

## ОБЗОРЫ

УДК 543.04 : 546.823

СОСТОЯНИЕ В РАСТВОРАХ И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ТИТАНА(III)

НАБИВАНЕЦ Б. И., МАТЯШЁВ В. Г. и ЧЕРНАЯ Н. В.

Соединения титана в низших степенях окисления используют в химической промышленности и технологии [1, 2]. Низшие степени окисления титана являются важнейшими промежуточными продуктами при промышленном получении металлического титана из соединений титана (IV) независимо от применяемой технологии [3].

В химическом анализе соединения титана (III) в водных растворах, не содержащих кислород, применяют давно и довольно широко в качестве восстановителей, несмотря на их относительную неустойчивость [4—8]. Однако аналитической химии низших степеней окисления титана до недавнего времени не уделялось должного внимания. Так, в монографии Марченко, изданной в 1968 г., на с. 394 указано: «Отличающиеся малой прочностью соединения титана (III) (образуются в результате восстановления цинком) не нашли применения для фотометрического определения титана» [9]. Файгель и Ангер уже указывают, что титан (III) можно обнаружить в присутствии титана (IV) ацетилацетоном [7]. Резко возросший в последнее время интерес к аналитической химии низших степеней окисления титана, особенно к методам определения титана (II) и титана (III) в присутствии титана (IV), обусловлен главным образом потребностью промышленности в надежных и относительно простых способах контроля всех стадий процесса производства титана и его соединений. В связи с этим появилось значительное количество публикаций, посвященных комплексным соединениям титана (III) и возможности его аналитического определения, в том числе в присутствии титана (IV).

В настоящем обзоре рассматриваются преимущественно работы, в которых определяли константы соответствующих равновесий и другие важнейшие физико-химические и химико-аналитические характеристики.

Кроме степени окисления +4, титан проявляет степень окисления +3, а также образует чрезвычайно неустойчивые, легко разлагаемые даже водой соединения, в которых его степень окисления равна +2. Об окислительно-восстановительных свойствах титана и его соединений можно судить по стандартным электродным потенциалам, вычисленным на основании термодинамических данных (табл. 1).

Данные по устойчивости комплексов титана (III) с неорганическими лигандами приведены в табл. 2. Гидролизу и гидроксокомплексам титана (III) посвящено значительное число работ, включенных в обзоры [3, 12—14], а также изложенных в [15—19]. В зависимости от pH среды образуются ионы  $Ti^{3+}$ ,  $Ti(OH)^{2+}$ ,  $Ti(OH)_2^+$  или  $TiO^+$ , биядерный гидроксокомплекс  $Ti_2(OH)_2^{4+}$  \*. Авторы [18], исследовавшие водные растворы титана (III) методом ЭПР, показали, что в отличие от титана (IV) образование и существование гидроксокомплекса  $Ti(OH)_2^+$  более вероятно, чем иона  $TiO^+$ . Спектры ЭПР подтверждают присутствие в продуктах гидролиза при  $pH \leq 3$  мооядерного гидроксокомплекса  $Ti(OH)_2^+$  и биядерного  $Ti_2(OH)_2^{4+}$  [19].

\* Здесь и далее для упрощения записи не указаны молекулы воды, входящие во внутреннюю координационную сферу комплексов.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы титана в водных растворах при 25° С

Реакция	Стандартный потенциал, В	Литература
$Ti^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Ti$	-1,75	[3]
$Ti^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ti$	-1,63	[3]
$TiF_6^{2-} + 4\bar{e} \rightleftharpoons Ti + 6F^-$	-(1,19÷1,24)	[3, 10, 11]
$TiO_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons Ti + 2H_2O$	-(0,86÷0,95)	[3, 10, 11]
$Ti^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-(0,368÷0,376)	[3, 10, 11]
$TiO^{2+} + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ti^{2+} + H_2O$	-0,435	[3]
$TiO^{3+} + 2H^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	+0,400	[3]

Исследован гидролиз соединений титана(III) методами растворимости и сравнительного диализа [21]. Из найденных констант значения  $\beta_1$ ,  $PR_{Ti(OH)_3}$  и константы образования  $[Ti_2(OH)_2]^{4+}$  близки к соответствующим литературным данным [3, 20, 22] (табл. 2). Из величин  $\beta_1$  и  $K_{Ti_2(OH)_2^{4+}}$  следует, что гидролиз ионов  $Ti^{3+}$  происходит при  $pH > 1,5-2$ , а малопрочной двудерный гидроксокомплекс образуется лишь при повышенных концентрациях титана(III), порядка 0,01—1 М (при концентрации 0,1—3,0 М  $H^+$ ); образование последнего не влияет на результаты титанометрических определений [21].

В ряде работ (см. табл. 2 и 3) константы устойчивости комплексов определяли при  $pH > 1,5-2$  без учета гидролиза титана(III); очевидно, такие константы условны и могут значительно отличаться от термодинамических констант устойчивости.

Хлоридным комплексам титана(III) в растворе посвящено значительное количество публикаций [24—30], однако имеющиеся в них сведения зачастую не согласуются между собой. Приведенные в табл. 2 данные показывают, что монохлоридный комплекс титана(III) весьма малоустойчив и образуется, судя по величине  $\beta_1$ , лишь при  $[Cl^-] > 2-3$  М. Исходя из величин последующих констант устойчивости, приведенных в работе [26], комплексы с отношением  $Cl^- : Ti(III) > 1$  образуются при активности хлорид-ионов более 20—30 М достигаемой использованием растворов  $CaCl_2$  в конц.  $HCl$ .

Определению устойчивости моносульфатных комплексов титана(III) при различной ионной силе посвящены работы [31—33]. Изучено комплексообразование в системе  $Ti(III) - H_2SO_4$  методом ионного обмена и рассчитаны  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ . Сопоставление величины  $\beta_1$ , найденной нами, с соответствующими значениями из литературных источников указывает на хорошее согласование между ними (табл. 2). Имеются указания на образование фосфатных комплексов титана(III) [35]. Определена константа образования монороданида титана(III) при электрохимическом восстановлении монороданида титана(IV) (табл. 2, [36]).

