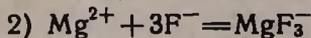
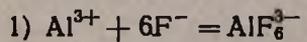


В. М. Тараян

## Потенциометрические реакции осаждения и комплексообразования с платиновым индикаторным электродом\*

Трудность фиксации момента эквивалентности особенно дает о себе знать в методах осаждения и комплексообразования. Физико-химические методы определения конечной точки титрования, в частности потенциометрия, несколько способствуют решению этой задачи, но далеко не полностью ее разрешают. Как известно, возможность использования той или иной химической реакции для потенциометрического определения вещества в большинстве случаев зависит от выбора подходящего индикаторного электрода. Для индицирования конечной точки титрования в реакциях осаждения или комплексообразования могут служить электроды, реагирующие или на определяемые ионы металла, или на осадители и комплексообразователи. Одновременно указанные электроды не должны разрушаться исследуемым раствором и должны мгновенно и концентрационно правильно реагировать на изменение концентрации ионов. С этой точки зрения для прямого титрования, с применением реакции осаждения и комплексообразования, особенно пригодными оказались серебряные и ртутные электроды.

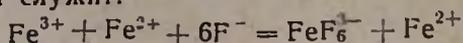
Однако возможность определения других металлов значительно расширяется благодаря применению платинового электрода, если осадитель или комплексообразователь, или определяемый компонент показывает совершенно определенный потенциал окисления—восстановления. Это относится, например, к реакциям осаждения ферроцианидами натрия и калия в присутствии небольших количеств феррициановых ионов. К сожалению, применимость метода ограничена, так как некоторые металлы дают осадки непостоянного состава. Несравненно удачнее оказалось применение Тредвеллом и Бернаскони [1] платинового электрода в потенциометрическом определении алюминия и магния фтор-ионом. В качестве потенциалобразующей пары авторами была избрана  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ -система. Как алюминий, так и магний образуют с фтором комплексные соли:



В присутствии избытка фтористой соли потенциал падает вслед-

\* Экспериментальная часть выполнена совместно с Е. Овсепяи.

ствии образования комплексной фтористой соли железа, т. е. индицирующей реакцией служит:



Непосредственно, без какой-либо индицирующей системы, платиновый электрод к реакциям осаждения был применен Атанасиу для определения бария, свинца и ртути—хроматом [2], церия, лантана и тория—оксалатом [3]. Метод применим к нейтральным растворам, и присутствие кислот, в особенности буферных растворов, вполне устраняет появление скачка потенциала. Последний зависит от внезапного изменения концентрации водородных ионов в эквивалентной точке, т. е., согласно Кольтгофу [4], имеет место „гидролитическая реакция осаждения“.

Платиновый электрод в методе Атанасиу служит индикатором для водородных ионов и может быть заменен любым другим электродом с водородно-ионной функцией.

Настоящим исследованием мы преследовали цель применением платинового индикаторного электрода возможно полнее использовать в потенциометрии многочисленные реакции осаждения и комплексообразования. В качестве потенциалообразующей пары была избрана система  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Как известно, трехвалентное железо образует стабильные комплексы с целым рядом ионов, например фтор-, фосфат- и пирофосфат-ионами, оксалат-ионом и анионами многих органических кислот.

Перечисленные анионы одновременно известны и как осадители и комплексообразователи для ряда других ионов. Это обстоятельство делает возможным применение указанных ионов, с использованием потенциалообразующей системы  $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ , для разработки потенциометрического определения ряда катионов. Для начала были использованы анионы, наиболее часто применяемые в аналитической практике:  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Используя в качестве титрующей жидкости фтористый натрий и щавеловокислый аммоний, нам удалось доказать возможность потенциометрического определения бериллия [5] и кальция [6]. Ниже приводятся результаты потенциометрического определения тория вышеупомянутыми четырьмя анионами.

