

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

QUIMICA ANALITICA DEL TALIO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A

JORGE

RIVAS

MONTES

303
1 9 7 5





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESU

ABO _____

FECHA 1975

PROC pt 289



000

A la memoria de mi Papá

Víctor

Con agradecimiento y cariño a mi Mamá

Francisca

A mis hermanos por el apoyo que me brindaron

A mis amigos

2 de octubre, 1968

.....y sin embargo no callaron.....

10 de junio, 1971

Jurado asignado originalmente según el tema:

PRESIDENTE: Prof. Alicia Benítez de Altamirano

V O C A L : Prof. Alberto Obregón Pérez

SECRETARIA: Prof. Elvia Martínez Izaguirre

PRIMER SUPLENTE: Prof. Emilio Barragán Hernández

SEGUNDO SUPLENTE: Prof. Irma Aguilera Ortiz

Sitio donde se desarrolló el tema:

Biblioteca de la Facultad de Química y Benjamín Franklin

Sustentante: Jorge Rivas Montes

Asesor del Tema: Ing. Alberto Obregón Pérez

C O N T E N I D O

- I.- INTRODUCCION
- II.- GENERALIDADES
- III.- QUIMICA ANALITICA DEL TALLO
- IV.- CONCLUSIONES
- V.- LISTA DE REFERENCIAS
- VI.- BIBLIOGRAFIA

C A P I T U L O I

INTRODUCCION

Ningún elemento presenta propiedades tan singulares y variadas como el talio, ya que tiene notables analogías con diferentes metales.

Fue objeto durante mucho tiempo de interés puramente científico y solo de un cuarto de siglo a esta época, se han reconocido sus posibilidades en la producción de compuestos y aplicación de los mismos en diferentes campos.

El talio metálico, tiene escasa aplicación en la industria, sin embargo, algunos de sus compuestos han sido aplicados en el campo científico e industrial. Así, pocos de ellos han tenido uso menor en bioquímica y medicina, otros más, en la industria textil; en la fabricación de gemas artificiales y cristales ópticos, así como en la detección y emisión de la radiación infrarroja. Algunas de sus sales se han empleado en la manufactura de componentes electrónicos como fotoceldas y tubos fotomultiplicadores. En metalurgia, se han logrado obtener aleaciones con diferentes metales, los cuales adquieren propiedades únicas; también algunos compuestos de talio se han usado en pigmentos, lámparas incandescentes, así como en química orgánica.

Así pues, como los usos del talio y sus compuestos se han incrementado en las últimas décadas, se hace necesario tener a mano una revisión bibliográfica de los métodos de análisis químico de que se disponen hasta el momento para determinar el elemento en diferentes tipos de compuestos que abarquen composiciones desde trazas hasta un alto contenido de talio.

Es propósito de ésta tesis describir los métodos de análisis químico más adecuados, así como enumerar sus ventajas e inconvenientes. Se desea, que esta información pueda servir de guía en la elaboración de trabajos e investigaciones más completas.

C A P I T U L O II

GENERALIDADES

Historia

Se atribuye el descubrimiento del talio a dos investigadores, el alemán W. Crooks y el francés A. Lamuy; el primero en 1861 y el segundo en 1862. Ambos emplearon los lodos residuales de las cámaras de plomo que se producen en la fabricación de ácido sulfúrico; analizando dichos residuos con un espectroscopio, se percataron de que en el espectro aparecía una banda verde muy luminosa que no correspondía a ninguno de los elementos hasta entonces conocidos, motivo por el cual llegaron a la conclusión -- de que se trataba de un nuevo elemento y por el color característico de la banda le asignaron el nombre de talio, palabra empleada para designar el vivo color de la naturaleza en primavera.

Se ha estimado que la abundancia del talio en la litósfera es de $3 \times 10^{-4}\%$ o 3 g/ton. Empero, estudios más recientes, estiman que la abundancia es de 1 g/ton.

Es importante hacer notar que su abundancia es mayor que la de algunos metales comunes como el mercurio, antimonio, bismuto, cadmio y plata; pero por su amplia distribución no es posible recuperarlo, ya que se encuentra muy diseminado pero en cantidades muy pequeñas.

Por muchos años, el talio fue estudiado en el laboratorio como algo sin trascendencia. Aunque después fue empleado en medicina y bioquímica, su uso se vio limitado por el alto grado de toxicidad que presentan sus sales. No obstante ello, nuevos y diferentes usos de sus compuestos han sido desarrollados y aplicados no sólo en la investigación, sino también comercialmente.

Fuentes del talio

Dos son las fuentes principales para obtener talio:

- a) Fuentes naturales directas, que incluyen depósitos minerales de talio, diferentes tipos de rocas, agua mineral y algunas salmueras.
- b) Fuentes naturales indirectas, que incluyen residuos -- industriales derivados de procesos metalúrgicos y químicos.

Fuentes naturales directas.- Nunca se ha encontrado talio libre en la naturaleza, sino asociado con diferentes elementos y compuestos, rocas y minerales. De éstos, los principales que han sido reportados hasta el momento son listados en la tabla No. 1. Todos ellos tienen un porcentaje relativamente alto de talio; pero son de escasa importancia comercial.

Tabla No. 1

MINERALES QUE CONTIENEN TALIO

Mineral	Formula aproximada	Contenido	Lugar
Crookesita	$(\text{CuTlAg})_2\text{Se}$	16-19 %	Suecia
Lorandita	TlAsS_2	56-60 %	Macedonia
Hutchinsonita	$(\text{TlAgCu})_2\text{S}(\text{As}_2\text{S}_3)_2\text{PbS}$	18-25 %	Suiza
Urbandita	$\text{TlAs}_2\text{SSb}_2$	29-30 %	Macedonia

Pequeñas cantidades de talio han sido detectadas en diferentes tipos de rocas, algunas de ellas son de aluminosilicato, alcalinas y carbonatadas; de silicato, basalto, granito, feldspatos alcalinos; micas y algunos meteoritos y rocas lunares.