Спектрофотометрически изучено взаимодействие титана(III) с фторид-ионами [34]. Установлено образование окрашенных комплексов с соотношением  $Ti(III) : F^-$ , равным 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, и оценена их устойчивость (табл. 2). Постепенное повышение концентрации фторида аммония приводит к исчезновению максимума светопоглощения при 510 нм и появлению максимумов при 430 и 620 нм. Разрушение фторидных комплексов вследствие гидролиза происходит при  $pH > 2-4$  в зависимости от концентрации фторида. Оптическая плотность растворов фторидных комплексов подчиняется закону Бера в интервале концентраций титана(III) 1—7 мг/мл, что можно использовать для его фотометрического определения. Можно предположить, что титан(IV), а также другие элементы, не образующие окрашенных фторидов, не будут мешать фотометрическому определению миллиграммовых количеств титана(III).

## Устойчивость комплексных соединений титана(III) с неорганическими лигандами

Лиганд	Константа равновесия	lg $\beta$	Метод определения	t, °C ( $\mu$ )	Литература	
OH <sup>-</sup>	$\beta_1$	12,94 12,71 12,26	pH-Потенциометрический	15 25 35 (0)	[20]	
	$\beta_1$ $\beta_2$ $\beta_3$ $K_{T1}$	12,3 22,6 32,3 -2,55	Растворимости	18 (1; KCl)	[21]	
			pH-Потенциометрический	25 (3; KBr)	[22]	
	$\frac{[Ti_2(OH)_2^{4+}][H^+]^2}{[Ti^{3+}]^2[H_2O]^2}$	-3,30	То же	То же	[22]	
	$\frac{[Ti_2(OH)_2^{4+}][H^+]^2}{[Ti^{3+}]^2}$	-2,31	Растворимости	18 (1; KCl)	[21]	
	$[Ti^{3+}][OH^-]^3$	-35 — -40 -37,3	pH-Потенциометрический Растворимости	— 18 (1; KCl)	[3] [24]	
	$K_{T1}$	-2,0 — -2,5	pH-Потенциометрический, кондуктометрический	15-35 (0-3; KBr)	[23]	
	Cl <sup>-</sup>	$\beta_1$	-0,34	Кинетический	40 (0,5; HClO <sub>4</sub> )	[24]
			-0,35 -0,64 -0,96 -1,1	Спектрофотометрический	(1,61) (2,61) (3,61) (4,61)	[25]
		$\beta_1$	-0,80 -0,54 -0,46 -0,32		(5,61) (6,13) (6,61) (7,13)	
				HBr + LiBr; $c_{HBr} = 1 M$		
$\beta_1$ $\beta_2$ $\beta_3$ $\beta_4$ $\beta_5$ $\beta_6$		-1,15 -3,67 -6,67 -10,19 -14,19 -21,34	То же	25 ( $c_{Cl^-} = 0,1$ — -53,5 M)	[26]	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		$\beta_1$	2,00	»	24 (1; NaClO <sub>4</sub> ; pH ≈ 2)	[31]
					18-24	[32]
		$\beta_1$	1,35 1,00 0,89 0,95 1,28 1,60	»	(1,12) (2,12) (3,12) (4,12) (5,12) (6,12)	
					HBr + LiBr; $c_{HBr} = 1 M$	
		$\beta_1$ $\beta_2$	1,39 2,26	Хроматографический	18 (3,0; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCl; pH = 0,5)	[33]
	$\beta_3$	2,58				
F <sup>-</sup>	$\beta_1$ $\beta_2$ $\beta_3$	-0,824 -1,77 -3,34	Спектрофотометрический	25 (pH 1,0)	[34]	
	SCN <sup>-</sup>	$\frac{[TiSCN^{2+}][H_2O]}{[Ti(OH)SCN^{2+}][H^+]}$	0,3	Полярографический	21 (0,5; HCl)	[36]

Константы устойчивости двухкомпонентных комплексов титана(III) с органическими реагентами в водных растворах

Органический реагент (лиганд)	Константа равновесия	lg $\beta$	Метод определения	$\mu$ (t, °C)	Литература
ЭДТА (L <sup>4-</sup> )	$\beta_1$	17,7	Полярографический	0,1 (20)	[38]
	$\beta_1$	17,3	То же	0,1; NaNO <sub>2</sub> (25)	[39]
Щавелевая кислота (L <sup>2-</sup> )	$\beta_1$	5,65	Спектрофотометрический	pH 1,40 (20)	[37]
	$\frac{[\text{TiOC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{TiO}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$	-2,665	pH-Потенциометрический	0,1 (18)	[40]
	$\beta_1$	6,4	Спектрофотометрический	1,0; NaCl (10)	[41]
	$\beta_2$	12,5			
	$\beta_1$	7,15	Хроматографический	pH 1,0; 1,0; (17)	[42]
$\beta_2$	12,9				
$\beta_3$	16,5				
Молочная кислота (L <sup>-</sup> )	$\beta_1$	3,58	Потенциометрический	0,1; NaClO <sub>4</sub> (30)	[43]
	$\beta_2$	7,03			
	$\beta_3$	10,27			
Лимонная кислота (H <sub>2</sub> L <sup>3-</sup> )	$\frac{[\text{TiH}_2\text{L}^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Ti}^{3+}][\text{H}_4\text{L}]}$	2,75	Ядерно-магнитной релаксации	pH 2,1 (25)	[44]
Ацетилацетон (L)	$\beta_1$	10,23	Спектрофотометрический	1,0; LiNO <sub>3</sub> (25)	[45]
	$\beta_2$	18,82			
	$\beta_3$	24,90			
Хромотроповая кислота (HL <sup>3-</sup> )	$\frac{[\text{Ti}(\text{HL})_2^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{Ti}^{3+}][\text{H}_2\text{L}^{2-}]^2}$	2,86	То же	pH 1,3-1,8 0,2 (25)	[46]
	$\beta_1$	3,0	»	pH 7 (20)	[47]
2,2'-Дипиридил (L)	$\beta_3$	15,28	Кондуктометрический	0,1; KCl (20)	[48]
	$\beta_1$	2,86	Спектрофотометрический	pH 3-3,4 (18)	[49]
	$\beta_2$	7,60			
$\beta_3$	13,96				
Пиколиновая кислота (L <sup>-</sup> )	$\beta_1$	5,62	pH-Потенциометрический	3,0; KBr (25)	[50]
	$\beta_2$	10,40			
	$\beta_3$	15,38			
	$\beta_1$	4,3	Спектрофотометрический	pH 2-3,4 (20±1)	[51]
$\beta_2$	8,9				
Пиридин (L)	$\beta_1$	2,75	Полярографический	3,0; KBr (27)	[52]
1,10-Фонантролин (L)	$\beta_1$	4,4	Спектрофотометрический	pH 1,8-3 (20)	[53]
	$\beta_2$	8,4			
	$\beta_3$	12,4			
Фталоцианинтетра-сульфокислота (L <sup>4-</sup> )	$\beta_1$	6,21	То же	pH 1,4-2; 0,2 (20)	[54]
	$\beta_2$	13,6			
Эриохром синео-черный (L)	$\beta_1$	4,4	»	pH 2-3,2; 0,2 (20)	[14]
	$\beta_2$	8,0			
Эриохром красный (Б) (L)	$\beta_1$	6,14	»	pH 3,5-4,5; 0,2 (20±1)	[55]
	$\beta_2$	14,5			
Эриохром (цианин) (L)	$\beta_1$	5,9	»	pH 3,0-4,5; 0,2 (20)	[56]
	$\beta_2$	11,6			
Галлоцианин (L)	$\beta_1$	5,5	Полярографический	pH 1,4-4,0; 5,0; KCl (20)	[56]
	$\beta_2$	11,2			
Антипирин (L)	$\beta_2$	0,55	Спектрофотометрический	pH 1,0 (18±1)	[57]
	$\beta_3$	1,8			