### Титрование тория

В качестве испытуемого раствора был использован раствор азотнокислого тория, не содержащий совершенно сульфат-иона\*. Титр указанного раствора тория устанавливался весовым методом, после предварительного осаждения его в виде оксалата или гидроокиси. Соли тория [7, 8] гидролизуются примерно с  $\text{pH}=3,5$ , а потому кислотность раствора перед титрованием доводилась до  $\text{pH}=2-2,5$ . С этой целью применялся индикатор тимолблау, имеющий, как известно, 2

\* Присутствие сульфат-иона препятствует полному осаждению тория, образуя довольно стабильный комплекс.

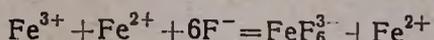
интервала перехода окраски: первый при  $\approx 1,2-2,8$  (розовый—желтый), а второй  $8,0-9,6$  (желтый—синий). Таким образом, испытуемый раствор перед титрованием имел оранжевую окраску (середина первого интервала перехода окраски).

Титрование производилось на холоду, в водных и водно-спиртовых (50 %) растворах. Объем титруемого раствора после прибавления спирта не превышал 60—70 мл.

Для индицирования конечной точки прибавлялась одна капля свежеприготовленного 1 н. раствора  $\text{FeCl}_2$ . Во всех случаях титрование велось в атмосфере  $\text{CO}_2$ , устраняющего влияние кислорода воздуха на титруемую систему и одновременно перемешивающего раствор. Измерения производились с помощью обычной компенсационной установки по Поггендорфу, со стрелочным гальванометром ( $1^\circ = 0,09 \cdot 10^{-6} \text{A}$ ) в качестве нульинструмента и с насыщенным каломельным электродом сравнения. Индикаторным электродом служила пластинка из гладкой платины поверхностью в  $1-1,5 \text{ см}^2$ .

*А. Титрование фтористым натрием.* Титр фтористого натрия устанавливался потенциометрически, согласно методу Тредвелла [1], титрованным раствором хлористого алюминия.

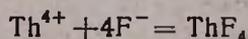
Для успешного течения индицирующей реакции:



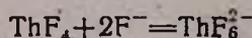
необходимо присутствие спирта и хлористого натрия; поэтому раствор насыщался последним.

Как индицирующая реакция, так и реакция комплексообразования тория со фтором зависят от кислотности раствора; ниже  $\text{pH} \sim 2,1$  индицирующая реакция не имеет места, а выше  $\text{pH} = 3,5$  торий осаждается в виде гидроокиси. Поэтому необходимо было исследовать, как изменяется начальная кислотность раствора тория в процессе титрования. С этой целью сначала были поставлены опыты потенциометрического титрования тория фтористым натрием с применением хингидронного электрода. Полученные результаты приведены в виде кривой на рисунке 1.

Из приведенной кривой видно, что кислотность раствора почти не изменяется вплоть до первой эквивалентной точки, т. е. до полного завершения реакции:



Затем наблюдается резкий изгиб кривой, свидетельствующий о заметном изменении концентрации водородных ионов в титруемом растворе. По достижении второй эквивалентной точки, т. е. после завершения реакции комплексообразования:



нарастание  $\text{pH}$  заметно ослабевает. Из кривой также видно, что во второй точке эквивалентности  $\text{pH}$  выше 3,5. Следовательно, часть

тория осаждается в этих условиях в виде гидроокиси, не перейдя полностью в комплекс. Последующие титрования с ферри-ферро-электродом вполне подтвердили указанное соображение (см. крив. на рис. 2 и табл. 1, опыты № 1—3).

При рассмотрении кривой № 2 явно заметны 2 скачка потенциала: первый—приблизительно соответствующий образованию  $\text{ThF}_4$ , а второй—несколько раньше, чем это соответствует образованию комплекса  $\text{Na}_2\text{ThF}_6$ . Процесс титрования, т. е. установка потенциала до достижения первого скачка потенциала, протекает очень медленно, затем при переходе к реакции

комплексообразования заметно ускоряется. Наблюдаемый затем преждевременный скачок потенциала вызван частичным осаждением тория в виде гидроокиси.