Según Noddack, en veinte minerales diferentes encontró -- más de 1 Kg de talio por tonelada y en otros 300, más de 1 g/ton.

Dependiendo de su estado de oxidación, el talio puede encontrarse asociado con cesio, potasio, rubidio, cadmio, galio, - indio, selenio, teluro, cinc y plomo. Muy pequeñas cantidades de talio han sido encontradas en agua de mar y algunos rios. Por último, algunos investigadores informan haber encontrado talio en exhalaciones y cenizas volcánicas.

Fuentes naturales indirectas.- La recuperación de talio - como subproducto de los residuos industriales de plantas metalúrgicas y químicas, es la mayor y probablemente la mejor fuente para su obtención.

En todos los residuos (lodos, polvo y licores procedentes del sulfato de cinc), la cantidad de talio es pequeña; pero como éstos se producen continuamente, dicha cantidad aumenta y se tiene la suficiente materia que es concentrada para recuperar el talio de ella.

Producción del talio.- Pocos son los países productores de talio, entre ellos se encuentran: Francia, Bélgica, Alemania del Este, Rusia y Estados Unidos. El dato preciso de la cantidad de talio que ellos producen no se tiene a la mano, sin embargo, se estima que es poco.

Como no hay minerales comerciales de talio, la posibilidad de considerar la obtención de éste a partir de aquellos como fuente principal es remota, motivo por el cual, la fuente principal y comercial se encuentra en los procesos metalúrgicos y químicos diseñados para obtener otros productos. De ellos quizás el más importante sea el de la tostación de las piritas, ya que el contenido de talio puede llegar hasta un 9%. El hecho de que los compuestos de talio sean fácilmente volatilizados a altas temperaturas favorece que éstos se depositen en el polvo y hollín de los conductos de los hornos. El contenido de talio en ellos se aumenta mediante procesos sucesivos de concentración. Estos procesos se inician usualmente con la lixiviación de los compuestos solubles de talio y de ésta forma se separan los compuestos insolubles; si el talio se encuentra combinado como óxido y otros compuestos solubles, se hace una dilución directa con agua a 100°C .

Si es necesario un pre-tratamiento de los concentrados, se recurre a la oxidación por medio de la tostación, sulfatación o tratamiento alcalino. El talio es entonces precipitado de estas soluciones y el metal puede ser obtenido a partir de éstas por varios métodos: electrólisis de la solución de sulfato, carbonato o perclorato; por desplazamiento con zinc o aluminio, o por reducción del oxalato de talio (I).

Propiedades del talio y sus compuestos.- Las propiedades físicas y químicas del talio y sus compuestos han sido estudiadas ampliamente por muchos investigadores.

Propiedades físicas.- El talio es un metal blanco-azulado parecido al plomo; sumamente blando y maleable, pero de escasa ductilidad. Se presenta en dos estados alotrópicos cuya temperatura de transición es de 300° ; por debajo de ésta temperatura es hexagonal o talio alfa, y por encima de ella, es cúbica centrada en las caras o talio beta; el talio alfa es el más estable. Cuando es doblado emite un sonido similar al del estraño. El talio es algo más impermeable a los rayos "X" que el plomo. En la tabla No. 2 se han resumido algunas de las propiedades físicas más importantes del talio.

Tabla No. 2

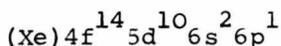
PROPIEDADES FISICAS DEL TALLO

Número atómico	81
Masa atómica	204.37
Densidad (g/cc), 20 °C	11.85
Volumen atómico (cc/átomo-g)	17.24
Punto de fusión, °C	303.50
Calor específico, cal/g°C, 20°	0.031
Calor de fusión, cal/g°C	5.04
Calor latente de vaporización	190.0
Resistividad eléctrica, cm, 0°C	18.0
Presión de vapor, torr, 825 °C	81.0
983 °C	10.0
Forma cristalina: abajo de 230°C	talio alfa
arriba de 230°C	talio beta
Tenacidad	1.1 a 1.2
Línea espectral verde	5350.6 Å

Propiedades químicas.- En la tabla periódica de los elementos corresponde al talio el número atómico de 81 y está comprendido entre el mercurio (80) y el plomo (82). Figura en la familia III-B, con sus homólogos galio e indio. Hállase con el plomo y bismuto en el umbral de los elementos radiactivos.

El talio en su comportamiento físico y químico presenta mucha semejanza con el plomo, sin embargo, se encuentra más estrechamente relacionado con los metales alcalinos y la tercera familia en propiedades químicas, así por ejemplo, el talio presenta concordancia con el potasio por el isomorfismo de los compuestos de ambos metales; por la solubilidad en agua del hidróxido y carbonato de talio (I) en reacción fuertemente alcalina. El talio metálico se disuelve rápidamente en ácido nítrico y sulfúrico diluido, más lentamente en clorhídrico. Calentado fuertemente arde con llama de color verde brillante, en cuyo espectro - - existe una sola banda.

El talio presenta la siguiente configuración electrónica:

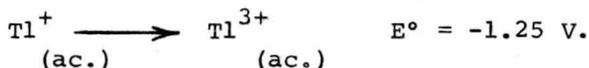


Como los otros elementos de la familia III-B, el talio muestra valencia 3+ en muchos compuestos, sin embargo, la valencia más estable es 1+, esto es debido a que presenta el fenómeno llamado "efecto del par inerte".

Las sales de Tl (III) son reducidas rápidamente por agentes reductores comunes a Tl (I); las relaciones son evidentes ob-
servando sus potenciales tipo:



Los iones de Tl (I) pueden ser oxidados a Tl (III) en solución por agentes oxidantes cuyo potencial de oxidación sea mayor a -1.25 V. de la reacción.



Los estudios sobre velocidad y mecanismo de reacción conducen a la conclusión de que la oxidación involucra la transferencia de dos electrones. La magnitud de este potencial hace al Tl (III) un buen agente oxidante.