Несомненный интерес для анализа представляют комплексы титана(III) с органическими реагентами. Следует отметить, что часто неокрашенные органические реагенты, которые с большинством катионов дают бесцветные комплексы, с титаном(III) образуют окрашенные комплексы (например, оксалат-ионы [37]). Сведения по устойчивости комплексов титана(III), представляющих интерес для анализа, приведены в табл. 3. Это прежде всего соединения с органическими маскирующими реагентами или компонентами буферных систем, а также интенсивно окрашенные комплексы. По химико-аналитическим возможностям двухкомпонентные комплексы титана(III) с органическими реагентами могут быть условно разделены на две группы. Комплексы первой группы используют для определения титана(III), в том числе в присутствии титана(IV), комплексы второй группы служат для определения общего содержания титана после восстановления до титана(III); при этом достигается большая избирательность, а нередко и более высокая чувствительность.

Окрашенные оксалатные комплексы использованы для одновременно фотометрического определения 10—20% титана(III) и 1—5% ванадия(III) в частично восстановленных расплавах хлоридов калия, натрия и магния. Определение проводят при pH 1,2 и общей концентрации оксалата 0,1 М двумя последовательными измерениями оптической плотности раствора при 320 нм [максимум поглощения оксалата V(III)] и 400 нм [максимум поглощения оксалатов Ti(III)] с последующим решением системы уравнений. Определению не мешают (мг/мл): Na<sup>+</sup> (1,0), K<sup>+</sup> (2,0), Mg<sup>2+</sup> (10), Cl<sup>-</sup> (30), Fe(II) (0,06), Ti(IV) (1,0); мешает V(IV) [37].

Предложены фотометрические методы определения титана(III) в присутствии титана(IV) ацетилацетоном [58], а также общего содержания титана после предварительного восстановления цинком. Титан(IV) с данным реагентом окрашенного комплекса не образует. Определение выполняют в кислой среде, в этом случае  $\epsilon = 3,5 \cdot 10^2$  при 500—510 нм. В присутствии ЭДТА, аскорбиновой, тиогликолевой кислот интенсивность окраски снижается. Лимонная кислота на окраску комплекса не влияет. Избирательность при анализе силикатных пород значительно выше, чем в случае использования пероксидного комплекса титана(IV) [59]. Чувствительность определения титана(III) удается повысить, используя в качестве реагента бензоилацетон, который с титаном(III) и титаном(IV) реагирует в отношении 1:3. Разработан метод одновременного определения титана(III) и титана(IV) из одной пробы. При 352 нм определяют титан(IV), при 615 нм — титан(III) [pH 0,5—0,7;  $\epsilon = 8,5 \cdot 10^3$  и  $3,0 \cdot 10^3$  для Ti(IV) и Ti(III) соответственно]. Не мешают 100-кратные избытки Al, Cr, Co, Ni, Fe, PЗЭ и щелочноземельных элементов [60, 61]. Описано фотометрическое определение титана(III) на фоне титана(IV) с использованием бисацетилацетонэтилендиамина и его производных [62]. Для этих же целей может быть использована хромотроповая кислота (pH 7; 440 нм) [47, 63], несмотря на указание о том, что она не реагирует с титаном(III) [7].

2,2'-Дипиридил является чувствительным реагентом для фотометрического определения титана(III) в присутствии титана(IV). Образующиеся комплексы устойчивы на воздухе в течение не менее 3 ч [49]. В то же время из-за малой устойчивости на воздухе комплексы титана(III) с пиколиновой кислотой не нашли химико-аналитического использования [51], несмотря на их высокую прочность (табл. 3) и хорошие фотометрические характеристики ( $\epsilon_1 = 6,5 \cdot 10^2$ ;  $\epsilon_2 = 1,2 \cdot 10^3$ , 470 нм, pH 2—3,4). 1,10-Фенантролин уступает по чувствительности определения титана(III) 2,2-дипиридилу [53], но его комплексы более устойчивы на воздухе [14]. С помощью 1,10-фенантролина можно фотометрически определять титан(III) на фоне титана(IV). Воспроизводимость определения повышается при маскировании титана(IV) щавелевой кислотой с последующей экстракцией фенантролиновых комплексов титана(III) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой [53].

Наибольшей чувствительностью к титану(III), а также высокой устойчивостью на воздухе обладают окрашенные комплексы титана(III) с фталоцианинтетрасульфокислотой ( $\epsilon_1=6,17 \cdot 10^3$ ;  $\epsilon_2=9,70 \cdot 10^3$ , рН 1,4). Окраска растворов комплексов подчиняется закону Бера в интервале  $(7-30) \cdot 10^{-6}$  М титана(III). Предел обнаружения титана(III) в присутствии титана(IV) составляет 0,3 мкг/мл [54].

