

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТАЛЛИЯ

А. И. Бусев и В. Г. Типцова

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1011
1. Классификация методов определения таллия	1011
2. Аналитические реакции иона одновалентного таллия	1013
А. Реакции осаждения одновалентного таллия	1014
Б. Реакции окисления одновалентного таллия	1016
В. Реакции восстановления одновалентного таллия до металла	1017
Г. Реакции комплексообразования одновалентного таллия	1018
3. Аналитические реакции иона трехвалентного таллия	1019
А. Реакции комплексообразования иона трехвалентного таллия	1019
Б. Реакции восстановления трехвалентного таллия	1023

ВВЕДЕНИЕ

В последние 10—15 лет в связи с все более расширяющимся применением редких и рассеянных элементов в различных областях техники, а также успехами в области их металлургии значительно возрос интерес к аналитической химии этих элементов, в частности к аналитической химии таллия.

Существование таллия в двух сравнительно устойчивых валентных состояниях (одно- и трехвалентном) позволяет разработать значительно большее число аналитических методов для таллия, чем для его аналогов — индия и галлия. Эти методы основаны на реакциях осаждения иона одновалентного таллия (реже трехвалентного), и на реакциях окисления Tl^+ до Tl^{3+} или восстановления Tl^{3+} до Tl^+ . По многим своим свойствам ионы Tl^+ и Tl^{3+} значительно отличаются друг от друга. Особенно резко различие проявляется в склонности к комплексообразованию: последняя отчетливо выражена у трехвалентного таллия и почти отсутствует у Tl^+ . Способность трехвалентного таллия к образованию комплексных соединений до последнего времени почти не была изучена. В то же время его разнообразные комплексные соединения открывают большие возможности в разработке избирательных и чувствительных аналитических методов. Опубликовано сравнительно большое число методов: открытия и определения таллия, но ни справочник Фрезениуса и Яндера¹, ни обзор Андерсона² не дают полного представления о современном состоянии аналитической химии этого элемента.

В настоящем обзоре сделана попытка систематизировать аналитические реакции одно- и трехвалентного таллия, опубликованные преимущественно за последние годы.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАЛЛИЯ

Открытие таллия. Таллий открывают по окрашиванию пламени и спектральным методом, а также по образованию характерных кристаллов при действии на соли одновалентного таллия йодида калия, хлороплатината, хромата³, тиосульфата⁴, йодовисмутита⁵, мочево́й кислоты⁶, пикролоновой кислоты⁷, по появлению характерной окраски при действии бензидина (или *o*-толуидина) на соли трехвалентного таллия.

Предложена капельная реакция на таллий, основанная на том, что одновалентный таллий в присутствии Pt^{IV} переходит в трехвалентный, который мгновенно окисляет бензидин (в отсутствие таллия реакция протекает медленно) ⁸. Описано люминесцентное открытие таллия, основанное на том, что гидратированный ион Tl^+ способен фотолюминесцировать при внедрении его в решетку галогенида щелочного металла ⁹. Открываемый минимум $0,00012 \text{ } \gamma \text{ Tl}$ при предельной концентрации $1:10^7$. Метод применен для открытия таллия в рудах и минералах ¹⁰. Для открытия таллия можно воспользоваться и некоторыми другими флуоресцентными реакциями ^{11, 12}.

Методы определения таллия. При определении достаточно больших количеств таллия наиболее надежны весовые методы, из которых наибольшее значение имеют методы, основанные на осаждении таллия в виде: 1) хромата Tl_2CrO_4 , 2) йодида TlI , 3) тионалидата $C_{12}H_{10}ONSTl$, 4) меркаптобензотиозолат $C_7H_4NS_2Tl$, 5) оксихинолината $(C_9H_6ON)_3Tl$, 6) гексамминкобальтигексахлораталлата $[Co(NH_3)_6]TlCl_6$, 7) тетрафениларсонийтетрахлораталлата $[(C_6H_5)_4As]TlCl_4$, 8) диантипирилметантетраброматаллата $C_{23}H_{24}O_4N_4 \cdot HTlBr_4$.

Большое практическое значение имеют титриметрические методы, основанные на применении в качестве титрантов растворов окислителей одновалентного таллия, главным образом $KMnO_4$, $KBrO_3$, KJO_3 , KJO_4 , или на применении раствора тиосульфата для титрования йода, выделяющегося при взаимодействии трехвалентного таллия с йодидом калия.

Широко применяются потенциометрические методы определения таллия с использованием в качестве индикаторного электрода платиновой спирали или пластины. Другие электрохимические методы индикации точки эквивалентности — амперометрический и кондуктометрический — не получили широкого применения, хотя первый, несомненно, весьма перспективен.

Кулонометрическим методом определения таллия посвящены единичные работы: методы основаны на окислении одновалентного таллия некоторыми электролитически генерируемыми веществами (свободными галогенами, феррицианидом).

Полярографические методы имеют большое значение при определении таллия в промышленных объектах, после его выделения из раствора, например, экстракционным методом.

Из спектрофотометрических и фотометрических методов определения таллия наибольшее значение имеют методы, основанные на осаждении комплексных хлоридов (или реже бромидов) трехвалентного таллия TlX_4^- крупными катионами различных красителей трифенилметанового ряда с последующим извлечением образующегося соединения подходящим растворителем (бензол, толуол), и измерении оптической плотности экстрактов; при этом сам краситель остается в водной фазе. Наиболее часто применяются метилфиолетовый, родамин Б, бриллиантовый зеленый, а также некоторые другие основные красители.

Высокой чувствительностью отличаются спектральные методы определения таллия, нашедшие широкое распространение в аналитической практике. Присутствие таллия может быть обнаружено вдвухванием порошков таллийсодержащих материалов в ацетиленово-кислородное пламя. Характерная зеленая линия $5360,46 \text{ } \text{\AA}$ появляется при содержании таллия в анализируемом объекте 10^{-3} — $5 \cdot 10^{-4}\%$ ¹³. Литература по применению спектрального метода к определению таллия обширна. Описано спектральное определение таллия в цинке ^{14, 15}, кадмии ^{16, 17, 18}, свинцово-цинковых рудах и продуктах их переработки ¹⁹, свинце ^{20, 21}, почве ²², пирите ²³, цинковой обманке ²⁴, рудах и минералах ²⁵, а также применение этого метода в судебно-медицинской практике ²⁶.

Следовые количества таллия можно определять активационным методом ^{27, 28}.

Методы отделения таллия от сопутствующих элементов и концентрирования. Экстракция дитизоната таллия при pH 10 из раствора, содержащего цианид и цитрат, позволяет отделить этот элемент от многих элементов, образующих устойчивые цианидные и цитратные комплексы. Однако наибольшее значение имеет экстракция диэтиловым эфиром из растворов, 4 М по HCl или 1 М по HBr. В первом случае вместе с таллием экстрагируются Fe, Ga, Hg, Sb, Au, Mo; во втором — достигается более избирательное отделение, так как в эфирную фазу кроме таллия переходят только Hg, Sb, и Au. Последующее разделение этих элементов можно осуществить химическим методом: Hg и Au выделить из раствора цементацией на меди (Sb при этом выделяется не полностью). От сурьмы таллий можно отделять соосаждением малых количеств таллия на гидроокиси железа в присутствии избытка щелочи²⁹ или при помощи катионита СБС в присутствии лимонной, винной и щавелевой кислот³⁰, при этом достигается отделение и от других элементов.

Описано отделение таллия от многих элементов, включая Hg, Ag, Cu, Cd, Zn и др., основанное на осаждении $TlClO_4 \cdot 4CS(NH_2)_2$.

Хорошим методом концентрирования и одновременного отделения Tl от сопутствующих элементов является соосаждение с йодидом серебра^{31, 32}, с гидроокисью марганца (IV)³³, с гидроокисью железа^{33а, 33б}, с осадком, образованным *п*-диметиламиноазобензолом и натриевой солью *р*-диметиламиноазобензол-*р*-сульфоуксусной кислоты³⁴. Изучен механизм соосаждения таллия с сульфидами металлов группы сероводорода^{35, 36, 37} и с сульфидом цинка^{37а}. Исследовано соосаждение таллия с фосфатом кальция³⁸, хроматом бария и свинца³⁹, сульфатом свинца⁴⁰, йодидом одновалентной меди или ртути^{40а}.

2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНА ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ

Ион одновалентного таллия по некоторым своим аналитическим реакциям является аналогом катионов подгруппы соляной кислоты (Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+), но в то же время проявляет сходство с ионами K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Эта двойственная природа иона Tl^+ может быть объяснена следующим образом. По размерам радиуса (1,49 Å) ион Tl^+ сходен с K^+ (1,33 Å), Rb^+ (1,49 Å), Cs^+ (1,65 Å), а электростатическая функция z^2/r , характеризующая склонность иона к образованию типично ионных соединений для Tl^+ (0,67), приблизительно одинакова с таковой для Rb^+ (0,67), K^+ (0,75), Cs^+ (0,61). Поэтому ион Tl^+ образует малорастворимые соединения с теми же анионами, что и крупные катионы щелочных металлов. Ион Tl^+ осаждается такими крупными анионами, как $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[BiI_4]^-$ или $[BiI_5]^{2-}$, $H_4[P(MoO_7)_6]^{3-}$.

С другой стороны, ион Tl^+ по способности к образованию соединений с ковалентной или близкой к ней связью (охарактеризованной Яцимирским⁴¹ как разность между потенциалом ионизации атома и тепловой гидратации образующегося иона) оказывается близким к иону Ag^+ . Этим, по-видимому, можно объяснить тот факт, что анионы сравнительно небольших размеров Cl^- , Br^- , I^- с легко деформируемой электронной оболочкой при сочетании с ионом Tl^+ , имеющим довольно высокую ковалентную характеристику, образуют малорастворимые соединения, что связано с резким увеличением энергии решетки за счет проявления ковалентной связи в кристалле. По этой причине реактивами на Tl^+ могут быть ионы и молекулы, склонные к образованию ковалентных связей, например, меркаптобензотиазол, тионалид, дитизон, тиомочевина, соль Рейнеке.

Таким образом, для иона Tl^+ известно большое число реакций осаждения, однако селективность их, как правило, мала.

А. РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ ИОНА ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ

Осаждение в форме хромата. Еще Крукс^{42, 43, 44}, открывший таллий в 1861 г., заметил, что из щелочного раствора соли Tl^+ при добавлении K_2CrO_4 выделяется желтый, практически нерастворимый в воде осадок. Впервые описали гравиметрическое определение Tl в виде Tl_2CrO_4 Броунинг и Хюткинс⁴⁵, не указав, однако, раствор для промывания осадка. Мозер и Брукль⁴⁶ определяли растворимость Tl_2CrO_4 в воде, спирте, растворах NH_3 и K_2CrO_4 . Растворимость в воде при 20° оказалась равной $8,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в 96%-ном спирте $1,14 \cdot 10^{-5}$ моль/л. На основании полученных результатов ими разработана методика гравиметрического определения таллия, состоящая в следующем: аммиачный раствор соли Tl^+ нагревают до кипения и при перемешивании добавляют такое количество K_2CrO_4 , чтобы раствор содержал 2% избытка осадителя (концентрация аммиака авторами не указана). После 12-часового стояния осадок промывают декантацией 1%-ным раствором K_2CrO_4 , а затем 50%-ным спиртом до тех пор, пока промывная жидкость не будет бесцветной. Осадок высушивают при 120°. По методу Маха и Леппера⁴⁷ осаждение следует проводить из растворов при концентрациях NH_3 и K_2CrO_4 , равных 1,25%. Боднер и Терени⁴⁸ проверили методику, проводя параллельно перманганатометрическое определение таллия. В работе Башиловой⁴⁹ также имеется указание на то, что оптимальной концентрацией NH_3 и K_2CrO_4 является 1%. При помощи весов Шевенара установлена возможная область температур для высушивания Tl_2CrO_4 , составляющая 97—745°⁵⁰.

Хроматный метод дает возможность определять таллий в присутствии Be , Al , Fe , Cr , Zn , Cd , Ni , Co , Ag , Hg , Cu , если последние перевести в соответствующие комплексные соединения⁴⁶. Хроматный метод нашел применение для определения Tl^+ в смеси с Tl^{3+} в растворе, содержащем $HClO_4$. Метод сводится к осаждению Tl^+ при добавлении Na_2CrO_4 , $NaCN$, этилового спирта и небольшого избытка аммиака^{51, 52}. Если раствор, кроме смеси Tl^+ и Tl^{3+} содержит Fe^{3+} , то щелочной раствор $Fe(CN)_6^{3-}$ будет окислять Tl^+ до Tl^{3+} , и результаты будут неверными. Форкхеймер и Эппл⁵³ предложили отделять Tl^+ от других ионов в 1 М перхлоратном растворе осаждением раствором Na_2CrO_4 . Таллий при этом осаждается количественно, причем по мнению авторов, образуется смесь хромата и бихромата. Для перевода осадка в весовую форму (Tl_2CrO_4) его промывают в 1 М раствором NH_3 и 1 М раствором $NaCN$, содержащим 1 г Na_2CrO_4 в 150 мл раствора.

Хроматному методу определения мешают такие элементы, как Bi , Pb , Mn , Th , Zr , Ti , Ce , Ga , Sn , а также галогенид-ионы и ионы-восстановители. Малая селективность метода, высокий фактор пересчета на таллий (0,77895) делают хроматный метод мало пригодным для широкой аналитической практики. Более легко выполним метод хроматного титрования, основанный на йодометрическом определении избытка ионов CrO_4^{2-} , не вошедших в реакцию с Tl^+ ⁵⁴. Возможно амперометрическое титрование таллия раствором K_2CrO_4 при потенциале ртутного капельного электрода $-0,6$ — $-0,7$ В в присутствии комплексона III для маскировки мешающих ионов⁵⁵.

Осаждение в форме бихромата. Предложенный Башиловой^{56, 57} метод количественного определения таллия в виде бихромата основан на осаждении одновалентного таллия из кислого или нейтрального раствора при действии избытка хромового ангидрида. Крупнокристаллический осадок $Tl_2Cr_2O_7$ можно отфильтровывать после 2-часового стояния. Сушат при 110—130°. Число мешающих ионов меньше, чем при осаждении в форме Tl_2CrO_4 .

Осаждение в форме йодида. Распространенным, но менее чувствительным, чем хроматный метод, является осаждение таллия раствором

KJ. Йодид таллия выделяется из раствора в виде зеленовато-желтого или оранжево-желтого мелкокристаллического осадка, который при стоянии становится соломенно-желтым. Растворимость TlJ составляет $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; она на порядок выше, чем у Tl_2CrO_4 ($2,41 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Методика гравиметрического определения Tl в виде йодида впервые разработана Леплером⁵⁸. Уксуснокислый раствор, содержащий Tl^+ , нагревают до $80-90^\circ$ и осаждают 4%-ным раствором KJ, после охлаждения осадок отфильтровывают через тигель, промывают раствором, содержащим 1% KJ и 1% CH_3COOH , затем 80%-ным ацетоном и высушивают при $120-130^\circ$. Фактор пересчета на таллий составляет 0,6170, т. е. более благоприятен, чем в случае Tl_2CrO_4 . Возможная область температур высушивания TlJ $70-473^\circ$ ⁵⁰. Предлагается выделять таллий в форме йодида при анализе минерального сырья⁵⁹, цинковой обманки⁶⁰. Метод осаждения можно сделать довольно избирательным, если к уксуснокислому раствору прибавить комплексон III для маскировки мешающих ионов: Pb, Cu, Fe, Bi и др.⁶¹. Реакцией осаждения таллия в форме йодида можно пользоваться для открытия таллия при содержании до 0,4% в металлическом свинце, если ионы Pb^{2+} связать ацетатом аммония⁶². Ионы Tl^+ можно титровать стандартным раствором KJ с бромфеноловым синим в качестве адсорбционного индикатора^{63, 64}. Таллий успешно можно определять, обрабатывая осадок TlJ металлическим цинком в присутствии концентрированной соляной кислоты и титруя йодид-ион стандартным раствором йодата калия⁶⁵. Возможно амперометрическое⁶⁶ и радиометрическое⁶⁷ титрование Tl^+ раствором KJ.

Осаждение в форме рейнеката. Сравнительно новым методом определения таллия является его осаждение из кислого, нейтрального или слабощелочного раствора солью Рейнеке $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ ^{68, 69, 70}. Найденная с использованием изотопа Tl^{204} растворимость рейнеката таллия равна $8,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л при 18° ⁷¹, а найденная взвешиванием сухого остатка после выпаривания насыщенного раствора $5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л⁷². Осадок можно титровать в солянокислой среде раствором KJO_3 до исчезновения розовой окраски бензола⁷³, определяя таким образом до 0,2 мг Tl в 25 мл. Определению не мешают катионы щелочных, щелочно-земельных элементов и катионы подгруппы сульфида. По сравнению с описанными выше методами определения таллия, осаждение в форме рейнеката имеет ряд преимуществ при наличии готового реактива (малая растворимость, малый фактор пересчета на таллий) и может быть широко рекомендовано.

Осаждение в форме йодата. Описанное Рао⁷⁴ осаждение таллия в виде $TlJO_3$ не может иметь большого практического значения из-за довольно высокой растворимости осадка ($1,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Осаждение в форме кобальтинитрита. Штрекер⁷⁵ разработал гравиметрическое определение таллия осаждением в виде кобальтинитрита. Состав осадка не зависит от концентрации таллия и отвечает формуле $Tl_3[Co(NO_2)_6]$ ⁷⁶. Длительное воздействие реактива ведет к изменению состава осадка, причем образуется смесь $Tl_3[Co(NO_2)_6]$ и $Tl_2Na[Co(NO_2)_6]$. Растворимость $Tl_3[Co(NO_2)_6]$, определенная с применением изотопа Co^{60} и неизотопного индикатора Cs^{134} , составляет при 20° — $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л⁷⁷. В присутствии ионов серебра таллий образует малорастворимый осадок $Tl_2Ag[Co(NO_2)_6]$, который хорошо растворяется в водноацетоновом растворе NH_4SCN ; перешедшие в раствор ионы CO_3^{2+} , содержание которых эквивалентно количеству таллия, можно титровать раствором комплексона III до исчезновения синей окраски роданидного соединения кобальта⁷⁸.

Осаждение различными ферроцианидами. По способности образовывать смешанные ферроцианиды таллий напоминает катионы рубидия и цезия. Работами Тананаева и Глушковой⁷⁹ показано, что таллий образует малорастворимые ферроцианиды с магнием, кальцием и стронцием

состава $Tl_2Me[Fe(CN)_6]$, медью и никелем состава $Tl_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ и $Tl_4Ni_4[Fe(SN_6)_3]$, лантаном и церием состава $TlLa[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$, $TlCe[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, уранилом состава $Tl_2(UO_2)_3[Fe(CN)_6]_2$, $Tl_4(UO_2)_4 \cdot [Fe(CN)_6]_3$. Суспензиями ферроцианидов меди, никеля, уранила можно, по-видимому, пользоваться для выделения следов таллия. Предложено потенциометрическое титрование таллия в присутствии ионов кальция раствором ферроцианида калия с ферри-ферроцианидным индикаторным электродом⁸⁰, а также кондуктометрическое титрование таллия⁸¹.

Осаждение в форме сульфида. Осаждение в виде мало растворимого сульфида не может служить надежным методом определения таллия из-за сильно выраженных адсорбционных свойств осадка и его легкой окисляемости на воздухе. Есть указание на возможность определения малых количеств таллия радиометрическим титрованием раствором Na_2S , содержащим изотоп S^{35} ⁸². Возможно фотометрическое определение Tl в виде сульфида⁸³.

Некоторые другие реакции осаждения неорганическими ионами. Реакция Tl^+ с $Na_2S_2O_4$ ^{84, 85}, используется для нефелометрического определения таллия. Возможно кондуктометрическое титрование одновалентного таллия раствором $KSeCN$ ⁸⁶ и раствором $KSCN$ ⁸⁷.

Осаждение таллия органическими реагентами. Применение органических реагентов для осаждения одновалентного иона таллия дает возможность значительно повысить чувствительность, а в некоторых случаях и селективность его определения. Малую растворимость имеет тетрафенилборталлий; растворимость его, найденная радиометрическим путем, составляет $6 \cdot 10^{-7}$ моль/л⁸⁸. Чувствительность реакции осаждения 9 μ /мл Tl . Уэндландт⁸⁹ разработал гравиметрическое определение таллия с применением тетрафенилборнатрия; осадок высушивают при 100—105° и взвешивают. Проведено кондуктометрическое титрование тетрафенилборнатрием⁹⁰. Радиометрическое титрование применено к различным техническим продуктам⁹¹.