La oxidación del talio en el aire origina el óxido de talio(I) de color amarillo; pero bajo la acción de oxidantes más fuertes, se produce óxido de talio(III) de color café oscuro y violeta. El talio se combina directamente con los halógenos formando los haluros correspondientes, pero en el caso del flúor, la reacción es muy violenta produciéndose temperaturas altas. En el estado monovalente, el talio se asemeja a la plata y mercurio, puesto que forma bromuro y cloruro de talio (I) respectivamente; por la insolubilidad del talio (I), éste es colocado al lado del plomo.

El Tl (I) es precipitado con ácido sulfhídrico al sulfuro correspondiente, siendo este ligeramente soluble en agua y soluciones alcalinas; pero es disuelto en ácido sulfúrico diluido. - El sulfato de talio (I) es rápidamente reducido a metal por acción del cinc y es más estable que los metales alcalinos ya que no reacciona con el agua excenta de aire.

Los compuestos trivalentes del talio, son más análogos -- a los de la familia del aluminio. Cuando una base actúa sobre Tl (III), se forma un precipitado café de óxido de talio (III), se ha demostrado que el hidróxido de talio (III) no existe. Los haluros de talio son preparados a partir de los haluros de talio (I) por acción directa del halógeno libre. Sin embargo, los haluros de talio (III) son térmicamente inestables, descomponiéndose al haluro de talio I y el halógeno correspondiente.

Existe una notable coincidencia de propiedades entre las-

sales de talio (I) y las sales del difenilyodonio $(C_6H_5)_2IX$, -- coincidencia que llega hasta el punto de haber atribuido al grupo $(C_6H_5)_2I^-$ la denominación de talio sintético, incluso la propiedad de dar el color verde a la llama que es común en las sales de talio.

El talio forma compuestos organometálicos de fórmula general: R_3Tl , R_2TlX y $RTlX_2$, donde R representa un grupo alquilo o arilo y X a un halógeno. Los compuestos de R_2TlX son iónicos estables; los iones R_2TlI^- son lineales y capaces de aceptar un ligando adicional para formar especies tales como (Me_2Tl-py) .

El catión $(C_6F_5)Tl^+$ reacciona con el dipiridilo para formar un compuesto con número de coordinación aparente de cinco, -- los trialkil por su parte son totalmente reactivos.

El ciclopentadienil, TlC_5H_5 , es un monómero en fase vapor; pero en estado sólido es un polímero. El talio metálico se disuelve en alcoholes formando alcóxidos tetraméricos cuya fórmula general es $Tl_4(OR)_4$. Los halogenuros de talio forman una serie de compuestos de coordinación que incluyen ácido tetraclorotálico, $HTlCl_4$; tetraclorotalato (III) de talio (I), $Tl(TlCl_4)$, y -- otros más.

En mezclas de vapor de talio y gases nobles, se ha observado que en la proximidad de las bandas más fuertes del espectro de talio (5350.6 y 3776 Å) aparecen bandas pertenecientes -- quizás a una molécula de talio-gas noble. La distancia de las -- dos bandas depende la naturaleza del gas noble: así, se tiene -- para el helio 540 y 170 cm^{-1} , para el neón 195-50 cm^{-1} y para el argón 145 cm^{-1} .

Efectos fisiológicos del talio

El talio es un veneno mucho más activo que el plomo y mercurio, los accidentes industriales son bastante raros; pero han ocurrido casos de envenenamiento accidentales desde la aparición en el mercado de raticidas a base de talio.

El cuadro de la enfermedad es muy uniforme en los casos graves. Después de un período latente de unos días (1 a 3), se observa una inflamación muy dolorosa de los nervios de las piernas; las articulaciones y los muslos que pueden durar a menudo -- una semana; hipersensibilidad de la piel, dolores generales de los músculos y nervios; pesadez en los miembros; sensación de picazón en la piel de los dedos y la cara. La mucosa del estómago-

reacciona con dolor y en la orina se encuentra albúmina. El agotamiento y la pérdida del apetito complementan los síntomas. En el curso de la tercera semana empieza la caída característica -- del cabello.

Se admite que la dosis mortal para el hombre administrada (por persona), es de 1.0 g de talio. La muerte se produce por parálisis progresiva del cerebro.

Los envenenamientos por el talio son de difícil tratamiento, especialmente si ha progresado antes de darse cuenta de su existencia. En el caso de que pueda intervenir en seguida se provocarán vómitos inmediatamente. La intoxicación por la vía -- cutánea o subcutánea no difiere sensiblemente de la producida -- por vía digestiva. En ella la depilación es intensa en la región afectada por el envenenamiento.

Los ensayos para la utilización del talio en terapéutica datan de 1880 y se debe principalmente a los médicos franceses. -- Se ha empleado contra sífilis, tuberculosis y determinadas afecciones de la piel. Actualmente ya no se utiliza en medicina ni -- cosmetología, debido a los accidentes ocurridos, puesto que el -- margen entre dosis terapéutica y dosis tóxica es muy pequeña.

Usos del talio y sus compuestos

El talio, sea este metálico o alguno de sus compuestos, tiene -- usos limitados por su alto costo, escasez y alto grado de toxicidad. Ya se mencionó que su producción anual es poca y la distribución es aproximadamente el 40% es consumido en aleaciones, una cantidad equivalente es empleada para producir sus compuestos -- que son usados en electrónica, comunicaciones, cristales activos, lámparas incandescentes, etc., un 10% fue destinado para formar -- ingredientes principales en rodenticidas y pesticidas, sin embargo, esto se ha suspendido. La química orgánica consume alrededor del 5% y el otro 5% es usado en la investigación.