Хорошим фотометрическим реагентом на титан(III) можно было бы считать эриохром сине-черный, но устойчивость на воздухе его комплексов с титаном(III) не превышает 15 мин. Фотометрические характеристики комплексов:  $\epsilon_1=2,22 \cdot 10^2$ ,  $\epsilon_2=8,12 \cdot 10^3$ ; рН 2—3,2; закон Бера выполняется в интервале концентраций титана(III)  $4 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-4}$  М. Предел обнаружения титана(III) в присутствии до 100-кратных избытков титана(IV) равен 0,6 мкг/мл. Мешающее влияние большого избытка титана(IV) устраняют щавелевой кислотой [14].

Эриохром красный Б образует яркоокрашенные комплексы с титаном(III) ( $\epsilon_1=8,53 \cdot 10^3$ ;  $\epsilon_2=1,10 \cdot 10^4$ , рН 3,5—4,5); оптическая плотность растворов пропорциональна концентрации титана  $7 \cdot 10^{-6}$ — $4,6 \cdot 10^{-5}$  М. Реагент предложен для одновременного определения титана(III) и ванадия(III). Титан(IV) и ванадий(IV) не мешают определению [55]. Использование в качестве реагента галлоцианина позволило определять титан в технологических полупродуктах амперометрическим титрованием [56].

Комплексы титана(III) с антипирином относительно малопрочны, но они интенсивно поглощают свет (360 нм;  $\epsilon=1,34 \cdot 10^4$ ; рН 1). Растворы подчиняются закону Бера при концентрации титана(III) до 10 мкг/мл. Хотя максимумы светопоглощения титан(IV) — антипирин и титан(III) — антипирин практически совпадают, поглощение света первой системой ничтожно в сравнении со второй. Ионы Fe(III), Mo(VI), V(V), Cu(II), которые обычно мешают определению титана, в случае использования антипириновых комплексов титана(III) также находятся в восстановленных формах и не мешают, что значительно повышает избирательность определения. Кроме того, антипирин при комплексообразовании значительно стабилизирует титан(III).

Наряду с рассмотренными методами определения титана(III) в виде комплексов, константы устойчивости которых приведены в табл. 3, в литературе описано значительное количество методов определения титана(III) другими органическими реагентами. Так предложено определять титан(III) ализариномS [64]; в присутствии железа в виде комплекса с сульфосалициловой кислотой [65]; с фенилфлуороном [66]. Авторы [67] предлагают 2,2'-дихиноксалил в качестве нового реагента для спектрофотометрического определения титана(III), который в 6 М HCl образует синий продукт ( $\epsilon_{680}=2,9 \cdot 10^4$ ). Растворы устойчивы в течение 30—80 мин после начала реакции. Метод применим для определения титана в ильменитах и титановых сплавах (восстанавливают предварительно пропуская анализируемого раствора через колонку с Cd-амальгамой). Комплекс хорошо экстрагируется изопропиловым спиртом. Оптическая плотность экстрактов пропорциональна  $1,8 \cdot 10^{-6}$ — $3,8 \cdot 10^{-5}$  М титана(III). Спектрофотометрическое определение титана(III) возможно в виде комплекса с 4-метилдифнетином. Определению мешают ионы Ni, Fe(II), Mg,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  [68]. Для определения титана(III) на фоне титана(IV) предложен ПАР, образующий комплекс с титаном(III) при рН 1—3. Предел обнаружения титана(III) составляет 2,0 мкг/мл [69].

Изучение комплексов титана(III) с рутином в растворе позволило предложить высокочувствительную фотометрическую реакцию для избирательного определения общего содержания титана после предварительного восстановления Ti(IV) амальгамированным цинком [70]. В условиях определения многие из мешающих катионов переходят в соответствующие гидроксиды. Рутин предложено использовать также для фотометрического определения малых количеств Ti(III) на фоне Ti(IV) в продуктах неполного электрохимического восстановления  $\text{TiCl}_4$  [70].

Важнейшие химико-аналитические свойства экстрагирующихся трехкомпонентных комплексов титана (III), а также имеющиеся в литературе данные об их составе приведены в табл. 4. Хромотроповая кислота и антипирин или его производные позволяют значительно более избирательно определять титан (III), чем при использовании комплексов титана (IV) с этими же реагентами [71]. По мнению авторов [71—76], главная цель использования смешанолигандных комплексов титана (III) вместо соответствующих комплексов титана (IV) заключается в повышении селективности определения титана. Зачастую при этом удается повысить чувствительность, хотя не следует забывать, что, как правило, соответствующие комплексы титана (IV) также значительно поглощают свет при длинах волн, оптимальных для комплексов титана (III). Следовательно, титан (IV) мешает при определении титана (III).

Использование системы титан (III) — дибромгалловая кислота — диантипирилзобутилметан позволило разработать довольно чувствительный метод определения титана, отличающийся значительно большей избирательностью, чем при применении аналогичной системы с титаном (IV) [72]. Сказанное справедливо и по отношению к системам титан (III) — пирогаллолсульфокислота — дифенилгуанидин или антипирин, а также титан (III) — тетрабромпирокатехин — антипирин [73, 74].

Комплексообразование титана (III) с роданид-ионами и дифенилгуанидином происходит в сильноокислых растворах с образованием нерастворимых в воде, но хорошо экстрагируемых интенсивно окрашенных соединений [76]. Экстракционное равновесие в случае хлороформа достигается за 1 мин. Оптическая плотность экстрактов на воздухе постоянна в течение 2—3 ч. Экстракционно-фотометрическому определению титана (III) не мешают следующие избытки сопутствующих элементов: щелочные, Pb, Mn ( $5 \cdot 10^4$ ), Al ( $3 \cdot 10^4$ ), щелочноземельные ( $2 \cdot 10^4$ ), Sn ( $1,5 \cdot 10^3$ ), Hg, Si, Cd ( $10^3$ ), PЗЭ ( $3 \cdot 10^3$ ), Ni ( $2 \cdot 10^3$ ), Ag (400). Если определение в виде комплекса титана (IV) мешают Nb(V), Ta(V), Mo(VI), U(VI), W(VI), Fe(III), Cu(II), Cr(III), то в виде комплекса титана (III) — лишь Ta(V) и Co(II), что позволило разработать метод определения титана в алуните [76].