Титрование растворов с более высокой начальной кислотностью привело к иным результатам. Ввиду высокой начальной кислотности первый скачок потенциала вовсе не наблюдается, а второй наступает в эквивалентной точке (см. рис. 3 и табл. 1, опыты 4, 5).

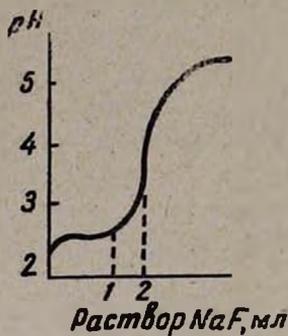


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования тория (хингидронный электрод): 1—первая точка эквивалентности, 2—вторая точка эквивалентности.

Так как повышение pH раствора в процессе титрования находится в прямой зависимости от концентрации титруемого раствора, то добавление необходимого количества кислоты несколько затруднительно, в особенности в случае с разбавленными растворами, где при подкислении очень часто можно наблюдать исчезновение и второго скачка потенциала, так как pH титруемого раствора остается ниже 2,1—2,2.

При титровании разбавленных растворов\* объемом в 40—60 мл (после разбавления наполовину спиртом), содержащих не более 0,05—0,06 г  $\text{ThO}_2$ , удается получить кривую с упомянутыми уже 2 скачками потенциала, из которых второй наблюдается в эквивалентной точке (см. табл. 1, опыты 6—9). При титровании тория в концентрациях менее вышеупомянутой первый скачок не всегда наблюдается. Величина скачка потенциала с разбавлением заметно уменьшается. Для ускорения процесса титрования лучше сразу титровать до второго скачка,

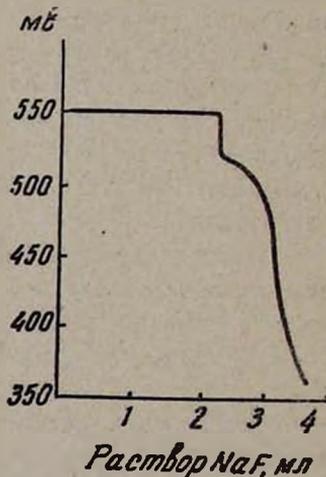


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования тория (ферри-ферро-электрод).

\* Без предварительного подкисления.

Таблица 1

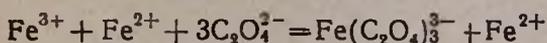
## О п р е д е л е н и е т о р и я N a F

Взято ThO <sub>2</sub> в г	Нормальн. титруем. раствора	Объем титр. раст- вора в мл	Нор- мальн. NaF	Найде- но ThO <sub>2</sub> в г	pH в точке эквива- лент.	% ошибки
0,1326	0,1004	20	0,3469	0,1225	4,04	-7,63
0,0663	0,0335	30	0,3469	0,0595	4,15	-10,25
0,0873	0,0662	20	0,3469	0,0801	4,23	-7,90
0,1326	0,1004	20	0,3469	0,1316	2,58	-0,75
0,0663	0,0335	30	0,3469	0,0664	3,37	+0,15
0,0221	0,0067	50	0,1387	0,0222	2,90	+0,45
0,0221	0,0067	50	0,1387	0,0222	2,95	+0,45
0,01326	0,0067	30	0,0694	0,01329	3,40	+0,23
0,01326	0,0033	60	0,0694	0,01328	—	+0,15

наступающего при потенциале 0,50—0,40 в. Величина эта колеблется в зависимости от pH титруемого раствора.

*Б. Титрование оксалат-ионом.* Применялись 0,02—0,2 н. растворы щавелевой кислоты, щавелевокислого аммония и щавелевокислого натрия (препараты х. ч.). Начальная кислотность—как и в предыдущих титрованиях: pH=2,0—2,5 (индикатор тимолблау). В некоторых опытах кислотность раствора повышалась до pH=1,2—1,5 добавлением нескольких капель 1 н. соляной кислоты.

Предварительными опытами было установлено, что индицирующая реакция:



осуществима в интервале pH от 1 до 4.