Su uso médico es mucho menor; ya que el margen de seguridad entre la dosis terapéutica y de toxicidad es muy limitada. -- Como se indicó en la introducción, el talio ha tenido algunas -- aplicaciones que por las características tan peculiares del metal y sus compuestos, se ven limitadas. Por ejemplo, en medicina fue usado el acetato de talio en el tratamiento de la disentería, cierto tipo de tuberculosis y algunas afecciones cutáneas como -- la tiña. El carbonato de talio, como agente fungicida y algunas -- sales como depilatorias.

El talio se ha empleado en lugar del plomo en la industria del vidrio para impartirle diferentes tonalidades, así como para aumentar la densidad y el índice de refracción, lo que se aprovecha en la fabricación de gemas artificiales. Los instrumentos ópticos emplean para la detección y emisión de la radiación-infrarroja, lentes de cristales mixtos de talio-yoduro de talio, éstos lentes tienen el poder de transmisión de alrededor de un 5% en un rango de 10 a 14 μ . En las celdas fotoeléctricas, se han sustituido las de selenio por las de oxisulfuro de talio (I) por ser más fotosensibles a grandes longitudes de onda y baja intensidad, también este tipo de celdas se han empleado en comunicaciones.

En metalurgia, el talio mejora muchos metales y aleaciones desde el punto de vista de sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, en aleaciones binarias con el plomo, la aleación obtenida tiene un punto de fusión más elevado que el de los metales individuales. Este tipo de aleación aumenta su resistividad a la corrosión atmosférica ordinaria; por eso es que se aprovecha para recubrir los ánodos del electrodepósito del cobre. Algunas aleaciones ternarias de talio-estaño-plomo son resistentes a la corrosión producida por mezclas sulfonítricas y clorhídricas. Las aleaciones binarias con plata han tenido diferentes usos, desde artículos resistentes a los ácidos, hasta su empleo en aleaciones antifricción para cojinetes.

Las aleaciones del talio con mercurio forman una amalgama cuyo punto de fusión es de -60 grados, esta propiedad se ha aplicado en termómetros para determinar temperaturas bajas. Algunas aleaciones de cobre se emplean en la producción de cojinetes. En la tabla 3, se lista la composición y temperatura eutéctica de algunas aleaciones binarias, ternarias y cuaternarias de talio.

Se han logrado producir algunos pigmentos a base de talio, sin embargo, el alto costo y toxicidad, hacen que su producción sea limitada. Una de sus más recientes aplicaciones ha sido en la rama de química orgánica, pues algunos compuestos de talio se han usado en oxidaciones catalíticas de aminas aromáticas, ácidos grasos no saturados y olefinas.

Tabla No. 3

ALGUNAS DE LAS ALEACIONES DE TALIO

Aleación	% de talio	Temperatura eutéctica
Cd-Tl	83.0	203 °C
Sn-Tl	43.5	170 °C
Bi-Tl	23.5	198 °C
Hg-Tl	40.5	0.6 °C
Sn-Cd-Tl	39.0	129 °C
Bi-Pb-Tl	11.5	91 °C
Pb-Sn-Bi-Tl	11.5	93 °C
Pb-Cd-Bi-Tl	8.9	81 °C
Bi-Cd-Sn-Tl	9.2	95 °C

C A P I T U L O I I I

ANALISIS CUALITATIVO DE TALIO

El talio y sus compuestos son muy tóxicos, por lo cual - debe de tenerse en mente este hecho cuando se maneje talio y/o alguno de sus compuestos, porque ellos son fácilmente absorbi-- dos por contacto directo con la piel, por ingestión, inhalación de sus vapores, polvo o gases. Se debe tener especial cuidado - con sales de talio hidrosolubles que pueden ser absorbidas por- la piel, pues la humedad de ésta lo puede propiciar sin que se- percate de ello la persona que lo está trabajando, es por eso - que debe protegerse obligatoriamente a la persona y no hacerlo- imprudentemente, así como tener las condiciones adecuadas en el laboratorio.

Los resultados en el análisis de talio, sea este cualita- tivo o cuantitativo, dependerán de su estado de oxidación y de- la muestra en que se encuentre. Así por ejemplo, si la cantidad de talio presente en una muestra es pequeña, probablemente esca- pe a la detección, por lo cual se deberá de seleccionar la técn^{ica} o método más adecuado.

Preparación de la muestra

El muestreo no presenta problemas especiales, a excep--- ción de los casos en los cuales el talio se presenta en peque-- ñas cantidades o trazas. En términos generales todos los mate-- riales o sustancias orgánicas e inorgánicas que contienen talio, se pueden descomponer y disolver en ácidos clorhídrico, sulfúri- co, nítrico, perclórico o fluorhídrico; en algunos casos, espe- cialmente cuando se trata de materia orgánica, suelen emplearse mezclas como el agua regia, bromo-agua regia, ácido nítrico- -- agua de bromo o bien ácido bromhídrico-agua oxigenada. En otros casos se recurre a la disgregación aunque no se recomienda mu-- cho porque puede haber pérdidas considerables de talio.

El procedimiento que se sigue para disolver la muestra - es sencillo y no presenta grandes problemas pero, se debe tener presente que la muestra sea cual fuere (minerales, rocas, ganga, vidrio, aleaciones, etc.) debe de encontrarse finamente dividi- do antes de iniciar el ataque. Los minerales y rocas puede ser- descompuestos y disueltos tratándolos con ácidos minerales, los más usados generalmente son el ácido fluorhídrico y sulfúrico o perclórico. Los minerales sulfurados pueden ser disueltos por -

ácidos oxidantes tales como el agua regia o bromo-agua regia.

Procedimientos generales para disolver minerales.

Se coloca 1 g. de mineral en polvo en un matraz erlenmeyer de 250 ml., a continuación adicionar 2 g. de sulfato de potasio y 10 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Calentar a fuego directo hasta completa disolución de la muestra, enfriar y adicionar 100 ml. de agua, calentar y enfriar nuevamente. Filtrar y neutralizar con carbonato de sodio o amonio y adicionar 2 g. en exceso, diluir a 200 ml. con agua destilada.