Наиболее характерны для Tl^+ реакции осаждения органическими реагентами, содержащими группы $-SH$ или $S=C<$. Одновалентный таллий осаждается меркаптобензтиазолом⁹², тионалидом^{93, 94}, причем в тарtratно-цианидном щелочном растворе возможно отделение таллия от всех важнейших элементов. Микрогравиметрическое определение таллия тионалидом производится следующим образом: к нагретому до 80° раствору, содержащему 3—6 мг таллия, добавляют раствор 25—35 мг тионалида в ацетоне; перед осаждением Tl^+ добавляют также 0,5 мл 10%-ного раствора CH_3COONa ; 0,25 мл 20%-ного раствора KCN и 0,5 мл 2 N раствора $NaOH$. Осадок высушивают при 110°.

Диэтилдитиокарбаминат натрия и другие дитиокарбаминаты^{95—98} образуют с ионом Tl^+ малорастворимые внутрикомплексные соединения. Дитизон образует с Tl^+ довольно устойчивое соединение с константой нестойкости $K=4,35 \cdot 10^{-6}$ ⁹⁹, которое используется для экстракционного отделения таллия от сопутствующих элементов, мешающих его фотометрическому определению^{100—102}.

В литературе имеются указания на осаждение таллия различными другими органическими реагентами, например, 3-меркапто-4-окситолуолом¹⁰³, β -семикарбазоном изатина и β -семикарбазоном-N-бензилизатина¹⁰⁴, тиопроизводным салицилового альдегида¹⁰⁵, 8-меркаптохинолином¹⁰⁶, тиаоацетамидом¹⁰⁷, о-меркаптоацетида-*p*-нитрофенолом¹⁰⁸, *p*-(меркаптоацетида)-ацетанилидом¹⁰⁹.

Б. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы Tl^{3+}/Tl^+ равен 1,222 V в 1 N H_2SO_4 ¹¹⁰. Одновалентный таллий восстанавливает до синей формы кремнемолибденовую кислоту, что дает воз-

возможность фотометрическим методом определять 0,7—0,4 мг таллия в 10 мл раствора⁶⁰.

В кислом растворе при концентрации ионов Cl^- , достаточной для связывания Tl^{3+} в устойчивый хлоридный комплекс, одновалентный таллий количественно восстанавливает KMnO_4 до Mn^{2+} ^{111–113}, в щелочной среде — до MnO_2 или K_2MnO_4 в присутствии BaCl_2 ^{114, 115}. Соли одновалентного таллия применяются для титрования избытка перманганата калия после окисления перекиси водорода и гидразина¹¹⁶, Pb^{2+} , Se^{4+} , Te^{4+} , Cr^{3+} ¹¹⁷. Соли Tl^{3+} избирательно восстанавливают MnO_4^- в присутствии Cr_2O_7 ¹¹⁸. Возможно перманганатометрическое определение таллия в присутствии KBr и индикаторов виктория рубиновая, кислотный красный 10 В, метиловый оранжевый, индигокармин¹¹⁹.

В качестве окислителя Tl^+ Дешмукх¹²⁰ предложил щелочной раствор йода с последующим титрованием избытка йода тиосульфатом. Он использовал также селенистую кислоту, восстанавливающуюся одновалентным таллием до элементарного селена¹²¹.

В среде 37—28%-ной HCl ион Tl^+ восстанавливает JO_4^- до JCl ¹²². Аналогично реагирует Tl^+ с $\text{K}_7\text{Cu}(\text{JO}_6)_2$ ¹²³.

Ион Tl^+ восстанавливает и другие кислородсодержащие окислители, например KJO_3 , KBrO_3 . Можно титровать Tl^+ раствором KJO_3 в присутствии KJ ¹²⁴, а также в присутствии HCl ¹²⁵. Описано хлораминометрическое титрование таллия в среде HCl с индигосульфоновой кислотой¹²⁵, цериметрическое с ферроином в качестве индикатора¹²⁶, ванадатометрическое в присутствии JCl как катализатора¹²⁷. Возможно потенциометрическое титрование таллия раствором KBrO_3 в кислом растворе в присутствии Na_2HPO_4 для связывания Fe^{3+} ¹²⁸.

В щелочном растворе одновалентный таллий легко окисляется раствором $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; точку эквивалентности можно установить потенциометрическим методом¹²⁹. Таллий можно окислить также хлорной или бромной водой (избыток последних удаляют кипячением; в случае брома избыток окислителя можно удалять либо фенолом, либо сульфосалициловой кислотой). Можно проводить окисление одновалентного таллия персульфатом аммония или калия в растворе, содержащем около 1 моль/л свободной H_2SO_4 .

Указанные реакции используются в некоторых кулонометрических методах. Описано кулонометрическое титрование одновалентного таллия в щелочном растворе генерированным $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ¹³⁰, Cl_2 или Br_2 ¹³¹ с установлением точки эквивалентности потенциометрическим или амперометрическим методом.

Ион Tl^+ окисляется на вращающемся платиновом электроде^{132, 133}, причем потенциал полуволны сдвигается в сторону более положительных значений с понижением pH раствора.

При электролитическом окислении одновалентного таллия в определенных условиях можно выделить таллий количественно в виде Tl_2O_3 , однако метод не дает достаточно точных результатов¹³⁴. Из аммиачного раствора NH_4NO_3 таллий выделяется на аноде количественно, если в анализируемом растворе содержатся ионы Cu^{2+} , являющиеся деполаризатором и предотвращающие выделение таллия на катоде¹³⁵. Из металлургического кадмия таллий выделяют электролизом из аммиачного раствора при потенциале 2 В и силе тока 0,2—0,4 А¹³⁶. Методом внутреннего электролиза с катодом Pb/PbO_2 из сернокислого раствора с pH 1,5 таллий выделяется количественно в виде Tl_2O_3 , причем стократные количества Ag , Cd , Zn не мешают определению¹³⁷.

В. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ ДО МЕТАЛЛА

Восстановление на ртутном капельном электроде (полярографические методы). Ион Tl^+ легко восстанавливается на ртутном капельном электроде, при этом потенциал полуволны сравнительно мало зависит

от природы фона¹³⁸. Поведение иона Tl^+ изучалось неоднократно в связи с исследованием влияния ионной силы на величину диффузионного тока¹³⁹, определением коэффициентов диффузии в растворах различных электролитов¹⁴⁰. В последние годы опубликованы полярографические характеристики таллия (I_d , $E_{1/2}$, D) в различных неводных средах: этиленгликоле¹⁴¹, этилендиамина¹⁴², формамиде¹⁴³, смесях формамида с ацетамидом¹⁴⁴, водно-спиртовых растворах индифферентных электролитов¹⁴⁵, абсолютированном этиловом спирте¹⁴⁶, водно-диоксановых средах¹⁴⁷.

Широкое практическое применение получило полярографирование таллия в водных растворах. Полярографический метод успешно применяется при определении примесей таллия в цинке высокой степени чистоты¹⁴⁸, свинце¹⁴⁹, кадмии^{150, 151, 152}, индии¹⁵³, солях цинка в присутствии олова¹⁵⁴.

Восстановление на других катодах (электролитические методы). Выделяющийся на катоде металлический таллий представляет собой губчатую массу, плохо держащуюся на электроде и легко окисляющуюся на воздухе¹³⁴. Ион Tl^+ выделяют из раствора, содержащего разбавленную азотную кислоту и бензойную кислоту, на ртутном катоде¹⁵⁵. Результаты получаются несколько завышенными: максимальная ошибка 6,25%, что можно объяснить окислением таллия. Опубликован метод выделения Tl^{204} электролизом из раствора $Tl^{204} ClO_4$ ¹⁵⁶.

Г. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ

Подобно иону Ag^+ , ион Tl^+ образует с галогенид-ионами не очень устойчивые комплексные соединения, которые были изучены спектрофотометрическим методом и методом растворимости. Спектрофотометрическим методом¹⁵⁷ доказано существование в растворе недиссоциированных молекул $TlCl$ и $TlBr$, показано также, что при прибавлении избытка галогенида к раствору TlX появляются новые полосы поглощения, максимумы которых смещаются в сторону инфракрасных волн, что связано с появлением ионов TlX_2^- , TlX_3^{2-} , TlX_4^{3-} . Описано спектрофотометрическое определение таллия в присутствии Pb и Bi по поглощению $TlCl$ при 245 $m\mu$ ¹⁵⁸ и определение таллия по флуоресценции иона $TlCl_3^{2-}$ при 2537 Å¹⁵⁹. Куо Хао-Ху и Скотт¹⁶⁰ на основе изучения растворимости $TlCl$ в растворах хлоридов щелочных металлов доказали существование иона $TlCl_2^-$ с константой нестойкости 0,68. Данные были проверены теми же авторами спектрофотометрическим методом¹⁶¹. Методом растворимости рассчитаны константы нестойкости для ионов $TlBr_2^-$, $TlBr_3^{2-}$ ¹⁶², TlI_2^- , TlI_3^{2-} , TlI_4^{3-} ¹⁶³.

Потенциометрическим методом и методом растворимости исследовались роданидные комплексы^{164, 165}, которые обладают еще меньшей устойчивостью, чем галогенидные комплексные анионы.

Изучалось комплексообразование Tl^+ с $S_2O_3^{2-}$ ¹⁶⁶. Новаковский и Рязанцева¹⁶⁷ выделили соединения $Na[Tl(S_2O_3)]$ и $K[Tl(S_2O_3)]$ с константами нестойкости порядка 10^{-2} . Полярографически установлено существование комплекса $Na[Tl(S_2O_3)]$ с pK 1,91¹⁶⁸.

Установлено образование комплексов Tl^+ с гистамином¹⁶⁹, пирофосфатом¹⁷⁰, цитратом¹⁷¹.

Для иона Tl^+ характерно образование тиомочевинных комплексов, которые могут быть осаждены тяжелыми анионами: перхлоратом, пикратом, рейнекатом¹⁷². Образование игольчатых кристаллов $Tl[SC(NH_2)_2]_4ClO_4$ позволяет достаточно надежно открывать таллий¹⁷³. Это же соединение дает возможность количественно отделять таллий от сопутствующих элементов¹⁷⁴.