Изучение комплексообразования и экстракции титана (III) с роданид-ионами и 1-(2-аллилфенокси)-3(диэтиламино)пропанолом-2 позволило разработать экстракционно-фотометрический метод определения титана в алунитах. В сильноокислых средах образуются яркоокрашенные комплексы, экстрагирующиеся смесью хлороформа и дихлорэтана. Оптическая плотность экстрактов на воздухе постоянна 2—3 ч [77].

Извлечение титана на 98,5% достигнуто при экстракции дихлорэтаном комплексов титан (III) — роданид — диантипирилметановых или диантипирилпропилметановых, что позволило предложить экстракционно-фотометрический метод его определения в алунитах и сталях [78]. Весьма эффективным органическим реагентом на титан (III) оказался также антипирин, который в присутствии роданид-ионов образует с ним экстрагируемый хлороформом трехкомпонентный комплекс [79].

Авторами [80] разработан высокоизбирательный экстракционно-фотометрический метод определения титана, основанный на образовании смешанолигандных комплексов титана (III) с *o*-дифенолами (пирокатехин, пирогаллол, галловая кислота, тайрон) и анилин. В водной фазе образуются соединения типа ионных ассоциатов, пригодные для определения титана. Проведению анализа предшествует полное восстановление титана (IV) в среде 2 М HCl амальгамированным цинком. Экстракцию титана (III) исследовали в работе [81].

Стабильность растворов соединений титана (III) на воздухе связана с его состоянием в растворе. Как следует из величины стандартного окислительно-восстановительного потенциала (табл. 1), титан (III) в водных растворах относительно нестабилен и может окисляться до титана (IV) как растворенным кислородом, так и молекулами воды (например, при  $\text{pH} \geq 5$  [14]). Мерой такой неустойчивости (склонности к окислению) может быть, по мнению многих авторов, формальный потенциал

Комплекс	Соотноше- ние компо- нентов в комплексе	Кислот- ность под- ной фазы, M	$\lambda$ , нм	$\epsilon$	Экстрагент	Элементы, ионы или соединения, которые не мешают	Литера- тура
Ti — хромотроповая к-та — антипирин (его производные)	1:1:1	0,1—2,5 (HCl)	520—530	(4—5) · 10 <sup>8</sup>	Хлороформ	Fe, Cr, V, Al, Ni, Mo	[71]
Ti — галловая (дибромгалловая, пирогалло- лкарбоновая, дибромпирогаллолкарбоновая) к-ты — производные пиразолона (антипирино- вые основания)	1:2:4	1—2 (HCl)	400	(1,1—1,4) · 10 <sup>4</sup>	Изоамиловый спирт: хлороформ = =1:1	Al, Cd, Co, Ni, Cu, Si(IV), Cr(III), Fe(II), V(IV), Ge, Re, W, Ta	[72]
Ti — пирогаллолсульфокислота — анилин (дифенилгуанидин, антипирин и некоторые его производные)	1:2:(3—4)	0,1—1 (HCl)	360	(1,14—1,22) · 10 <sup>4</sup>	То же	V(IV), Fe, W, Cr	[73]
Ti — тетрабромпирокатахинантипирин (и некоторые производные)	2:1:1	0,5—2 (HCl)	400	1,22 · 10 <sup>4</sup>	Хлороформ: изо- амиловый спирт = =2:1	Ni, Co, Ge, Zn, Hg, Fe(II), Cu(I), V(III), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , аскорбиновая, винная и щавелевая кислоты	[74]
Ti — трибромпирогаллолантипирин (произ- водные)	1:3:3	0,1—2 (HCl)	400	(1,17—1,55) · 10 <sup>4</sup>	Хлороформ: изо- амиловый спирт = =1:1	Fe, V, Nb	[75]
Ti — роданид — дифенилгуанидин	1:3:2	3—6 (HCl); 4,1—6,2	360	7 · 10 <sup>4</sup>	Хлороформ	Щелочные и щелочно-земельные ме- таллы, Pb, Mn, Al, Sn, Si, Hg, Cd, PЗЭ, Ni, Ag; мешают Ta, Co	[76]
Ti — роданид — 1(2-аллилфенокси)-3(диэтил- аминно) — пропанол-2	1:2:1	2,3—9,4 (HCl) 1,2—4,8 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	380	6 · 10 <sup>4</sup>	Хлороформ: ди- хлорэтан = 1:1	Fe; мешают Ta, Co	[77]
Ti — роданид — диантипирилметан (I) (диантипирилпропилметан (II))	1:3:2 1:2:1	4,2—5,4 (HCl); 1,35—6,75 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	400	(4,2—4,8) · 10 <sup>4</sup>	Дихлорэтан	—	[78]
Ti:SCN <sup>-</sup> :I Ti:SCN <sup>-</sup> :II	1:3:2 1:2:1	1,7—3,4 (HCl); 1,0—2,1 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	370 400	5,3 · 10 <sup>4</sup> —	Хлороформ	Мешают Fe, Cd, Nb, Hg(II), V, U, W	[79]
Ti — роданид — антипирин	—	pH 3—4,5 (HCl)	380	(0,74—1,25) · 10 <sup>4</sup>	Хлороформ, бен- зол, изо-пропанол, CCl <sub>4</sub>	Щелочные и щелочно-земельные ме- таллы, PЗЭ, Co, Ni, Cr, Mn, Cd, Zn, Fe, U, W, Mo, Nb, Ta, Al, Zr; мешает V	[80]



системы титан(IV)/титан(III), величина которого определяется концентрациями незакомплексованных ионов титана(IV, III) [14, 82]. Другими словами, стабильность титана(III) зависит от состояния ионов в растворе. Авторы [83] указывали, что прибавление к водным растворам солей титана(IV) маскирующих реагентов понижает формальный окислительно-восстановительный потенциал.