Otro procedimiento que es recomendable para minerales como piritita o blenda es el siguiente:

Tratar 25-100 g de mineral molido, con ácido clorhídrico concentrado, calentar y adicionar ácido nítrico a intervalos -- hasta descomposición completa. Adicionar ácido sulfúrico 1:1 y en exceso calentar hasta desprendimiento de humos, enfriar, diluir y filtrar.

Un procedimiento muy sencillo para disolver metales y -- aleaciones en un matraz erlenmeyer de 125 ml, consiste en colocar 0.5 g de muestra (metal o aleación) y adicionar 6 ml de una mezcla compuesta por ácidobromhídrico-bromo y calentar nuevamente para disolver la muestra. Adicionar 15 ml de agua destilada, calentar y enfriar.

Como puede notarse, en los tres procedimientos anteriores, únicamente se llega hasta obtener la solución de la muestra, pues el objetivo principal es mostrar algunas técnicas para descomponer y disolver dicha muestra. De esta manera, la solución de la muestra está en condiciones de practicársele algún procedimiento para identificar los cationes que se encuentran presentes en la solución, principalmente el talio.

Separación de cationes

Procedimiento general.- Una vez que la muestra ha sido disuelta y eliminado los residuos insolubles, la solución es -- neutralizada con carbonato de sodio, se adicionan 5 g de cianuro de potasio y 2 g más de carbonato de sodio, la mezcla es calentada a baño maría. El precipitado es lavado con solución de carbonato de sodio al 1%; el filtrado contiene todo el talio, quedando la solución en condiciones para iniciar la separación de los cationes a través de un esquema sistemático o algún otro

procedimiento.

Es muy recomendable que el plomo sea el primer catión en separar por la semejanza química que existe con el talio. Las sales de plomo son separadas como sulfatos cuando la muestra es solubilizada con ácido sulfúrico y llevada a evaporación, seguida por solubilización en agua y posteriormente filtrado dicho sulfato.

La mayoría de los cationes asociados al talio pueden ser separados por precipitación básica en la solución libre de plomo.

El Tl (I) es precipitado cuantitativamente en solución acética por el ácido sulfhídrico o por sulfuro de amonio. Como el sulfuro de talio (I) se oxida rápidamente en el aire, la filtración debe hacerse inmediatamente. El Tl (I) es precipitado en solución amoniaca por el cromato de potasio y es separado del cinc, cadmio, arsénico, antimonio, molibdeno, tungsteno, selenio, cobalto y níquel. En presencia de ácido sulfosalicílico el talio es separado de berilio, aluminio, cromo y Fe (III).

El talio puede ser precipitado como yoduro de talio (I) en solución débilmente ácida y separado de los metales alcalinos, del magnesio, cinc, cadmio, aluminio, cromo, manganeso, fierro, cobalto y níquel. El yoduro es soluble en agentes oxidantes, ácido nítrico, agua regia o ácido clorhídrico-peróxido de hidrógeno.

El Tl (I) es precipitado cuantitativamente por la tioanilida de una solución 1N de hidróxido de sodio en presencia de tartrato y cianuro, separándola así del cobre, plata, cinc, aluminio, estaño, arsénico, antimonio, molibdeno, tungsteno, fierro, cobalto y níquel. Forma precipitados ligeramente solubles con perclorato.

Se han practicado extracciones líquido-líquido exitosamente para separar talio de otros elementos. El cloruro de talio (III) es prácticamente extraído en su totalidad con éter etílico de una solución acuosa en ácido clorhídrico 1 a 6N. El talio es extraído de soluciones débilmente ácidas (bajas concentraciones de ácido clorhídrico), siendo este un medio adecuado para separarlo de otros cationes como el galio y fierro, que se extraen de soluciones altamente ácidas. La extracción de Tl (III) se realiza usualmente en presencia de bromo o agua oxigenada para preveer la formación de Tl (I), que no es extraído de la solución.

El Tl (III) en forma de ácido bromotálico, HTlBr_4 , es extraído completamente con éter etílico, isopropílico u otros disolventes, en un amplio rango de pH (0.1 a 6N). Por ejemplo, de una solución ácida (1N), el talio es completamente extraído con un volumen igual de extrayente, mientras que bajo las mismas -- condiciones el galio e indio son ligeramente extraídos. Si la extracción se realiza en una solución 0.1N de ácido bromhídrico el talio puede ser separado de todos los cationes excepto del oro, que es extraído parcialmente a baja acidez. El rango de pH que se prefiere para hacer las extracciones en ácido bromhídrico es 1-3N con algo de bromo libre, después de la extracción, la fase orgánica es lavada con ácido bromhídrico 1-3N y después evaporado a sequedad, posteriormente para determinar cuantitativamente talio se elige el método más adecuado.

La extracción con éter atílico del bromuro de talio (III) en soluciones 1N de ácido bromhídrico que contiene bromo libre, ha sido usada para la determinación de talio en concentrados, metales y ganga, productos metalúrgico no ferrosos, cadmio metálico, vino, muestras atmosféricas y ganga de manganeso. La extracción del talio con acetato de amilo, acetato de butilo y 2-octano de soluciones 1N en ácido bromhídrico son usadas por sencillez en silicatos, orina y otras muestras biológicas.

La extracción de Tl (III) de compuestos en soluciones 3N en ácido bromhídrico con éter isopropílico ha sido usado en la determinación de talio en cadmio y plomo, cinc, aleaciones estaño-cadmio, selenio de alta pureza, rocas y minerales.

La extracción de Tl (I) de compuestos con ditizona y cloroformo en solución amoniacal a un pH menor de 10.2 que contiene citrato, cianuro y cloruro de hidroxilamina, ha sido empleada para la determinación de talio en ganga y polvo u hollín; un método similar es usado para separar talio de elementos que interfieren antes de la determinación espectrofotométrica con Rodamina B.

El quelato de talio (I y III) con oxina (8-hidroxiquinolina) es extraíble en cloroformo, butanol o isobutanol; pero no por éter etílico. Esta técnica no ha tenido mucha aceptación.