Соединение таллия с этилендиаминтетрауксусной кислотой образуется лишь при высоких значениях pH¹⁷⁵, поэтому комплексометрическое определение таллия затруднительно. Описано спектрофотометрическое титрование Tl^+ раствором комплексона III при 222 $m\mu$ ¹⁷⁶ при pH 10. Соединение таллия с этилендиаминтетрауксусной кислотой обладает малой устойчивостью, подтверждением чего могут служить результаты высокочастотного титрования эквивалентных количеств Tl^+ и кислоты раствором NaOH¹⁷⁷. Показатели констант нестойкости соединений Tl^+ с нитрилтриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислотами соответственно равны при 25° 3,44 (μ 1,4) и 5,81 (μ 1,0)¹⁷⁸ (μ — ионная сила).

3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНА ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ

Ион трехвалентного таллия наряду с ярко выраженными окислительными свойствами проявляет также большую способность к комплексообразованию как с неорганическими, так и с органическими аддендами. По убывающей устойчивости комплексных соединений ионы трехвалентных элементов располагаются в ряд, начинающийся с таллия: $Tl > Bi > Sb > Fe > Cr > Al$ ¹⁷⁹.

А. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ

Гидрохсокомплексы. Трехвалентный таллий легко дает малорастворимую гидроокись при гидролизе уже в кислом растворе. Показано, что светопоглощение растворов $Tl(ClO_4)_3$ увеличивается с уменьшением концентрации $HClO_4$ за счет образования $TlOH^{2+}$, $Tl(OH)_2^+$, причем образуются лишь одноядерные комплексы¹⁸⁰. Численное значение рК первой константы гидролиза составляет 0,2¹⁸¹, при кислотности 0,5—2 М основные ионы типа $TlOH^{2+}$ в растворе отсутствуют. Бидерманн¹⁸², изучив гидролиз потенциометрическим методом, нашел

$$K_1 = \frac{[Tl(OH)^{2+}][H^+]}{[Tl^{3+}]} = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ и } K_2 = \frac{[Tl(OH)_2^+][H^+]^2}{[Tl^{3+}]} = 2,3 \cdot 10^{-3}$$

Произведение растворимости $Tl(OH)_3$ составляет при 25° $10^{-43,6}$ ¹⁸¹; $10^{-43,8}$ ¹⁸³; $10^{-45 \pm 0,2}$ ¹⁸⁴.

Старик¹⁸⁵, исследуя состояние малых количеств таллия в сернокислом растворе (изучались 10^{-4} М растворы) в зависимости от pH раствора, показал, что при pH 3 трехвалентный таллий находится полностью в коллоидном состоянии, но почти одновременно происходит коагуляция, из чего был сделан вывод, что гидроокись таллия не образует устойчивого положительно заряженного коллоида. Коагуляция заканчивается при pH 7; при pH > 7 образуется довольно устойчивый отрицательно заряженный коллоид. Возможно фотометрическое определение таллия в форме $Tl(OH)_3$, стабилизированной добавлением желатины¹⁸⁶.

На легкой гидролизуемости солей трехвалентного таллия основано использование их в качестве индикаторов в алкали-ацидиметрии¹⁸⁷. Система Tl^{3+}/Tl^+ в присутствии КJ может быть использована как кислотно-основный индикатор¹⁸⁸.

Нитратные комплексы. Измерение окислительно-восстановительного потенциала системы Tl^{3+}/Tl^+ в растворе азотной кислоты показало, что имеет место некоторое снижение его по сравнению с раствором, содержащим хлорную кислоту при одинаковой концентрации. Так, в 1 М $HClO_4$ потенциал составляет 1,260 В¹⁸³, в 1 М HNO_3 1,230 В¹⁸⁹. Более поздние работы по изучению ускорения изотопного обмена между $TlClO_4$, меченным Tl^{204} , и $Tl(ClO_4)_3$ в присутствии NO_3^- также доказывает наличие комплексообразования Tl^{3+} с NO_3^- ⁵². Пешанская¹⁹⁰ спектрофотометрическим методом определила константу равновесия этой реакции, равную 1,5 при 18° и $\mu = 3,5$. Бернс и Уитекер¹⁹¹ показали, что

при изменении ионной силы от 0,57 до 3,0 константы равновесия меняются от 8,3 до 2,0.

Сульфатные комплексы. Снижение окислительно-восстановительного потенциала системы Tl^{3+}/Tl^{+} в растворах H_2SO_4 ¹⁹² заставляет предполагать возможность комплексообразования Tl^{3+} с SO_4^{2-} , не уступающего по величине комплексообразованию в растворах HNO_3 . Более детально оно не изучено. Однако величина произведения растворимости, определенная из результатов изучения гидролиза сернокислых растворов трехвалентного таллия (10^{-38} ¹⁸⁵ и 10^{-37} ¹⁹³), выше, чем произведение растворимости, определенное из результатов изучения гидролиза перхлоратных растворов, что также свидетельствует о комплексообразовании в системе $Tl^{3+} - SO_4^{2-}$.

Цианидные комплексы. Ускорение изотопного обмена в системе $Tl^{+} - Tl^{3+}$ в присутствии ионов CN^{-} несомненно связано с образованием комплексов трехвалентного таллия $Tl(CN)^{2+}$, $Tl(CN)_2^{+}$, $Tl(CN)_3$ ¹⁹⁴.

Галогенидные комплексы. Наиболее полно изучены хлоридные и бромидные комплексы. Факт их существования установлен еще Спенсером и Абеггом¹⁹⁵ по измерению потенциала системы Tl^{3+}/Tl^{+} в присутствии галогенид-ионов и подтвержден позднее Хьюгесом и Гарнером¹⁹⁶. В последние годы образование хлоридных комплексов изучалось при исследовании изотопного обмена между $TlClO_4$ и $Tl(ClO_4)_3$ ¹⁹⁷. Бенуа¹⁸¹ потенциометрическим методом при $\mu = 0,1 - 0,2$ и 25° нашел численные значения pK (показатель константы нестойкости) комплексных галогенидов соответственно равными: $TlCl^{2+}$ ($pK_1=8,1$), $TlCl_2^{+}$ ($pK_2=5,5$), $TlCl_3$ ($pK_3=2,2$), $TlCl_4^{-}$ ($pK_4=2,6$), $TlBr_2^{+}$ ($pK_1=9,7$), $TlBr_2^{+}$ ($pK=6,9$), $TlBr_3$ ($pK=4,6$), $TlBr_4^{-}$ ($pK=2,7$).

Пешанская и Валлада-Дюбуа^{157, 198} получили следующие значения pK галогенидных комплексов: $TlCl^{2+}$ ($pK=6,25$), $TlCl_2^{+}$ ($pK=5,15$), $TlCl_3$ ($pK=3,10$), $TlCl_4^{-}$ ($pK=2,5$), $TlCl_5^{2-}$ ($pK=1,80$), $TlBr_2^{+}$ ($pK=8,9$), $TlBr_2^{+}$ ($pK=7,5$), $TlBr_3$ ($pK=5,7$), $TlBr_4^{-}$ ($pK=4,0$), $TlBr_5^{2-}$ ($pK=3,1$) $TlBr_6^{3-}$ ($pK=2,4$).

Более сложным является изучение системы $Tl^{3+} - J^{-}$, так как в этом случае процесс комплексообразования конкурирует с процессом окисления-восстановления^{198a}. Йодированием TlJ в спиртовой среде получены TlJ_3 и продукты его взаимодействия с диоксаном¹⁹⁹.

В водном растворе, содержащем KJ и TlJ_3 , образуется TlJ_4^{-} , т. е. комплекс трехвалентного таллия, на что имеется указание в работе Шарпа²⁰⁰ и что подтверждается спектрофотометрическим исследованием растворов, содержащих J^{-} и Tl^{3+} в различных молярных отношениях²⁰¹. Рассчитана константа нестойкости комплекса TlJ_4^{-} ($pK=32,15$)²⁰².

Исследованные галогенидные комплексы обладают большой устойчивостью. Они получили широкое применение для определения таллия, так как они могут быть осаждены различными органическими и неорганическими катионами с высоким молекулярным весом и могут быть экстрагированы органическими растворителями из сложных по составу смесей.

Таллий экстрагируется эфиром из растворов, содержащих HCl , в виде $HTlCl_4$ ²⁰³ (H_2TlCl_5 эфиром не экстрагируется); это используется при определении таллия в свинце²⁰⁴, в токсичных материалах²⁰⁵, моче и веществе волос²⁰⁶, а также в некоторых других случаях²⁰⁷. В форме хлоридных комплексов возможно отделение таллия от всех элементов, кроме Au и Hg , методом хроматографии на бумаге с применением в качестве подвижного растворителя бутанола, насыщенного $1\ N\ HCl$ ^{208, 209, 210}.

Экстракцию таллия из растворов, содержащих HBr , проводили впервые Вада и Иши²¹¹. В дальнейшем она неоднократно изучалась

многими авторами^{212, 213, 214}. Экстракция бромида таллия применяется при определении его в оловянно-кадмиевых сплавах²¹⁵, при анализе руд и продуктов переработки цветных металлов¹⁵¹. Изучалась также экстракция таллия из растворов, содержащих HJ, но практического применения она не нашла²¹²⁻²¹⁴.

Мейер²¹⁶ и Ренц²¹⁷ показали возможность осаждения хлоридных комплексов таллия различными азотсодержащими органическими основаниями. Изучалось осаждение хлоридов трехвалентного таллия хлоридами некоторых двухвалентных металлов²¹⁸. Некоторые реакции осаждения имеют аналитическое значение, например осаждение в форме $[(C_6H_5)_4As]TiCl_4$ является хорошим гравиметрическим методом определения таллия²¹⁹, мешают определению MnO_4^- , JO_4^- , ClO_4^- , SCN^- , NO_3^- , J^- , Br^- , ReO_4^- . Осадителями могут быть $(C_6H_5)_4AsCl$ и $(C_6H_5)_4SbCl$ ²²⁰. При действии на раствор соли трехвалентного таллия, содержащий избыток хлорид-ионов, раствором $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ выделяется мелкокристаллический осадок $[Co(NH_3)_6]TiCl_6$, нерастворимый в HCl, спирте и эфире. На основе данной реакции разработано гравиметрическое определение таллия в чистых солях и в сплавах с Pb²²¹, радиометрическое определение с использованием Tl²⁰⁴ или Co⁶⁰^{222, 223}. Осаждением при помощи комплексных катионов кобальта получены $[Co(En)_3]TiCl_6$, $[Co(En)_2Cl_2]TiCl_4$, $[Co(En)_2(NO_2)_2]H_2[TiCl_6]$ ²²⁴.