Титровались как водные, так и водноспиртовые (50%) растворы, объем которых не превышал 60—70 мл. В процессе титрования потенциал устанавливался мгновенно, а в эквивалентной точке несколько медленнее, и надо было выждать приблизительно 1—2 минуты для получения постоянного значения. В конечной точке скачок потенциала велик и поэтому кривая титрования имеет резкий изгиб в эквивалентной точке (см. рис. 4).

В водных растворах скачок потенциала несколько уменьшается; поэтому почти все титрования производились в водноспиртовом 50%-ном растворе. При применении в качестве титрующей жидкости щавелевой кислоты в начале титрования наблюдается повышение окислительного

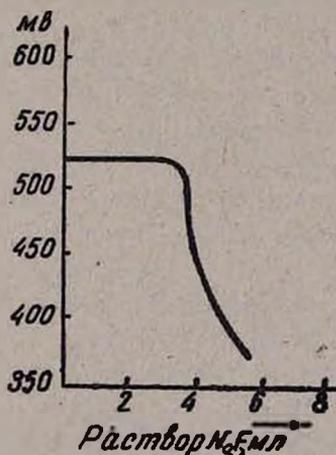
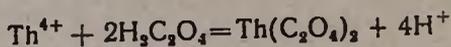


Рис. 3. Кривая потенциометрического титрования тория (ферри-ферро-электрод).

Известия XIII, 5—22

потенциала титруемой системы, что отмечается соответствующим образом на кривой. Это объясняется повышением кислотности раствора согласно реакции:



Для подтверждения указанных соображений были произведены потенциометрические титрования растворов тория оксалат-ионом с

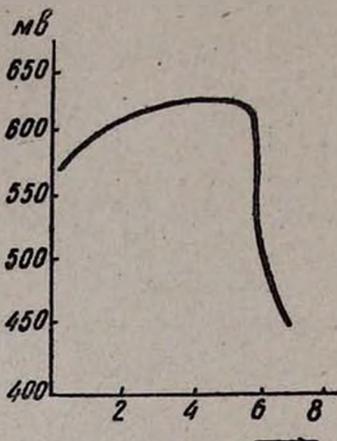


Рис. 4. Кривая потенциометрического титрования тория щавелевой кислотой (ферри-ферро-электрод).

применением хингидронного электрода. Из полученной кривой (см. рис. 5) ясно видно, что кислотность титруемого раствора в начале титрования заметно повышается (с  $\text{pH} = 2,2$  до  $\text{pH} = 1,7$ ).

Объем раствора щавелевой кислоты, мл	pH
0	2,2
2	2,0
4	1,9
6	1,8
8	1,75
10	1,7

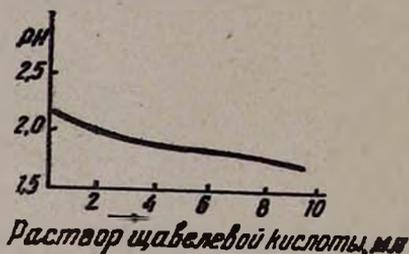


Рис. 5. Кривая потенциометрического титрования тория щавелевой кислотой (хингидронным электродом).

В следующих опытах вместо щавелевой кислоты был применен оксалат аммония. О точности результатов, полученных как с помощью щавелевой кислоты, так и оксалата аммония, можно судить на основании данных, приведенных в таблице 2.

Третья титрующая жидкость, оксалат натрия, оказалась совершенно непригодной: данные, полученные с ее помощью, резко отличались от теоретических. Так же неудачными оказались результаты титрования тория щавелевой кислотой в присутствии чувствительных количеств ионов натрия и калия. Добавление иона аммония также искажает результаты титрования, но ошибка определения в последнем случае не превышала  $+1,5\%$ . Таким образом, потенциометрическое определение тория оксалат-ионом протекает очень быстро, результаты достаточно точны, но метод неприменим в присутствии ионов натрия и калия.