Por último, se han empleado exitosamente métodos para separar talio por medio de resinas de intercambio iónico a diferentes rangos de pH. El Tl (I) es absorbido sobre Amberlita IR-120 de una solución a pH 4 que contiene EDTA; bajo estas condiciones el talio puede ser separado de plomo, mercurio, bismuto, cobre, fierro y cinc con EDTA. El talio es eluido con ácido clor

hídrico 2N.

Detección

Numerosos métodos para detectar talio han sido informados y la selección de un procedimiento satisfactorio debe basarse en el material particular que sea probado.

Resumen de los métodos más comunes para pruebas cualitativas.

La espectroscopía es el método más conveniente para detectar talio. Las líneas o bandas usadas y los elementos que interfieren son listados en la table No. 4.

Tabla No. 4

Datos espectroscópicos

Línea, Å	elementos que interfieren
5350.5	Ba, Ca, Co, Cr, Mn, Nb, Ta, Ti y W
3775.7	Co, Fe, Mo, Ni, Os, Rh, Ti, Y, V, banda-CN
3519.2	Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Nb, Ni, Os, Pd, Rh, Ti, Zr

El talio puede ser también detectado a la flama, impartiendo a ésta un color verde brillante (5350.5 Å), el cobre y bario interfieren. Si la línea del sodio está ausente, cantidades tan pequeñas como 0.0002 % de talio puede ser detectado en 0.03 g de mineral.

Pruebas químicas para talio

El yoduro de potasio lo precipita como yoduro de Tl (I) - de color amarillo en soluciones débilmente ácidas. Mercurio, plata y plomo también forman yoduros insolubles, pero el de plata y plomo se solubilizan en solución de tiosulfato de sodio.

El ácido fosfomolibdico lo precipita como fosfomolibdato de Tl (I). Cuando el precipitado es tratado con ácido bromhídrico concentrado, resulta el azul de molibdeno del bromuro de Tl (III), la reacción se puede hacer en tubo de ensayo o en papel-filtro.

El talio (I) forma unos cristales característicos con el dicromato de amonio en solución de ácido nítrico. Cuando una solución de ácido cloroplatínico concentrado es adicionado a una solución diluída de Tl (I), se forma un precipitado amarillo de

cloroplatinado de talio. El potasio, rubidio, cesio y amonio interfieren.

Cuando una solución de Tl (I) es saturada con cloruro de sodio ésta muestra una fluorescencia azul clara a longitudes de onda corta de ultravioleta, esto es, 250 nm. La reacción es sen-cible; 0.25 mg de talio pueden ser detectados en un volumen de 10 ml.

El Tl (III) en soluciones ácidas (HBr y HCl) diluídas -- reacciona con muchos colorantes catiónicos, como la rodamina B entre ellos. El producto se extrae de benceno. Una fluorescencia anaranjada en luz ultravioleta y color rojo-violeta en la capa bencénica indican la presencia del talio. Para pruebas de mancha el límite de identificación es 0.03 % de talio, usando cuatro gotas de solución acuosa y 6-8 gotas de benceno. Pequeñas cantidades de plomo, antimonio, bismuto, molibdeno y fierro no interfieren en la prueba de fluorescencia. El galio no interfiere a la concentración ácida usada. Las interferencias de oro, mercurio y antimonio pueden ser eliminadas tratando la solución con cobre o alambre de bronce; esos iones son reducidos a metal y se adhieren al alambre mientras que el Tl (I) permanece en la solución. Este es oxidado a Tl (III) con agua de bromo y el exceso es eliminado adicionando ácido sulfosalicílico sólido. Esta prueba es usada en determinaciones cuantitativas.

Otros reactivos orgánicos usados de manera similar es el violeta de metilo, bencidina, verde brillante (Brilliant Green) y otros más como el verde malaquita.

ANALISIS CUANTITATIVO DEL TALIO

Consideraciones preliminares

El propio desarrollo de la química como ciencia, ha descansado siempre en gran parte en los resultados de observaciones cuantitativas y es tan cierto todavía en la actualidad como lo fué siempre en el pasado. El análisis construyó la base de los trabajos de muchos científicos, y el consiste esencialmente en el estudio de la relación entre la composición y las propiedades del sistema en equilibrio químico. Es por eso que el objeto del análisis químico-cuantitativo es la determinación de la cantidad de un elemento o elementos en una muestra; logrando esto directa o indirectamente, dependiendo del método particular que se considere. En cualquier circunstancia, es inherente a toda determinación alguna clase de medida final a partir de la cual se deduce la cantidad de la especie en cuestión.

Desde un punto de vista histórico, la mayoría de los métodos analíticos fueron procedimientos gravimétricos y/o volumétricos; por esta razón, éstos se conocen como métodos clásicos de análisis. Posteriormente, se desarrollaron procedimientos basados en la medición de propiedades de las sustancias tales como ópticas, eléctricas, térmicas, etc., éstos se suelen denominar en conjunto métodos instrumentales de análisis. De hecho, no existen diferencias fundamentales entre esas dos categorías: ambas se basan en la correlación de una medida física con la concentración; ambas emplean un instrumento para dicha medición; y en la medida en que ninguna de ellas es específica ambas deben ser procedidas por operaciones de separación. Finalmente, el trabajo a que debe someterse la muestra previa al análisis, básicamente es el mismo para ambos grupos. La clasificación de los métodos en clásicos o instrumentales está fundada en gran parte en el desarrollo cronológico técnico-científico de los mismos.