Чувствительность реакций осаждения может быть значительно повышена, если вместо хлоридных комплексов использовать бромидные. Описано микрокристаллоскопическое открытие трехвалентного таллия в форме бромидных комплексов уротропином и акридином²²⁵. Сандри²²⁶ применил $HTlBr_4$ для открытия пиридина, α -пикolina, хинолина, уротропина, холина, бетаина, кофеина, теобромона, теofilлина и амида никотиновой кислоты, Бусев и Типцова²²⁷ изучали реакции осаждения бромидных комплексов некоторыми производными пиразолона, в результате чего был разработан гравиметрический метод определения таллия осаждением диантипирилметаном^{227, 227a}. Разработано^{227b} спектрофотометрическое определение Tl при помощи диантипирилметана и диантипирилпропилметана.

Аналитическое применение могут найти и йодидные комплексы, например, можно открывать таллий осаждением в форме йодоталлатов кокаина, стрихнина, кофеина, пилокарпина, атропина²²⁸, хинолина²²⁹, пиридина²²⁵, цезия²³⁰.

Бесцветные хлоридные и бромидные комплексы таллия после осаждения их катионами некоторых красителей могут быть экстрагированы неполярными органическими растворителями, а окрашенный экстракт может быть использован для фотометрического определения таллия. Для этой цели применяются метиловый фиолетовый (кристаллфиолетовый)²³¹⁻²³⁸. Молярный коэффициент погашения экстракта образующегося соединения составляет 48 000 при 570 $m\mu$ и 64 000 при 620 $m\mu$ ²³⁴, оптимальная кислотность по данным Гурьева 1 N по HCl, по данным Шемелевой 0,08—0,2 N по HCl, избыток окислителя должен отсутствовать, так как разрушает краситель. Закон Бера выполняется в интервале концентраций 0,2—2,5 $\gamma Tl/ml$ ²³¹.

Трехвалентный таллий можно определять в виде соединения $TiCl_4^-$ или $TlBr_4^-$ с родамином Б^{239, 240}. Молярный коэффициент погашения 87 000 при 560 $m\mu$, экстракт флуоресцирует при 580 $m\mu$. Описано определение таллия с бриллиантовым зеленым²⁴¹⁻²⁴³. Максимум оптической плотности находится при кислотности 0,08—0,16 N по HBr, молярный коэффициент погашения 70 000. В качестве осадителя $TiCl_4^-$ предложен тетраметилдиаминодифенилантипирилкарбинол²⁴⁴. Молярный коэффициент погашения экстракта равен 68 000 при 638 $m\mu$, причем закон Бера соблюдается при концентрации таллия 0,1—2 γ/ml . Применяются и неко-

торые другие красители²⁴⁵. Все фотометрические методы, основанные на этом принципе, требуют предварительного отделения таллия от Au, Hg, Sb.

Ацетатные комплексы. Весьма устойчивы ацетатные комплексы трехвалентного таллия. Меллер и Кинг²⁴⁶ показали, что, используя ацетатные комплексы, можно отделить Tl^{3+} от Fe^{3+} при pH 4,5 в присутствии избытка ацетата натрия. Торопдова²⁴⁷ рассчитала константы нестойкости ацетатных комплексов $Tl(CH_3COO)^+_2$ и $Tl(CH_3COO)_3$ на основе измерения окислительно-восстановительного потенциала системы Tl^{3+}/Tl^+ в присутствии ацетата и нашла их соответственно равными $3,1 \cdot 10^{-12}$ и $5,6 \cdot 10^{-16}$. С щавелевой кислотой трехвалентный таллий реагирует, по-видимому, восстанавливаясь до одновалентного состояния²⁴⁷.

Тартратные комплексы. Изучена относительная устойчивость тартратных комплексов трехвалентного таллия по сравнению с устойчивостью аналогичных комплексов галлия, индия, алюминия²⁴⁸.

Комплексы с некоторыми аминами. Выделены комплексные соединения с 2,2'-дипиридиллом состава $[TlDp_2](NO_3)_3$, $[Tl(Dp)_3](NO_3)_3$, $[Tl(Dp)_2](ClO_4)_3$. Определена потенциометрическим методом константа нестойкости комплекса $Tl(Dp)_3^{3+}$ $5 \pm 2,5 \cdot 10^{-26}$ ²⁴⁹. Получены смешанные комплексные соединения таллия с галогенид-ионами и аммиаком²⁵⁰, этилендиамином, 2,2'-дипиридиллом, 1,1-о-фенантролином²⁵¹.

Комплекс с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Подобно всем трехвалентным металлам, таллий образует соединение с комплексом III, устойчивое в кислой среде²⁵², что может быть использовано для амперометрического титрования таллия при pH 1—1,2 по току восстановления Tl^{3+} на вращающемся платиновом электроде. На образовании комплексоната таллия, более устойчивого в щелочной среде, чем комплексонат магния, основано разработанное Флашкой комплексометрическое определение таллия²⁵³. Возможно прямое титрование трехвалентного таллия с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в качестве индикатора²⁵² ксиленоловым оранжевым²⁵⁴. Кроме того описано не прямое комплексометрическое определение таллия с применением для обратного титрования солей цинка и индикатора бензидин-ферроцианида²⁵⁵, солей тория и индикатора ализарина S^{176} , солей Fe^{3+} и индикатора сульфосалициловой кислоты²⁵⁶, солей ванадия и индикатора дифенилкарбазида или дифенилкарбазона²⁵⁷, солей кобальта и индикатора роданида²⁵⁸, солей цинка для потенциометрического титрования избытка комплексона с ртутным электродом в качестве индикаторного²⁵⁹.

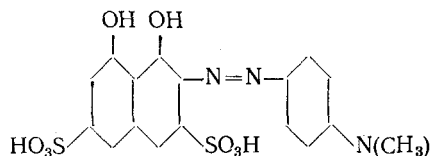
Комплексные соединения с 8-оксихинолином и его производными. Трехвалентный таллий количественно осаждается 8-оксихинолином^{260, 261} при pH 3,7—3,8; осадок можно высушивать при 120° и взвешивать в виде моногидрата. Кривая погашения растворов в хлороформе имеет максимум погашения при 400—402 мμ, молярный коэффициент погашения составляет 6790. Возможно определение этим методом 1,2—5 γ $Tl/мл$ ²⁶¹, но растворы легко разлагаются от действия ультрафиолетовых лучей. Произведение растворимости 8-оксихинолината таллия равно $4 \cdot 10^{-33}$ ²⁶². Таллий осаждается также дибромоксихинолином²⁶⁰, 2-метил-8-оксихинолином и 5-нитрозо-8-оксихинолином²⁶³. Изучены термогравиметрическим методом соединения таллия с 8-оксихинолином²⁶⁴, 2-метил-8-оксихинолином²⁶⁵.

Комплексные соединения с различными дитиокарбаминатами. Трехвалентный таллий количественно осаждается диэтилдитиокарбаминатом⁹⁵, причем образующееся соединение экстрагируется CCl_4 ; максимум погашения экстракта находится при 426 мμ, молярный коэффициент погашения равен 1330. Возможно фотометрическое определение не очень малых количеств Tl (600 γ/25 мл). Различные двузамещенные дитиокарбаматы также осаждают ион Tl^{3+} ^{98, 266}. Возможно радиометрическое титрование трехвалентного таллия натриевой солью 1-дитиокарбоксо-

5-метилпиразолина²⁶⁶. Показана^{266а} возможность последовательного радиометрического титрования $Tl^{III} - In^{III}$ и $Tl^{III} - Zn^{II}$ при помощи 1-дитиокарбоксит-3 метил-5-фенилпиразолина.

Некоторые другие комплексные соединения таллия с органическими реагентами. Получены внутримолекулярные соединения трехвалентного таллия с различными производными ксантогеновой кислоты состава $(ROCS_2)_3Tl$, где $R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, n-C_4H_9, \text{втор.}-C_6H_{11}$ ²⁶⁷. Как реактивы на трехвалентный таллий исследованы некоторые хромотроповые

азокрасители²⁶⁸, причем краситель



оказался весьма чувствительным реактивом на таллий, так как дает возможность открыть 0,05 $\gamma/мл$. Есть указание на образование соединения таллия с нитрозофенилгидроксиламином, 1-нитрозофталилгидроксиламином²⁶⁹.

Б. РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ

Соли трехвалентного таллия могут быть восстановлены йодидом калия, при этом выделяется свободный йод, который можно титровать раствором тиосульфата^{270, 271}. Эта же реакция может быть применена для фотометрического определения таллия по интенсивности синей окраски йода с крахмалом^{272, 273}. Описан полумикрометод определения таллия, основанный на титровании трехвалентного таллия в сернокислой среде стандартным раствором йодида калия с крахмалом в качестве индикатора²⁰¹.

Трехвалентный таллий легко окисляет многие органические соединения, что сопровождается заметным цветовым эффектом и служит для фотометрического определения таллия. Так, трехвалентный таллий дает красно-фиолетовую окраску с полосой поглощения 350—540 $m\mu$ с *p*-фетидином при pH 3,1²⁷⁴ и с пирамидоном; при этом растворы подчиняются закону Бера при концентрации 0,05—5 $мг$ таллия в 50 $мл$; определению не мешают Pb, Bi, Zn, Cd²⁷⁵; фиолетовое окрашивание с *p*-аминофенолсульфатом²⁷⁶, при этом Fe^{3+} , Zn, Cd, As, Cu при концентрации до 0,5 $мг/мл$ не мешают определению. Трехвалентный таллий также окисляет бензидин с образованием окрашенного в синий цвет раствора, устойчивость окраски зависит от pH раствора²⁷⁷. Электрохимическое восстановление изучено мало и не имеет большого значения. Смит и Нелсон²⁷⁸ изучали поведение трехвалентного таллия на ртутном капельном электроде в хлоридных растворах, Хьюкс и Хаш — в перхлоратных²⁷⁹, однако практического применения результаты работы не имеют из-за близости потенциала восстановления иона трехвалентного таллия к потенциалу анодного растворения ртути. Удобнее использовать для аналитических целей восстановление трехвалентного таллия на платиновом электроде. Сонгина²⁸⁰ наблюдала на вращающемся платиновом электроде обратимую окислительно-восстановительную волну для системы Tl^{3+}/Tl^{+} ²⁸⁰.