**В. Титрование фосфат- и пирофосфат-ионами.** В качестве титрующей жидкости, содержащей фосфат-ион, был применен трехзамещенный фосфат натрия. Пирофосфат натрия готовился нами согласно Ванينو [9]. Перед установкой титра определенный объем его предварительно, путем гидратации\*, переводился в ортофосфат. В обоих

\* Гидратация осуществлялась продолжительным кипячением раствора  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в присутствии азотной кислоты.

Таблица 2

## Потенциометрическое определение тория оксалат-ионом

Взято $\text{ThO}_2$ в г	Нормальн. титруемого раствора	Объем титруемого раствора	Титрующий реактив	Найдено $\text{ThO}_2$ в г	Ошибки в %	Примечание
0,0674	0,0223	45	0,2 н. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,0671	-0,44	водноспиртов. раств.
0,0606	0,0230	40	.	0,0606	0,00	.
0,0606	0,0230	40	.	0,0606	0,00	.
0,0455	0,0230	30	0,1 н. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,0456	+0,22	.
0,0455	0,0459	15	.	0,0455	0,00	водный раствор
0,0312	0,0230	20	.	0,0312	0,00	водноспиртов. раств.
0,0303	0,0230	20	.	0,03025	-0,17	.
0,0303	0,0459	10	.	0,03025	-0,17	водный раствор
0,01212	0,00459	40	0,02 н. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,01208	-0,33	водноспиртов. раств.
0,00606	0,00184	50	.	0,00607	+0,16	.
0,00364	0,00092	60	.	0,00366	+0,55	.

случаях для установки титра был применен весовой метод (весовая форма  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). Концентрации титрующих растворов—0,2—0,25 н. Предварительными опытами было установлено, что  $\text{PO}_4^{3-}$ -ион взаимодействует с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  в интервале  $\text{pH}=2,5-4,0$ , а пирофосфат-ион образует с  $\text{Fe}^{3+}$  весьма устойчивый комплекс в интервале  $\text{pH}$  от 1 до 4 и выше. Необходимо было также выяснить, как меняется кислотность титруемого раствора в процессе титрования. С этой целью раствор тория титровался фосфатом и пирофосфатом, а изменения концентрации водородных ионов титруемого раствора регистрировались хингидронным электродом. Полученные результаты выражены в виде кривых на рисунках 6 и 7.

Приведенные кривые говорят о том, что в процессе титрования тория фосфатом кислотность раствора понижается заметнее, чем в случае с пирофосфатом. Отсюда следовало, что при больших количествах тория в процессе титрования фосфатом легко можно было достигнуть  $\text{pH}$  осаждения гидроксида тория ( $\text{pH}=3,5$ ) и получить низкие результаты. Иначе говоря, при замене

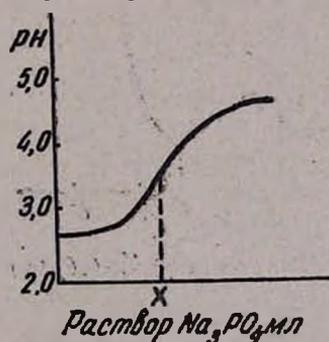


Рис. 6. Кривая потенциометрического титрования тория  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  (хингидронный электрод);  $x$  — точка эквивалентности.

Таблица 3

Потенциометрическое определение тория  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 

Взято $\text{ThO}_2$ в г	Нормальность титруем. раствора	Нормальн. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Найдено $\text{ThO}_2$ в г	Отклонение в %	Объем титруем. раствора
0,1326	0,0335	0,2263	0,1328	+0,15	60,0
0,0997	0,0335	0,2263	0,0999	+0,20	65,0
0,0497	0,0335	0,2263	0,0499	+0,40	33,0
0,0442	0,0335	0,0905	0,0443	+0,23	20,0
0,01326	0,0067	0,0453	0,01331	+0,58	30,0
0,01326	0,00335	0,0453	0,01332	+0,45	60,0
0,00884	0,00335	0,0453	0,0089	+0,67	40,0

хингидронного электрода ферри-ферро-электродом следовало ожидать преждевременного скачка потенциала. Это подтвердилось на опыте. Результаты титрования тория фосфат-ионом в присутствии  $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -электрода оказались приемлемы только для разбавленных растворов. С другой стороны, невозможно было применять предварительное подкисление титруемого раствора, так как индицирующая реакция ниже  $\text{pH}=2,5$  почти не имела места. Указанное обстоятельство, а также и медленная установка потенциала эквивалентной точки при титровании тория фосфат-ионом, вынудили нас отказаться от этого метода титрования.