Таблица 5

Формальный окислительно-восстановительный потенциал системы Ti(IV)/Ti(III) в водных растворах некоторых реагентов

Реагент (концентрация, М)	pH или концентрация	E, В	Устойчивость на воздухе	Литература
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,083)	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+0,246	Стабилизатор	[3]
HCOOH (0,520)	То же	+0,247	То же	[3]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,440)	»	+0,286	»	[3]
CH <sub>3</sub> COOH (5,380)	»	+0,356	»	[3]
HF (4,876)	»	-0,124	Дестабилизатор	[3]
NH <sub>4</sub> F (1,860)	»	-0,362	То же	[3]
NH <sub>4</sub> Cl (0,570)	1 М HCl	+0,162	Стабилизатор	[3]
NH <sub>4</sub> F (3,620)	То же	-0,504	Дестабилизатор	[3]
KCl (0,342)	1 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+0,156	Стабилизатор	[3]
NH <sub>4</sub> F (2,420)	То же	-0,542	Дестабилизатор	[3]
Пиколиновая кислота (0,01)	2-3,4	-0,270	Неустойчив	[14]
Эриохром сине-черный (0,01)	2-3,2	+0,080	15 мин	[14]
2,2'-Димирдил (0,01)	3-3,4	+0,147	3 ч	[14]
1,10-Фенантролин (0,17)	1,8-3	+0,275	Несколько суток	[14]

Формальный окислительно-восстановительный потенциал системы титан(IV)/титан(III) составляет +0,246 В в среде 3 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и +0,279 В в среде 10 М HCl [3]. Величины формальных потенциалов в средах 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 М HCl в присутствии некоторых реагентов приведены в табл. 5. По величине скачка формального потенциала относительно стандартного окислительно-восстановительного потенциала системы титан(IV)/титан(III) можно судить о стабилизации титана(III) в данном растворе. Как видно из табл. 5, стабилизаторами для титана(III) в водных растворах могут быть KCl, NH<sub>4</sub>Cl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, а HF или NH<sub>4</sub>F оказывают значительное дестабилизирующее воздействие вследствие преимущественного связывания во фторидные комплексы титана(IV).

Далеко не во всех работах по изучению свойств соединений титана(III) в водных растворах приводятся столь важные для химика-аналитика данные о стабильности исследованного соединения на воздухе. В лучшем случае имеется указание на устойчивость раствора в течение какого-то времени, а зачастую оно вообще носит лишь качественный характер. Поэтому сопоставить реагенты по их стабилизирующему действию на титан(III) далеко не всегда возможно.

Рассмотрим стабилизирующее действие некоторых реагентов, которые не вошли вследствие указанных выше причин в табл. 3. Так, авторы [84, 85] изучили стабилизацию TiCl<sub>3</sub> в различных растворителях. На устойчивость к окислению на воздухе исследовали его растворы в воде, этаноле, метаноле, этиленгликоле, 1,2-пропиленгликоле, диэтиленгликоле, бутилгликоле, глицерине, фосфорной кислоте, в растворе роданида калия. Контролировали pH, цвет и окислительно-восстановительный потенциал, а также изменение этих характеристик с течением времени. В кислой среде (pH ≈ 1) формальный окислительно-восстановительный потенциал пары титан(IV)/титан(III) в зависимости от применяемого растворителя изменяется от -255 до +320 мВ. В щелочной среде потенциал возрастает, особенно в глицерине, и достигает в присутствии Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> +1250 мВ, а в присутствии NaOH +1435 мВ. Растворы треххлористого титана в глицерине не требуют для своего приготовления и хранения никакой специальной посуды или инертной атмосферы. В кислой среде они

полностью восстанавливают ионы Cr(VI) до Cr(III), Mo(VI) до Mo(V), Mn(VII) до Mn(II), W(VI) до W(V), U(VI) до U(IV), V(V) до V(III), As(V) до As(III), Ce(IV) до Ce(III), Fe(III) до Fe(II), Cu(II) до Cu(I); соединения Se, Au, Pt, Ag, Pd и Hg восстанавливаются до металлов (при повышенных температурах). Эти же авторы [84, 85] разработали ряд титриметрических методов с применением раствора  $TiCl_3$  в глицерине. Растворы в глицерине в присутствии  $Na_2CO_3$  можно использовать для титрования Hg(II), находящейся в виде роданидных, иодидных, хлоридных или тиосульфатных комплексов. В щелочной среде в присутствии NaOH методом потенциометрического титрования, кроме соединений ртути, можно определять также соединения кадмия и свинца, восстанавливающихся в этом случае до металла.

Изучению состояния титана(III) в присутствии глицерина посвящена работа [86], в которой спектрофотометрически исследовано влияние глицерина на титан(III) в растворах в зависимости от концентрации, pH и времени. Показано, что с увеличением концентрации глицерина (50—450-кратный избыток) в кислой среде оптическая плотность при 510 нм сначала несколько повышается, но уже при 490-кратном избытке глицерина максимум поглощения при данной длине волны полностью исчезает. В растворах с повышенными значениями pH глицерин замедляет образование  $Ti(OH)_3$ , что также можно объяснить комплексообразованием. С течением времени (несколько дней) в спектре поглощения смеси при 490-кратном избытке глицерина снова начинает появляться максимум при 510 нм, т. е. наблюдается и постепенно усиливается соответствие со спектром несвязанного гидратированного иона  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ .

Авторы обзора [14] приводят данные об устойчивости на воздухе комплексов титана(III) (табл. 5) с пиколиновой кислотой, эриохромом сине-черным, 2,2'-дипиридиллом и 1,10-фенантролином. Исходя из устойчивости к окислению сделан вывод о том, что только соединения с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридиллом пригодны для определения титана(III), в то время как, несмотря на весьма высокую термодинамическую устойчивость их комплексов, пиколиновую кислоту и эриохром сине-черный неудобно использовать в качестве фотометрических реагентов.

При изучении взаимодействия титана(III) с оксиэтилендиаминтриуксусной кислотой ( $H_3AON$ ) [87] установлено, что скорость его окисления кислородом воздуха в присутствии данного реагента с увеличением pH растворов уменьшается и может быть практически равной нулю при pH 1,6—2. При pH 1,85 скорость окисления титана(III) кислородом воздуха не зависит от содержания данного комплексона в растворах  $TiCl_3$ .