* * *

В настоящее время известно довольно большое число аналитических методов определения таллия, основанных на реакционной способности иона одновалентного таллия, главным образом на реакциях его осаждения. Совершенно недостаточное внимание до сих пор уделялось разработке методов, основанных на реакционной способности иона трехвалентного таллия. Между тем, исследование возможности исполь-

зования подобных реакций, в первую очередь реакций комплексообразования, в аналитической химии является весьма перспективным, так как приведет к значительному расширению круга аналитических методов для таллия.

Исследовательская работа по изучению и использованию комплексных соединений трехвалентного таллия в аналитической химии должна помочь в какой-то степени преодолеть недостатки существующих методов определения таллия и разработать новые, отвечающие современным требованиям в отношении простоты, скорости, точности, избирательности и чувствительности методы определения таллия.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Fresenius, G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Bd. III, Verlag Chemie, Berlin, 1942.
2. J. R. A. Anderson, Anal. Chem., **25**, 109 (1953).
3. R. Wenger, R. Duchert, J. Rusconi, Helv. chim. acta, **26**, 338 (1943).
4. C. C. Fazio, Rev. Asoc. bioquim. argent., **21**, 194 (1956); РЖХим., **1956**, 876.
5. R. Wenger, J. Rusconi, Helv. chim. acta, **26**, 2263 (1943).
6. A. Martini, Mikrochem., **30**, 195 (1942).
7. J. R. A. Anderson, Roy. Austr. Chem. Inst. J. Proc., **17**, 120 (1950).
8. Н. И. Тананаев, Н. П. Рукша, А. Н. Верхорубова, Ж. анал. хим., **3**, 271 (1948).
9. К. П. Столяров, там же, **10**, 293 (1955).
10. К. П. Столяров, Н. Н. Григорьев, Зав. лаб., **22**, 1030 (1956).
11. H. Gofo, Sci Repts. Tohoku Univ. Ser. I, **29**, 204 (1940); C. A., **35**, 1720 (1941).
12. J. de Ment, H. C. Dake, Rare Metals, New York, Chem. Publishing, 1946.
13. А. К. Русанов, Спектральный анализ руд и минералов, Госгеолиздат, М.—Л., 1948.
14. G. Scasciati, A. D. Este, Metallurgia ital., **47**, 259 (1955); C. A., **49**, 14568 (1955).
15. G. Sempels, Spectrochim. Acta, **3**, 346 (1948); C. A., **43**, 2546 (1949).
16. Х. Х. Зак, Р. В. Рувинская, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 655 (1950).
17. В. С. Комиссаренко, Зав. лаб., **16**, 1260 (1950).
18. M. Scalire, Metallurgia ital., **44**, 153 (1952); C. A., **46**, 699 (1952).
19. А. Н. Бронштейн, Сб. научн. тр. Гос. н. и. ин-та цветн. мет., **1958**, № 14, 51.
20. D. M. Smith, Inst. Mining and Met. Symposium of Refining Non-Ferrous Metals, N 35 (1949); C. A., **44**, 720 (1950).
21. E. Arregghini, T. Songa, Spectrochim. Acta, **5**, 114 (1952); C. A., **47**, 1001 (1953).
22. R. L. Mitchell, Analyst, **71**, 361 (1946); C. A., **40**, 6191 (1946).
23. F. Hagemann, C. Leybold, Ztschr. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, **7**, 108, РЖХим., **1955**, 49208.
24. G. Ganneri, D. Gozzi, Chimica e indust., **36**, 354 (1954); РЖХим., **1955**, 37571.
25. Ф. М. Эфендиев, Докл. АН АзССР, **3**, 493 (1947).
26. H. Jansch, T. X. Mayer, Mikrochem. ver Mikrochim. Acta, **35**, 310 (1950).
27. H. Mougeu, P. Chovin, P. Daudel, C. r., **219**, 127 (1944).
28. C. J. Delbecq, L. E. Glendonia, R. H. Juster, Anal. Chem., **25**, 350, (1953).
29. С. Д. Гурьев, Э. П. Шкробот, Сб. научн. тр. Гос. ин-та цветн. мет., **1956**, № 12, 79.
30. Л. Б. Гинзбург, Э. П. Шкробот, Зав. лаб., **21**, 1289 (1955).
31. И. П. Алимарин, И. А. Сиротина, Ж. неорг. хим., **3**, 1709 (1958).
32. Ю. В. Морачевский, Г. В. Ефремов, Сюй Чжи-гу, Научн. докл. высш. школы; Хим. и химич. технол., № 1, 706 (1958).
33. Г. В. Ефремов, И. П. Алексеева, Уч. зап. ЛГУ, **1957**, № 211, вып. 15, 87.
- 33a. Г. В. Ефремов, А. В. Гончаров, Уч. зап. ЛГУ, **1959**, № 272, вып. 18, 94.
- 33b. Г. В. Ефремов, К. П. Столяров, там же, стр. 99.
34. В. И. Кузнецов, Г. В. Мясоедова, Ж. анал. хим., **10**, 211 (1955).
35. И. П. Алимарин, Н. А. Руднев, Л. И. Гусева, В сб. Применение меченых атомов в аналитической химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 15.
36. Н. А. Руднев, А. А. Мазур, Ж. анал. хим., **12**, 433 (1957).
37. Г. В. Ефремов, И. Ю. Андреева, Вестник ЛГУ, **1958**, № 10, 117.
- 37a. Г. В. Ефремов, С. А. Леонтьева, Вестник ЛГУ, **1950**, № 4, 141.
38. Ю. В. Морачевский, В. Н. Зайцев, Труды комиссии по анал. хим. АН СССР, **9**(12), 135 (1958).
39. И. М. Коренман, П. А. Ганичев, Труды по хим. и хим. технол., № 2, 397 (1958).
40. Ю. В. Морачевский, Г. В. Ефремов, Сюй Чжи-гу, Научн. докл. высш. школы; Химия и химич. технол., **1959**, № 2, 293; Сюй Чжи-гу, Автореферат диссертации ЛГУ, 1959.

- 40а. Г. В. Ефремов, Ким Гун-он, Т. В. Ширяев, Вестник МГУ, 1959, № 10, 152.
41. К. Б. Яцимирский, ЖОХ, 20, 1404 (1950), Изв. сект. платины, 26, 208 (1951).
42. W. Crookes, J. Chem. Soc., 17, 142 (1864).
43. W. Crookes, Chem. News, 8, 234 (1863).
44. W. Crookes, там же, 7, 145 (1863).
45. W. Browning, G. Hutchins, Ztschr. anorg. Chem., 22, 380 (1900); Ztschr. anal. Chem., 40, 39 (1901).
46. L. Moser, A. Brukl, Monatsch., 47, 709 (1926).
47. F. Mach, W. Lepper, Ztschr. anal. Chem., 68, 36 (1926).
48. J. Bodner, A. Terepnyi, там же, 69, 29 (1926).
49. Н. И. Башилова, Химия редких элементов, 1957, вып. 3, 105.
50. P. Peltier, G. Duval, Anal. Chim. Acta, 2, 210 (1948).
51. G. Harbottl, R. W. Dodson, J. Am. Chem. Soc., 70, 880 (1948).
52. R. J. Prestwood, A. C. Wahl, J. Am. Chem. Soc., 71, 3137 (1949).
53. O. L. Forchheimer, R. P. Epple, Anal. Chem., 23, 1445 (1951).
54. E. Rupp, Ztschr. anorg. Chem., 33, 156 (1902).
55. R. Kalvoda, J. Zýka, Chem. Listy, 45, 82 (1951).
56. Н. И. Башилова, ДАН, 118, 289 (1958).
57. Н. И. Башилова, Ж. анал. хим., 13, 545 (1958).
58. W. Lepper, Ztschr. anal. Chem., 79, 321 (1930).
59. И. П. Алимарин, Б. И. Иванов-Эмин, ЖПХ, 9, 1124 (1936).
60. А. И. Кокорин, Н. А. Полотебнова, Зав. лаб., 19, 902 (1953).
61. R. Pribil, Chem. Listy, 45, 57 (1951).
62. E. N. Castells, A. H. Guerrero, An. Asoc. quim. Argent., 44, 10 (1956).
63. R. C. Mehrotra, Nature, 161, 242 (1948).
64. R. C. Mehrotra, Anal. Chim. Acta, 3, 73 (1949).
65. K. Samaan, M. Mikhail, Quart. J. Pharm. Pharmacol. 16, 342 (1944); C. A., 38, 3980 (1944).
66. О. А. Сонгина, Труды комиссии по анал. хим., 4 (7), 116 (1952).
67. И. М. Коренман, Ф. Я. Шеянова, П. В. Муляков, Труды по химии и хим. технол., 1958, вып. 1, 118.
68. И. Л. Багбанлы, Изв. АН АзССР, 6, 88 (1947).
69. И. Л. Багбанлы, Т. Р. Мирзоева, Докл. АН АзССР, 9, 373 (1953).
70. P. Spacu, G. Hlevsa, Studii si secretari de Chimie 3, № 3—4, 203 (1955).
71. Н. Т. Воскресенская, Ж. анал. хим., 10, 222 (1955).
72. И. Л. Багбанлы, Докл. АН АзССР, 12, 459 (1956).
73. И. Л. Багбанлы, Т. Р. Мирзоева, Уч. зап. АзГУ, 1957, № 4, 35.
74. R. Rao, Current Sci (India), 16, 376 (1947); C. A., 2, 4491 (1948).
75. W. Streser, P. de la Pena, Ztschr. anal. Chem., 67, 256 (1925).
76. И. М. Коренман, Ф. Я. Шеянова, З. И. Глазунова, в сб. Применение меченых атомов в аналитической химии, изд. АН СССР, 1955, стр. 32.
77. И. М. Коренман, Ф. Р. Шеянова, В. С. Ефимычев, Труды по химии и хим. технол., 1958, вып. 3, 496.
78. B. Sen, Analyst. Chim. Acta, 19, 320 (1958).
79. И. В. Тананаев, М. Н. Глушкова, Ж. анал. хим., 2, 281, 586, 594, 2475 (1957).
80. R. Ripan, E. Porper, Ztschr. anal. Chem., 138, 239 (1948).
81. R. Ripan, E. Porper, там же, 127, 173 (1944).
82. Е. М. Нанобашвили, Н. Ш. Шелиа, Л. В. Иванецкая, Сообщ. АН ГрССР, 19, 557 (1957).
83. E. W. Handley, Chem. Engng and Mining Rev., 45, 178 (1953).
84. R. Gastagnou, M. Michelet, Bull. soc. pharm. Bordecv., 91, 41 (1955).
85. P. W. Schenk, W. Muller, Angew. Chem., 69, 779 (1957).
86. R. Ripan, E. Porper, Gazz. Chim. ital., 72, 439 (1942); C. A., 38, 3927 (1944).
87. R. Ripan, E. Porper, Ztschr. anal. Chem., 125, 269 (1943).
88. И. А. Сиротина, И. П. Алимарин, Ж. анал. хим., 13, 367 (1957).
89. W. W. Wendlandt, Anal. Chim. Acta, 16, 216 (1957).
90. W. W. Wendlandt, Chemist Analyst, 46, 8 (1957).
91. И. М. Алимарин, И. М. Гибало, И. А. Сиротина, Internat. J. of Applied Radiation and Isotopes, 2, 117 (1957).
92. G. Spacu, M. Kuras, Ztschr. anal. Chem., 104, 88 (1936).
93. R. Berg, E. S. Fahrenkamp, там же, 109, 305 (1937).
94. C. Cimermann, G. Selzer, Anal. Chim. Acta, 15, 213 (1956).
95. H. Bode, Ztschr. anal. Chem., 144, 165 (1955).
96. H. Malissa, F. F. Miller, Mikrochem., 40, 63 (1952).
97. E. Gagliardi, W. Naas, Mikrochim. Acta, 4, 864 (1955).
98. А. Н. Кост, И. И. Грандберг, А. И. Бусев, В. М. Бырько. Научн. докл. высш. школы, Хим. и химич. технол., 1958, № 2, 349.
99. А. Т. Пилипенко, Ж. анал. хим., 5, 14 (1950).
100. R. A. S. Kamerling, J. S. Afr. Chem. Inst., 27, 22 (1944); C. A., 39, 1370 (1945).
101. F. Koroleff, Nord. Kemist motet Helsingfors, 7, 160 (1950); C. A., 48, 6903 (1954).