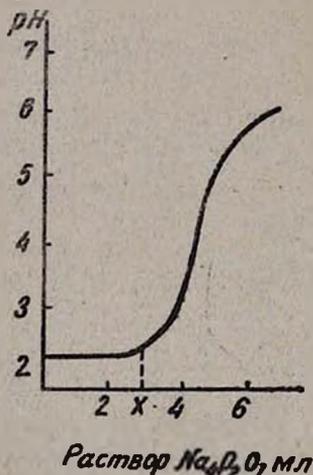


Рис. 7. Кривая потенциометрического титрования тория (хингидронный электрод),  $x$  — точка эквивалентности.

При рассмотрении второй кривой (рис. 7) ясно видно, что кислотность титруемого раствора тория не изменяется от прибавления пирофосфата натрия вплоть до самой эквивалентной точки. По достижении последней  $\text{pH}$  испытуемого раствора заметно возрастает с каждой новой порцией добавляемого пирофосфата. Отсюда следовало, что более высокая начальная кислотность раствора, т. е.  $\text{pH} 1,2-2,2$  (в связи с несравненно большей устойчивостью пирофосфатного комплекса железа), позволит закончить титрование при кислотности со значениями  $\text{pH}$  ниже 3,5. Для проверки приведенных соображений были произведены титрования тория раствором пирофосфата натрия платиновым индикаторным электродом. Титруемый раствор содержал 50% спирта и для индицирования конечной точки к нему до-

бавлялась 1 капля 1 н. раствора хлористого железа. Потенциал в процессе титрования устанавливался довольно быстро. Скачок потенциала был велик и наступал в эквивалентной точке, согласно уравнению:

$\text{Th}^{4+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = \text{ThP}_2\text{O}_7$ . О точности полученных результатов можно судить на основании данных таблицы 3.

Кривая титрования тория пирофосфат-ионом приведена на рисунке 8.

Раствор пирофосфата, согласно литературным данным, с течением времени гидратируется. Это обстоятельство должно привести к повышению титра пирофосфата, так как образующийся ортофосфат связывает уже шесть эквивалентов тория вместо прежних четырех. Однако при проверке нами титра пирофосфата с помощью стандартного раствора нитрата тория изменения в титре по истечении трех месяцев обнаружены не были. Таким образом, примененный нами впервые в качестве титрующей жидкости пирофосфат натрия оказался вполне пригодным.

### Выводы

К потенциометрическому определению тория применена потенциалобразующая система  $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ . В качестве титрующей жидкости испробованы растворы фторида, оксалата и пирофосфата. Торий титруется всеми упомянутыми анионами с образованием соответствующих труднорастворимых осадков:

- 1)  $\text{Th}^{4+} + 4\text{F}^- = \text{ThF}_4$
- 2)  $\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 4\text{H}^+$
- 3)  $\text{Th}^{4+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = \text{ThP}_2\text{O}_7$

При этом оказалось, что осадок фторида тория, реагируя с избытком фторида:  $\text{ThF}_4 + 2\text{F}^- = \text{ThF}_6^{2-}$ , образует комплексное соединение, что и отмечается на кривой титрования.

При титровании тория оксалатом и пирофосфатом скачок потенциала в эквивалентной точке особенно велик и потенциал в процессе титрования устанавливается быстро. Потенциометрическому титрованию тория оксалат-ионом мешает присутствие ионов калия и натрия.