Как оказалось, при pH 1 образуется кислый комплексонат состава  $[TiNAON]^+$ , а при pH 1,85 — средний комплексонат  $[TiAON]^0$ . Из экспериментальных данных видно, что образование среднего комплекса наиболее значительно стабилизирует титан(III) в растворе по отношению к кислороду воздуха, в то время как стабилизация его при связывании в форме кислого оксиэтилендиаминтриацетата намного слабее. Но даже образование кислых комплексонатов повышает устойчивость титана(III) к окислению по сравнению с  $TiCl_3$  [87]. Эти же авторы, исследовав взаимодействие титана с этилендиаминтетрауксусной и диэтилентриаминпентауксусной кислотами в присутствии хлорид- или сульфат-ионов, указывают, что введение указанных комплексонов в растворы титана(III) также значительно повышает его устойчивость по отношению к кислороду воздуха.

## ВЫВОДЫ

Многие соединения титана(III) представляют несомненный аналитический интерес с позиций повышения чувствительности и селективности определения титана, а также могут быть использованы для определения титана(III) и (IV) при их совместном присутствии. Соединения титана(III) могут оказаться также полезными при разработке эффективных методов его отделения от сопутствующих элементов.

## Литература

1. Поздеева А. А., Игошкина Г. С., Иванова А. М., Лукманова Р. З., Монаков Ю. Б. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, № 4, с. 746.
2. Николаева Г. В., Ефимов О. Н., Денисов Н. Т., Брикеништейн Х.-М. А. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 11, с. 3009.
3. Горощенко Я. Г. Химия титана. Ч. 2. Киев: Наукова думка, 1972. 287 с.
4. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Ч. 2. М.: Химия, 1976. 482 с.
5. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. М.: Гос. изд-во лит. по черной и цв. металлургии, 1981. 307 с.
6. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. М.: Химия, 1967. 199 с.
7. Файгель Ф., Ангер В. Капельный анализ неорганических веществ. Ч. 2. М.: Мир, 1976. 320 с.
8. Лазарев А. И., Харламов И. П., Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976, с. 183.
9. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
10. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 317 с.
11. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
12. Sillen L. S., Martell A. E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. London: Chem. Soc., 1964. 817 p.
13. Sillen L. S., Martell A. E. Stability Constants supplement. London: Chem. Soc., 1968. 603 p.
14. Новикова Е. И., Церковницкая И. А. В кн.: Проблемы современной аналитической химии. Вып. 1. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976, с. 41.
15. Антипова-Карагаева И. И., Вайнштейн Э. Е., Куценко Ю. И. Ж. неорг. химии, 1981, т. 6, № 10, с. 2329.
16. Картушинская А. И., Стромберг А. Г. Ж. неорг. химии, 1962, т. 7, № 2, с. 291.
17. Стромберг А. Г., Картушинская А. И. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, № 8, с. 1793.
18. Premovic P. I., West P. R. Canad. J. Chem., 1974, v. 52, p. 2919.
19. Cookson D. J., Smith T. D., Pilbrow J. R. Austr. J. Chem., 1975, v. 28, p. 999.
20. Pecsok R. L., Fletcher A. N. Inorg. Chem., 1962, v. 1, p. 155.
21. Набиванец Б. И., Матяшев В. Г., Черная Н. В. Ж. аналит. химии, 1981, т. 36, № 2, с. 280.
22. Paris M. R., Gregoire C. L. Anal. chim. acta, 1968, v. 42, p. 439.
23. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 191 с.
24. Duke F. R., Quinley P. R. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3800.
25. Фельдман Д. П., Бердников В. М., Мацевский Б. П. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, № 12, с. 3148.
26. Gardner H. J. Austr. J. Chem., 1967, v. 20, p. 2357.
27. Mackenzie H. A., Tompkins F. C. Trans. Farad. Soc., 1942, v. 38, p. 465.
28. Кутнер Э. А., Мацевский Б. П., Лепинь Л. К. Ж. физ. химии, 1971, т. 45, № 5, с. 1440.
29. Клыгин А. Е., Глебов В. А., Лекас В. А., Коляда Н. С., Смирнова И. Д., Никольская Н. А., Завражнова Д. М. Ж. неорг. химии, 1971, т. 16, № 8, с. 1590.
30. Карпинская И. М., Андреев С. Н. Ж. неорг. химии, 1968, т. 13, № 1, с. 50.
31. Шувалов В. Ф., Бердников В. М., Федоров В. К. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 1, с. 34.
32. Фельдман Д. П., Бердников В. М., Мацевский Б. П. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, № 12, с. 3152.
33. Набиванец Б. И., Мазуренко Е. А., Черная Н. В., Матяшев В. Г. Ж. неорг. химии, 1978, т. 23, № 4, с. 1119.
34. Moro Garcia R., Sanchez Uria J. E., Arribas Jimeno S. Quim. anal. (pura y apl.), 1976, v. 30, p. 385; РЖХим., 1977, 19Г15.
35. Genge J. A. R., Salmon J. E. J. Chem. Soc., 1959, p. 1459.
36. Tribalat S., Delafosse D. Anal. chim. acta, 1958, v. 19, p. 74.
37. Долгоров А. В., Сериков Ю. А., Зологавин В. А. Ж. аналит. химии, 1977, т. 32, № 12, с. 2376.
38. Blumer M., Kollhoff J. M. Experientia, 1952, v. 8, p. 138.
39. Pecsok R. L., Maverick E. F. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 358.
40. Subbata V. V., Rao C. S., Bhattacharya A. K. J. Sci. Ind. Res., 1959, BC18, p. 127; РЖХим., 1960, 21778.
41. Chaudhuri P., Diebler H. J. Chem. Soc. Dalton Frans., 1977, № 6, p. 596.
42. Набиванец Б. И., Мазуренко Е. А., Матяшев В. Г., Черная Н. В. Ж. неорг. химии, 1979, т. 24, № 3, с. 681.
43. Chakrawarti P. B., Sharma H. N. Sci and Cult., 1974, v. 40, p. 114.
44. Глебов А. Н., Сальников Ю. И. В кн.: Сборник аспирант. работ Казанск. ун-та. Естеств. н. Химия. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1973, с. 141.
45. Van Der Linden W. E., Den Boef G. Anal. chim. acta, 1967, v. 37, p. 179.
46. Pan Kuan, Liang Yu-Lon. J. Chin Chem. Soc., 1974, Ser. II, v. 21, p. 63; РЖХим., 1975, 4В64.
47. Khan M. M., Ahmad N. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, v. 29, p. 2961.
48. Кульба Ф. Я., Миронов В. Е. Ж. неорг. химии, 1959, т. 4, № 4, с. 761.
49. Церковницкая И. А., Новикова Е. И. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1970, т. 13, № 6, с. 749.