102. H. S. Clarke, T. Cuttitta, *Anal. Chim. Acta*, **19**, 555 (1958).
103. В. М. Дзюмко, А. И. Черепакхин, Сб. статей Всес. заочн. политехн. ин-та, **11**, 37 (1955).
104. V. Hovorka, Z. Holzbecher, *Collec. Czechos. Chem. Comm.*, **14**, 186 (1949).
105. G. Beck, *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, **33**, 188 (1947).
106. В. И. Кузнецов, Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, *Ж. анал. хим.*, **13**, 270 (1958).
107. Л. М. Андреасов, Е. И. Вайль, В. А. Кремер, В. А. Шелиховский, *Ж. анал. хим.*, **13**, 657 (1958).
108. F. Buscarous, J. Artigas, *Anales real. soc. espan. fis. y. quim.* **49B**, 375, (1953); *C. A.*, **48**, 2524 (1954).
109. B. Ubeda, F. Capitan, *Anales real. soc. espan. fis. y. quim.*, **46 B**, 453 (1950); *C. A.*, **45**, 5073 (1951).
110. J. R. Partington, H. J. Stonehill, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1365, (1935).
111. E. Bertorelle, L. Giffire, *Anal. Chim.*, **40**, 132 (1950); *C. A.*, **45**, 7914 (1951).
112. E. Bertorelle, A. Tunesi, *Anal. Chim.*, **41**, 34 (1951) *C.*, **1951**, 11, 1031.
113. R. S. Beale, A. W. Huthison, G. C. Chandle, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 240 (1944).
114. J. M. Issa, R. M. Issa, *Analyst*, **79**, 771 (1954).
115. J. M. Issa, R. M. Issa, *Anal. Chim. Acta*, **13**, 108 (1955).
116. J. M. Issa, A. H. Fathalla, R. M. Issa, *Anal. Chim. Acta*, **14**, 573, 576 (1956).
117. J. M. Issa, R. M. Issa, *Anal. Chim. Acta*, **13**, 323 (1955).
118. U. V. Rao, U. Muralikrishna, G. G. Rao, *Ztschr. anal. Chem.*, **145**, 12 (1955).
119. A. Jilek, J. Brandstetr, M. Krivanek, *Chem. zvesti*, **9**, 546 (1955).
120. G. S. Deshmukh, *Ztschr. anal. Chem.*, **145**, 249 (1955).
121. G. S. Deshmukh, *Anal. Chim. Acta*, **12**, (4), 319 (1955).
122. V. Simon, *Chem. Listy*, **49**, 1727 (1955); *Ztschr. anal. Chem.*, **151**, 378 (1956).
123. Цзень-Юнь-э, Автореферат диссертации, МГУ, 1957.
124. G. F. Smith, C. S. Wilcoz, *Ind. Eng. Chem. anal. Ed.*, **14**, 49 (1942).
125. C. Dragulescu, J. Dragoi, *Bul. stiint. Si. tehn. Inst. politehn. Timisoara*, **1956**, **1**, 271, **2**, 59.
- 125a. C. Dragulescu, J. Dragoi, *РЖХим.*, **1958**, 49995, 49996.
126. C. Yoshimura, *J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sect.*, **74**, 407 (1953); *C. A.*, **48**, 2519 (1954).
127. K. B. Rao, G. J. Rao, G. G. Rao, *Ztschr. Anal. Chem.*, **157**, 181 (1957).
128. G. Rienäcker, G. Knauel, там же, **128**, 459 (1948).
129. K. J. Miura, *J. Elektrochem. Soc. japan.*, **19**, 341 (1951); *C. A.*, **46**, 442 (1952).
130. A. M. Hartley, J. J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, **13**, 183 (1955).
131. R. P. Buck, S. Farrington, E. Swift, *Anal. Chem.*, **24**, 1195 (1952).
132. P. Delahay, G. L. Stichl, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1755 (1951).
133. I. M. Kolthoff, J. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 382 (1952).
134. J. Besson, *C. r.*, **224**, 1226 (1947); *C. A.*, **41**, 5052 (1947).
135. G. Norwitz, *Anal. Chim. Acta*, **5**, 518 (1951).
136. G. Haupt, A. Olblich, *Ztschr. anal. Chem.*, **132**, 161 (1951).
137. А. Липчинский, *Ж. анал. хим.*, **12**, 83 (1957).
138. A. A. Ylček, *Chem. Listy*, **48** (2), 189 (1954).
139. L. Meites, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4257 (1951).
140. J. H. Wang, F. M. Polestra, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1584 (1954).
141. C. H. R. Gentry, *Nature*, **157**, 479 (1946).
142. W. B. Schaap, A. E. Messner, F. C. Smidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2683 (1955).
143. H. Letaw, J. A. H. Gropp, *J. Phys. Chem.*, **57**, 964 (1953).
144. J. H. Hook, H. Letaw, J. A. H. Gropp, *J. Phys. Chem.*, **58**, 81 (1954).
145. А. Л. Маркман, Я. И. Турьян, *ЖОХ*, **22**, 1715 (1952).
146. Я. И. Турьян, *ЖФХ*, **28**, 2129 (1954).
147. Я. И. Турьян, Ученые зап. Кишиневского гос. ун-та, **27**, 149 (1957).
148. G. Gozzi, *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, **31**, 37 (1943).
149. Z. Zagorski, O. Kempinski, *Chem. analit.*, **1**, 273 (1956).
150. F. Ensslin, H. Dreyer, K. Abraham, *Metall. u. Erz.*, **39**, 184 (1942); *C. A.*, **38**, 4213 (1944).
151. Т. В. Арефьева, Р. Г. Пац, А. А. Позднякова, Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., **10**, 358 (1955).
152. С. П. Шайкинд, Г. Е. Глезина, *Зав. лаб.*, **18**, 1018 (1952).
153. J. Doležal, *Chem. Listy*, **51**, 1058 (1957).
154. Ф. К. Баев, Сообщение о научн. раб. членов Всесоюз. хим. об-ва им. Менделеева, **1955**, вып. **1**, 18.
155. A. Chretien, J. Longi, *Bull. soc. chim.*, **11**, 241 (1944).
156. A. Van Cleve, F. D. McDonough, *Nucleonics*, **12**, 53 (1954).
157. D. Peschanski, S. Valldas-Dubois, *Bull. soc. chim. France*, **1956**, № 8—9, 1170.
158. C. Merritt, L. B. Rogers, J. H. M. Herschenson, *Anal. Chem.*, **25**, 572 (1953).