Ереванский государственный университет  
Кафедра аналитической химии

Поступило 20 IX 1960

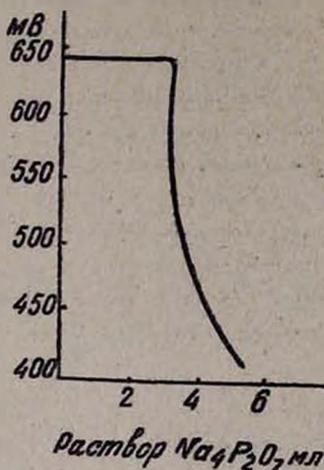


Рис. 8. Кривая потенциометрического титрования тория  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (ферри-ферро-электрод).

## Վ. Մ. Թառալան

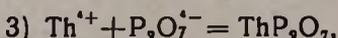
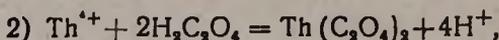
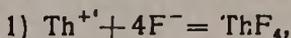
ՆՍՏԵՑՄԱՆ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻՈՍԵՏՐԻԿ  
ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ ՊԼԱՏԻՆԵ ԻՆԴԻԿԱՏՈՐԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈՂՈՎ

## Ա մ փ ո փ ո լ մ

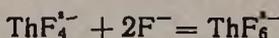
Աշխատանքը նպատակ ունի ընդլայնել նստեցման և կոմպլեքսազոյացման ռեակցիաների կիրառությունը քանակական անալիզում:

Էկվիվալենտ կետը գտնելու համար կիրառվում է  $Pt/Fe^{++}$ ,  $Fe^{++}$  պոտենցիալ գոյացնող սխեման: Հետազոտության առարկան է թորիումի պոտենցիոմետրիկ որոշումը: Որպես տիտրող հեղուկներ փորձված են ֆտորիդի, օքսալատի, պիրոֆոսֆատի և ֆոսֆատի լուծույթները:

Թորիումի աղերի հիդրոլիզից խուսափելու նպատակով տիտրման պրոցեսը ռևուլմասիված է նաև խինհիդրոնալին էլեկտրոդով: Ստացված արդյունքները թույլ տվին ընտրել թթվության օպտիմալ պայմաններ: Թորիումը հիշված բոլոր անիոններով տիտրվում է առաջացնելով հետևյալ զըծվարալուծ նստվածքները՝



ըստ որում թորիումի ֆտորիդի նստվածքը ֆտորիդի ավելցուկի հետ առաջացնում է նաև կոմպլեքսալին միացություն՝



Դրա հետ կապված տիտրման հիշված ղեպքում ղիտված է պոտենցիալի 2 թռիչք:

Թորիումը պիրոֆոսֆատով և օքսալատով տիտրելիս էկվիվալենտ կետում պոտենցիալի թռիչքն առանձնապես մեծ է: Տիտրման ընթացքում պոտենցիալն արագ է կայունանում: Օքսալատ-իոնով թորիումի պոտենցիոմետրիկ տիտրմանը խանգարում են կալցիում և նատրիում իոնները:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. D. Treadwell, B. Bernasconi, *Helv. Chim. Acta* **13**, 500 (1930).
2. J. A. Atanasiu, *J. chim. phys.* **23**, 501 (1926); *C. r.* **182**, 519 (1926).
3. J. A. Atanasiu, *Ztschr. f. anal. Chemie* **112**, 15, 19 (1938); **113**, 276 (1938).
4. И. М. Кольтгоф, Объемный анализ 1. НТХИ, Ленинград, 1930, 68;  
И. М. Кольтгоф, Н. Фурман, Потенциометрическое титрование. ОНТИ, Ленинград, 1935, 163.
5. В. М. Тараян, *Зав. лаб.* **8**, 543 (1946).
6. В. М. Тараян, *Зав. лаб.* **5**, 554 (1947).
7. Бриттон, Водородные ионы. ОНТИ, Ленинград, 1936, 314.
8. Э. А. Остроумов, *Зав. лаб.* **4**, 404 (1947).
9. Vanino, *Handbuch der präparativen Chemie*, S. 345, Stuttgart, 1925.