. А.с. 1270696 СССР. МКUG01N 31/22.1/28. Способ определения сурьмы / А.В. Долгорев, О.П. Борцова, Н.Ф. Лисенко, С.П. Муштакова. Заяв. 13.03.85. №3865308 / 23-26 // Б.И. 1986. №42.
50. Лисенко Н.Ф., Борцова О.П., Кофман М.Д. Исследование условий экстракционно-фотометрического определения сурьмы с дитиопирилметаном / Саратовский ун-т. Саратов, 1986. (Рукопись деп. В ОНИИТЭхим г. Черкассы. 26.05.86. №694-хп).
51. Рудзит Г.П., Акимов В.К., Ефремова Л.В. Комплексные соединения мышьяка и сурьмы с производными тиопиразолона и их экстракция // Органические реагенты в аналитической химии: Межвуз. сб. науч. тр. Пермь, 1983.
52. А.с. 1418795 СССР. МКUG 01N31/22. Способ экстракционно-фотометрического определения молибдена / Н.П. Макаренко, Л.А. Хазимова, В.Н. Подчайнова, А.В. Долгорев; НИИ гигиены труда и профзаболеваний. Заяв. 22.07.87. №a4288623/28-26 // Б.И. 1989. №40.
53. Акимов В.К., Бусев А.И., Кужакова А.Т., Мальгинова М.П. Взаимодействие тиопирина и дитиопирилметана с цинком, кадмием и кобальтом // Пиразолон в аналитической химии: Тез. докл. Пермь, 1974.
54. Биккулова А.Т., Иванов В.М. Нейтронно-активационный и атомно-абсорбционный методы определения в сточных водах с применением производных 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-тиона // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 31. №2.
55. Биккулова А.Т., Лутфуллина М.Г., Бусев А.И. Галогенидные комплексы цинка и кадмия с дитиопирилметилметаном // Пиразолон в аналитической химии. Пермь, 1980.
56. Акимов В.К., Бусев А.И. Комплексные соединения с производными тиопиразолона и их применение в аналитической химии // Пиразолон в аналитической химии. Пермь, 1980.