A través de la revisión de la literatura química, nos podemos percatar como los métodos que inicialmente emplearon para determinar talio fueron los gravimétricos (por formación de precipitados y electrodepósito), volumétricos (incluyendo los electrométricos) y colorimétricos. Pero a medida que la ciencia y tecnología avanzan, lo hace también como consecuencia de ello la metodología, es por eso que en la medida que ésta se desarrolla, los métodos para determinar talio se van refinando, perfeccionando, lo cual repercute indiscutiblemente en la calidad y por ende la confiabilidad del método. Esto por un lado y por otro, el hecho de que el talio generalmente se presenta en las muestras pa-

ra analizar en pequeñas cantidades, lo cual hace que el uso de métodos como el gravimétrico se vea desplazado por aquellos que tengan mayor sensibilidad para detectar esas pequeñas cantidades.

Probablemente por las dos cuestiones planteadas anteriormente, en la última década los métodos gravimétricos han tenido un desarrollo menor en comparación con los volumétricos (electrométricos), colorimétricos y los más avanzados o modernos.

Evidentemente que todos los métodos presentan sus ventajas y desventajas y la aplicación de uno u otro dependerá entre otras cosas del material que se disponga en el laboratorio, de la materia o sustancia por analizar, del estado particular de oxidación del talio y de la estabilidad del compuesto formado por éste.

Métodos Gravimétricos

La principal desventaja de los métodos gravimétricos de análisis es que se requiere bastante tiempo para poder realizar un solo análisis, esto es debido a que involucra una serie de etapas. No obstante lo anterior, tiene la ventaja de que puede competir en precisión con los métodos volumétricos. Además, que puede aplicarse a diferentes tipos de sustancias bajo determinadas condiciones, como en los otros métodos.

A continuación, describiremos algunos de los métodos que más vigencia han tenido para determinar talio dentro de la técnica del análisis gravimétrico. Es importante mencionar que en este tipo de análisis, se requiere que el talio se encuentre en su más bajo estado de oxidación.

Uno de los métodos que más destaca es aquel en el cual el talio es pesado como cromato de talio (I), (1, 2, 3, 4). Aunque el inconveniente del método es el tiempo que tarda, esto se ve compensado con los buenos resultados que se obtienen por la baja solubilidad que tiene el cromato de talio (I) en solución amoniacal. Para obtener óptimos resultados es necesario tener cuidado de que en la solución no existan excesivas cantidades de sales de amonio y sustancias que puedan precipitar con el hidróxido de amonio; que reduzcan al cromato; que reaccionen con el talio o cromato de potasio de la solución amoniacal.

Procedimiento

Se debe de percatar que la solución contenga aproximadamente 1 mg/ml de Tl (I) con el objeto de obtener mejores resultados. Una vez que la muestra ha sido disuelta de preferencia en ácido sulfúrico, neutralizar con hidróxido de amonio 2:1 y adicionar un exceso de 3ml por cada 100 ml de solución. Calentar a 70-80°C, adicionar lentamente y con agitación una solución de cromato de potasio al 10% hasta precipitación total (que la solución contenga aproximadamente 2 g de cromato por 100 ml de solución). Enfriar y dejar reposar durante 12 hr. Filtrar en Gooch, lavar con solución de cromato de potasio al 1% y después con etanol 1:1. Secar el precipitado en una estufa a 120-30 °C durante una hora, y pesar el precipitado como cromato de talio (I).

$$\% \text{ Tl} = (\text{Tl}_2\text{CrO}_4) (0.7790)$$

Otro método es aquel en el cual el talio es precipitado como yoduro de talio (I), (1,4). En este caso los resultados no son muy buenos porque el yoduro de talio (I) es algo soluble. Este inconveniente se disminuye en casi su totalidad, si la solución contiene yoduro de potasio, alcohol o una pequeña cantidad de ácido acético; el precipitado es casi insoluble en soluciones que contienen hidróxido de amonio o tiosulfato de sodio. Por este método Mach y Lepper (5) obtuvieron 0.4185, 0.1113, 0.277 g de talio en soluciones que contenían 0.4206, 0.1120 y 0.280 g de talio respectivamente. Un procedimiento general para obtener el yoduro de talio (I) es el siguiente.

Procedimiento

Preparar de 50 a 100 ml de una solución que contenga de 30 a 400 mg de talio como sulfato o nitrato. Neutralizar la solución con hidróxido de sodio y entonces adicionar 2 ml de ácido acético en exceso. Calentar la solución y adicionar una solución de yoduro de potasio al 4 % hasta un exceso de 1 g/100 ml. Dejarlo reposar por espacio de 18 hrs. Filtrar a través de un crisol de porcelana (Hirsch) previamente tarado y lavar el precipitado con solución de yoduro de potasio al 1% y ácido acético al 1%, finalmente lavar con acetona 4:1. Secar en una estufa a 120-30 °C y pesar el yoduro de talio (I).

$$\% \text{ Tl} = (\text{TlI}) (0.6169)$$

No obstante que la gran mayoría (si no es que todos) los

métodos gravimétricos precipitan al talio en estado de oxidación monovalente, el siguiente es un método en el cual el Tl (I) es oxidado a Tl (III), (2,4), con hidróxido de potasio y ferricianuro de potasio, precipitando posteriormente como hidróxido de talio (III); este es entonces calcinado a óxido de talio (III). Se recomienda que no haya sustancias reductoras, ni otras que puedan reaccionar con el ferricianuro de potasio.