159. C. W. Sill, H. E. Peterson, *Anal. Chem.*, **21**, 1266 (1949).
160. Куо-Нao Ну, A. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1380 (1955).
161. A. B. Scott, Куо-Нao Ну, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1830 (1955).
162. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, О. О. Лялин, *Ж. неорг. хим.*, **3**, 1851 (1958).
163. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, там же, **2**, 2734, 2741 (1957).
164. R. P. Bell, J. H. B. George, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 619 (1953).
165. R. O. Nilsson, *Arkiv Kemi*, **10**, 363 (1956).
166. R. O. Nilsson, *Arkiv Kemi*, **12**, 371 (1958).
167. М. С. Новаковский, А. П. Рязанцева, *Труды н.-и. ин-та хим. ХГУ*, **11**, 89 (1954).
168. М. Т. Новаковский, Т. М. Шмаева, *Укр. хим. журн.*, **20**, 615 (1954).
169. S. Hatem, *C. r.*, **244**, 1190 (1957); *РЖХим.*, 68571 (1957).
170. P. Senise, P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6128 (1952).
171. J. A. Schuffe, C. Agostino, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1623 (1956).
172. К. Б. Яцимирский, А. А. Асташева, *Ж. анал. хим.*, **7**, 43 (1952).
173. C. Mahr, H. Klamberg, *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, **40**, 390 (1953).
174. G. Mahr, H. Ohle, *Ztschr. anal. Chem.*, **115**, 254 (1938/39).
175. R. Pribil, Z. Zabransky, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, **16**, 554 (1951).
176. W. T. Foley, R. T. Pottie, *Anal. Chem.*, **28**, 1101 (1956).
177. R. Hara, P. T. West, *Anal. Chim. Acta*, **11**, 264 (1954).
178. J. Bouten, F. Verbeek, J. Eachhaut, *Anal. Chim. Acta*, **17**, 339 (1957).
179. К. Б. Яцимирский, *Усп. химии*, **22**, 410 (1953).
180. H. McConnell, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3845 (1949).
181. R. Benoit, *Bull. Soc. chim. France*, **16**, 518 (1949).
182. G. Biedermann, *Arkiv Kemi*, **5**, 441 (1953).
183. M. S. Scherrill, A. J. Haas, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 952 (1936).
184. P. Schindler, *Chimia*, **11**, 164 (1957).
185. И. Е. Старик, А. В. Косицин, *Ж. неорг. хим.*, **2**, 1171 (1957).
186. В. К. Золотухин, А. С. Молоткова, *Ж. анал. хим.*, **11**, 248 (1956).
187. В. К. Золотухин, *Зав. лаб.*, **2**, 133 (1940).
188. E. Rancke-Madsen, T. Kjergard, *Acta, Chem. Scand.*, **9**, 293 (1955).
189. G. S. Gaerner, A. A. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1268 (1936).
190. D. Peschanski, *C. r.*, **238**, 2077 (1954).
191. E. A. Burns, R. A. Whiteker, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 866 (1957).
192. H. J. Stonehill, *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 72 (1943).
193. T. Moeller, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2625 (1941).
194. E. Penna-Franka, R. W. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2651 (1955).
195. J. F. Spenser, R. Abegg, *Ztschr. anorg. Chem.*, **44**, 379 (1905).
196. R. H. Hughes, C. S. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1644 (1942).
197. G. Harbottle, R. W. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2442 (1952).
198. D. Peschanski, S. Valladas-Dubois, *C. r.*, **241**, 1046 (1955).
198a. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, *Научн. докл. высш. школы; Химия и химич. технол.*, **1958**, № 3, 486.
199. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, *Ж. неорг. хим.*, **2**, 243 (1957).
200. A. G. Scharpe, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2165.
201. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, *Научн. докл. высш. школы; Химия и химич. технол.*, **1**, 486 (1958).
202. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, *Ж. неорг. хим.*, **2**, 1741 (1957).
203. G. L. Horrocks, A. F. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2440 (1957).
204. K. Lounamaa, *Ztschr. anal. Chem.*, **147**, 196 (1955).
205. M. Emara, M. A. Soliman, *J. Roy. Egypt. Med. Ass.*, **32**, 895 (1949); *C. A.*, **44**, 5263 (1950).
206. R. Kliffmüller, *Ztschr. anal. Chem.*, **157**, 81 (1957).
207. G. F. J. Heinrich, *Annales soc. cient arg.*, **148**, 173 (1949); *C. A.*, **44**, 4820 (1950).
208. M. Lederer, *Austr. J. Sci.*, **12**, 78 (1949); *C. A.*, **44**, 6332 (1950).
209. J. R. A. Anderson, A. Whitley, *Anal. Chim. Acta*, **6**, 517 (1952).
210. J. R. A. Anderson, M. Lederer, там же, **4**, 513 (1950).
211. J. Wada, R. Ischii, *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res.*, **24**, 137, 34, 789 (1938); *цит. по¹*.
212. H. M. Irving, F. J. C. Rosotti, *Analyst*, **77**, 801 (1952).
213. R. Bock, H. Kusche, E. Bock, *Ztschr. anal. Chem.*, **138**, 167 (1953).
214. F. A. Pohl, K. Kokes, *Mikrochim. Acta*, **1957**, № 3—4, 318.
215. J. F. Wooley, *Analyst*, **83**, 477 (1958).
216. R. J. Meyer, *Ztschr. anorg. Chem.*, **24**, 321 (1900).
217. K. Renz, *Ber.*, **35**, 1110 (1902).
218. А. М. Жарновский, В. А. Гризо, *Труды Одесского гидромет. ин-та*, **1956**, вып. 8, 21.
219. W. J. Smith, *Anal. Chem.*, **20**, 937 (1948).
220. H. H. Willard, L. R. Perkins, *Anal. Chem.*, **25**, 1634 (1953).
221. J. Murakami, *Bull. chem. Soc. Japan*, **22**, 206, 236 (1949).
222. T. Ishimori, J. Takashima, *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect.*, **76**, 858 (1955).

223. T. Ishimora, *Bull. chem. Soc. Japan*, **26**, 336 (1953).
224. A. B. Rey, *Ion*, **7**, 389 (1947); *C. A.*, **41**, 7294 (1947).
225. И. М. Коренман, В. Г. Ганина, В. В. Бочкарев, *Труды по хим. и хим. технол.*, 1958, вып. 2, 389.
226. G. Sandri, *Mikrochim. Acta*, **2**, 253 (1958).
227. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, *Ж. анал. химии*, **14**, 28 (1959).
227а. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, *Изв. высш. учеб. зав.; Химия и химич. технол.*, **3**, 69 (1960).
227б. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, *Ж. анал. хим.*, **14**, 550 (1959).
228. H. Wachsmuth, *Chim. anal.*, **29**, 276 (1947).
229. V. Berisso, *Revista dei Colegio de farm. pas.*, **16**, 5 (1949); *C. A.*, **43**, 7375 (1949).
230. H. Juganu, *Mikrochem.*, **34**, 398 (1949).
231. Г. Г. Щемелева, В. И. Петрашень, *Труды Новочерк. политехн. ин-та*, **31**, 87 (1955).
232. Г. Г. Щемелева, В. И. Петрашень, там же, **41**, (55), 35 (1956).
233. Г. Г. Щемелева, *Труды комиссии по анал. хим. АН СССР*, **8** (11), 135 (1958).
234. С. Д. Гурьев, в сб. *Соврем. методы анализа в металлургии*, Металлургиздат, М., 1955 г., стр. 147.
235. Г. В. Ефремов, Сюй Чжи-гу, *Вестник ЛГУ*, **16**, 156 (1958); Г. В. Ефремов, А. М. Блохин, *Вестник ЛГУ*, **1959**, № 22, 148.
236. M. Kovarik, M. Mouska, *Anal. Chim. Acta*, **16**, 249 (1957).
237. A. Padu, *Rev. chim.*, **9**, 326 (1958).
238. И. А. Блюм, И. А. Ульянова, *Зав. лаб.*, **23**, 283 (1957).
239. F. Feigl, V. Gentil, D. Goldstein, *Anal. Chim. Acta*, **9**, 393 (1953).
240. H. Onishi, *Bull. chem. Soc. Japan*, **30**, 567, 827 (1957).
241. Л. Н. Лапин, В. О. Гейн, *Труды комиссии по анал. хим. АН СССР*, **7**, 217 (1956).
242. Н. Т. Воскресенская, *Ж. анал. хим.*, **11**, 585 (1956).
243. Н. Т. Воскресенская, *Зав. лаб.*, **24**, 395 (1958).
244. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, *Научн. докл. высш. школы; Химия и химич. технол.*, **2**, 105 (1959).
245. Г. В. Ефремов, В. А. Галибин, *Уч. зап. ЛГУ*, **1957**, № 211, вып. 15, 83.
246. T. Moeller, G. L. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1452 (1953).
247. В. Ф. Торопова, *Уч. зап. Казанского ун-та*, **117**, 180 (1957).
248. И. В. Пятницкий, А. П. Костышкина, *Ж. неорг. хим.*, **3**, 292 (1958).
249. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, там же, **4**, 761 (1959).
250. А. П. Кочеткова, В. Г. Тронева, там же, **2**, 2043 (1957).
251. G. J. Sutton, *Austr. J. Chem.*, **11**, 120 (1958).
252. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, *Ж. анал. хим.*, **13**, 180 (1958).
253. H. Flaschka, *Mikrochem.*, **40**, 42 (1952).
254. J. Kinnunen, B. Wennerstrand, *Chemist — Analyst*, **46**, 34 (1957).
255. J. Sajo, *Acta chim. Acad. Sci Hung.*, **6**, 251 (1955).
256. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, *Ж. анал. хим.*, **15**, вып. 4 (1960).
257. J. Sajo, *Magyar Kem. Folyoirat*, **62**, 176 (1956).
258. S. Takamoto, *Japan Analyst*, **4**, 178 (1955).
259. C. N. Reilly, R. W. Schmid, D. W. Lamson, *Anal. Chem.*, **30**, 953 (1958).
260. F. Feigl, L. Baumfeld, *Anal. Chim. Acta*, **3**, 83 (1949).
261. T. Moeller, A. J. Gohen, *Anal. Chem.*, **22**, 686 (1950).
262. И. В. Пятницкий, А. П. Костышина, *Укр. хим. журн.*, **23**, 599 (1957).
263. R. G. W. Hollingshead, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 401 (1955).
264. M. Borrel, R. Pâros, *Anal. Chim. Acta*, **4**, 267 (1950).
265. M. Borrel, R. Pâros, *Anal. Chim. Acta*, **5**, 573 (1951).
266. А. И. Бусев, В. М. Бырько, *Труды комиссии по анал. хим.*, **9** (12), 200 (1958).
266а. А. И. Бусев, В. М. Бырько, *Изв. высш. учебн. зав.; Химия и химич. технол.*, **3**, 52 (1960).
267. G. J. Sutton, *Austr. J. Sci. Res.*, **A46**, 654 (1951); *C. A.*, **46**, 4946 (1952).
268. И. М. Коренман, В. Г. Потемкин, Л. С. Федорова, *Ж. анал. хим.*, **11**, 307 (1956).
269. F. Feigl, *Nature*, **161**, 436 (1948).
270. W. Langner, A. Gobel, *Ztsch. Erz. und Met.*, **3**, 370 (1950); *C. A.*, **45**, 1479 (1951).
271. G. W. Sill, H. E. Peterson, *Anal. Chem.*, **21**, 1268 (1949).
272. С. М. Рабовская, А. С. Андреев, *Зав. лаб.*, **18**, 1079 (1952).
273. В. С. Фихтенгольц, Н. П. Козлова, *Зав. лаб.*, **21**, 407 (1955).
274. S. Iijima, J. Kametoto, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **75**, 1294 (1954); *C. A.*, **49**, 13018 (1955).
275. J. Kametoto, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **78**, 604 (1954).
276. В. П. Гладышев, Г. А. Толстиков, *Зав. лаб.*, **22**, 1166 (1956).
277. J. H. Kröpelka, M. Honda, *Chem. Listy*, **41**, 173 (1947).
278. G. W. Smith, F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4714 (1954).
279. G. K. Hughes, N. S. Husch, *Austr. J. Sci.*, **10**, 184 (1948); *C. A.*, **42**, 8689 (1948).
280. О. А. Сонгина, А. П. Войлошникова, *Зав. лаб.*, **22**, 19 (1956).