50. *Paris M. R., Gregoire C. L.* Anal. chim. acta, 1968, v. 42, p. 439.
51. *Церковницкая И. А., Новикова Е. И.* В кн.: Применение органических реагентов в аналитической химии. Л.: Изд-во Ленинградск. ун-та, 1969, с. 119.
52. *Lapidus M., Tremillon V. J.* Electroanal. Chem., 1967, v. 15, p. 359.
53. *Церковницкая И. А., Новикова Е. И.* Ж. аналит. химии, 1969, т. 24, № 8, с. 1160.
54. *Церковницкая И. А., Перевозчикова В. В.* Ж. аналит. химии, 1971, т. 26, № 5, с. 913.
55. *Церковницкая И. А., Перевозчикова В. В.* Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, № 6, с. 1111.
56. *Церковницкая И. А., Перевозчикова В. В.* Ж. аналит. химии, 1973, т. 28, № 1, с. 81.
57. *Бусев А. И., Соловьева Н. Г.* Ж. аналит. химии, 1971, т. 26, № 4, с. 751.
58. *Van Der Linden W. E., DenBoef G.* Anal. chim. acta, 1967, v. 38, p. 517.
59. *Fujiwara S., Nagashima K., Codell M.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, p. 783.
60. *Опасова Р. Г., Савостина В. М., Лобанов Ф. И.* Ж. аналит. химии, 1977, т. 32, № 5, с. 974.
61. *Лобанов Ф. И., Опасова Р. И., Савостина В. М.* Заводск. лаборатория, 1977, т. 43, № 4, с. 416.
62. *Гамбаров Д. Г., Бабаев А. К.* В кн.: Органические реагенты в аналитической химии. Тез. докл. IV Всес. конф. (ч. 1). Киев, 1976, с. 112.
63. *Sommer L.* Collect. Cech. Chem. Commun., 1957, v. 22, p. 1793.
64. *Ким Хен Рак.* Хвахах на хвахах конон (Ж. хим. и хим. пром-сти), 1958, т. 2, № 5, с. 285, 293; РЖХим, 1959, 53134.
65. *Пешкова В. М., Ким Хен Рак.* Вестн. МГУ. Сер. мат., мех., астрон., физ., химия, 1958, № 2, с. 187.
66. *Sinha O. P., Sharma T. C.* Indian J. Appl. Chem., 1970, v. 33, p. 300; РЖХим., 1971, 23Г93.
67. *Baranowski R., Baranowska I., Gregorowicz Zb.* Mikrochim. acta, 1976, B. 2, S. 151; РЖХим, 1977, 5Г125.
68. *Нопавар Р. Р., Санае Р. Т.,* Curr. Sci. (India). 1976, v. 45, p. 136; РЖХим, 1977, 14Г117.
69. *Церковницкая И. А., Новикова Е. И., Иванова Г. Ю.* Вестн. ЛГУ. Сер. хим., 1972, № 10, с. 127.
70. *Матяшёв В. Г., Черная Н. В., Набиванец Б. И.* В кн.: Тез. докл. Республ. конференции по аналит. химии. Киев: Наукова думка, 1979, с. 38.
71. *Бусев А. И., Соловьева Н. Г.* Ж. аналит. химии, 1970, т. 25, № 7, с. 1324.
72. *Бусев А. И., Соловьева Н. Г.* Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, № 9, с. 1781.
73. *Бусев А. И., Соловьева Н. Г.* Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, № 7, с. 1283.
74. *Бусев А. И., Соловьева Н. Г.* Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, № 6, с. 1100.
75. *Бусев А. И., Соловьева Н. Г.* Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, № 8, с. 1529.
76. *Бусев А. И., Вердизаде Н. А., Ширалиева С. М.* Ж. аналит. химии, 1976, т. 31, № 3, с. 477.
77. *Вердизаде Н. А., Ширалиева С. М.* Азерб. хим. ж., 1975, № 1, с. 126.
78. *Вердизаде Н. А., Ширалиева С. М.* Азерб. хим. ж., 1974, № 4, с. 109.
79. *Вердизаде Н. А., Ширалиева С. М.* Азерб. хим. ж., 1976, № 5, с. 126.
80. *Ализаде Т. Д., Гамидозаде Г. А., Абдулаева Р. Ю.* Ж. аналит. химии, 1976, т. 31, № 6, с. 1154.
81. *Kiss A.* Acta chim. Acad. sci. hung., 1965, v. 44, № 4, p. 357.
82. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
83. *Сырокомский В. С., Силаева Е. В., Авиллов В. Б.* Заводск. лаборатория, 1949, т. 15, № 8, с. 896.
84. *Arribas S., Moro R., Dorico T.* An quim. Real. Soc. esp. fis y quim., 1973, v. 69, p. 643; РЖХим, 1974, 13В3.
85. *Dorico Vivero M. T.* Rev. Fac. cienc. Univ. Oviedo, 1973, v. 14, p. 3; РЖХим, 1974, 6Г76.
86. *Moro G. R., Sanchez U. E., Arribas J. S.* Quim. anal. (руга у apl.), 1976, v. 30, p. 389; РЖХим, 1977, 19Г101.
87. *Яковлева Э. Г., Печурова Н. И., Спицын В. И.* Вестн. МГУ. Сер. хим., 1974, т. 15, № 3, с. 281.

Киевский политехнический институт

Поступила в редакцию  
27.XII.1983

## THE STATE OF TITANIUM(III) IN SOLUTIONS AND ITS CHEMICO-ANALYTICAL PROPERTIES

B. I. NABIVANETS, V. G. MATYASHEV and N. V. CHERNAYA

*Kiev Polytechnic Institute*

A number of titanium(III) compounds are of undoubted analytical interest from the viewpoint of improved sensitivity and selectivity of determining titanium. They can be also used for determination of titanium(III) and titanium(IV) in the presence of each other. Titanium(III) compounds can be used to develop effective methods of separation of titanium from accompanying elements.