Procedimiento

Preparar una solución que contenga Tl (I) excenta de reductores y compuestos que puedan precipitar con la solución de hidróxido de potasio y ferri o ferrocianuro de potasio; ni yoduros que puedan reaccionar con el Tl (I). Neutralizar con solución de hidróxido de potasio al 5% y 25 ml en exceso, entonces adicionar 25 ml de una solución de ferricianuro de potasio. Dejar reposar por 18 hrs., filtrar en Gooch y lavar el precipitado con agua caliente. Secar por 1 hr, a una temperatura no mayor de 200 °C, preferentemente en atmósfera de dióxido de carbono. Pesar el talio como óxido de talio (III).

$$\% \text{ Tl} = (\text{Tl}_2\text{O}_3) (0.8949)$$

Entre otros métodos gravimétricos que han sido desarrollados hace mucho tiempo, (6) se encuentran aquellos en los cuales el talio es pesado como sulfoestannato de talio (I), Tl_4SnS_4 , sulfato ácido o sulfato neutro de talio (I); y como cloroplatinato de talio (I), Tl_2PtCl_6 que es el menos soluble de los cloroplatinatos. Conrad (7), determinó al talio como sulfuro, usando soluciones neutras o amoniacales sin que interfiera el cianuro; Pavelka y Morth (8), emplearon una solución ácida (HNO_3) que reacciona con ácido fosfomolibdico para precipitar al talio como fosfomolibdato de talio (I). Berg et al (9), emplearon ácido fosfotugstenomolibdico para determinar Tl (I). Recientemente, Rubis y Carsky (13), determinaron al talio como sulfuro; pero posteriormente este es disuelto y determinado yodométricamente por el método de Fridel; con tioanilida o colorimétricamente. Por su parte, E. Pietsch y Roman (10), determinaron pequeñas cantidades (1 mg) de talio empleando como precipitante quinizarina. G. Spam y M. Kuras (11), emplearon para determinar talio un nuevo reactivo: el mercaptobenzotiazol. Nuevamente G. Spam y A Pop (12), usaron como reactivo para precipitar al talio al $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ para obtener el complejo de $\text{Tl Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, partiendo de una solución de $\text{K}_3\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

I.A. Busey (14), determinó talio como cristales de Tl_5 -

$(\text{IO}_6)_3$ usando peryodato de sodio y potasio en solución 0.2-11 N de ácido nítrico o 0.2-12 N de ácido sulfúrico en caliente, - A.N. Verdizade (15), empleó el mismo método, únicamente que él lo hizo en presencia de metales alcalinos y alcalino-térreos en medio fuertemente ácido sin que interfirieran; la presencia de cloruros puede evitar la precipitación total del Tl (III) como $\text{Tl}_5(\text{IO}_6)_3$.

Procedimiento

A 1 ml de solución de nitratos que contienen talio y metales alcalinotérreos, se le adicionan 5 ml de solución saturada de peryodato de potasio en ácido nítrico o sulfúrico 1:1 y - 20 ml de agua se caliente la mezcla de reacción durante 30 minutos en baño de arena, una vez que el precipitado se ha formado completamente se filtra y se lava con agua caliente, se seca y se pesa como peryodato de talio (III),

$$\% \text{Tl} = (\text{Tl}_5(\text{IO}_6)_3) (0.137)$$

Aprovechando la propiedad de que el talio forma compuestos estables con reactivos orgánicos se han desarrollado una serie de métodos en los cuales el talio ha sido precipitado como tetratiocianatodiaminocromato (III) de Hg (II): (16). El p-dimetilaminobenceno y anaranjado de metilo han sido usados para precipitar al talio como tetraclorotalato (17). En algunos casos se ha precipitado el Tl (III) como $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{TlCl}_6$ para aislarlo de soluciones que contienen cantidades relativamente pequeñas de talio (18).

W.W. White (19), al determinar gravimétricamente al talio, usó una solución de bromuro de trimetilfenilamonio, encontrando que 31 elementos no interfieren y el método da buenos resultados.

Procedimiento

Preparar una solución de bromuro de trifenilamonio-bromuro de sodio (TMPB-NaBr) disolviendo 28 g de reactivo (Eastman # 9095) y 16 g de bromuro de sodio en 1 litro de agua. La solución es estable aproximadamente por dos semanas.

Preparar una solución para lavar por adición de 15 ml de ácido bromhídrico concentrado a 370 ml de la solución anteriormente preparada y diluir a 500 ml con agua.

Pesar de 10 a 60 mg de muestra que contenga al talio, po-

nerlos en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Adicionar 10 ml de - agua regia para disolver la muestra, evaporar hasta aproximada- mente 2 ml a baño de vapor. Lavar los alrededores del matraz - con 5 ml de agua. Adicionar 40 ml de agua, 3 ml de ácido brom- hídrico concentrado y 65 ml de solución de TMPB-NaBr: llevar - el matraz a baño de agua a 15 °C. Agitar continuamente durante 15 minutos. Filtrar con Gooch al vacío. Con la solución para - lavar antes preparada, lavar y luego con 15 ml de tolueno. Sec- car parcialmente por succión de vacío y después en una estufa- a 80 °C durante 15 minutos, dejar enfriar y pesar.

$$\% Tl = (pp) (0.3095)$$

donde pp = peso del precipitado.

En la literatura química se mencionan otros precipitan- tes, los cuales incluyen dicromato, cloruro de hexa-amincobalto (III), la sal de Reineck $(NH_4Cr(NH_3)_2(SCN)_4 \cdot H_2O)$, tioanilida, - mercaptobenzotiazol, bismuto II (5-mercpto-3-pentil-1,3,4-tio- diazol-2-tiona), tetrafenilbromuro de sodio, 8 quilonilol y clo- ruro de tetrafenilarsonio, entre otros. Para mayor información- recomendamos los trabajos hechos por Chrétien y Logi (20), I.M. Kolthoff y P.J. Elving (21), así como también los de I.M. Koren- man (22).

Métodos Volumétricos

Los métodos volumétricos de análisis permiten la determi- nación de talio de manera precisa, rápida y convenientemente. Es- tos métodos requieren el uso de equipo sencillo y son aplicables a diferentes muestras en un amplio rango de concentraciones.

A través del tiempo, los investigadores han desarrollado- diferentes métodos para determinar talio volumétricamente; algu- nos de ellos requieren la oxidación (en la mayoría de los casos) o reducción del talio y posterior reacción con reactivos inorgá- nicos u orgánicos. Otros métodos descritos se basan en reaccio- nes de precipitación y muchos más se auxilian de aparatos para - detectar con mayor precisión el punto de equivalencia, tal es el caso de la amperometría y potenciometría.

La oxidación de Tl (I) a Tl (III) con bromato de potasio- en solución ácida (HCl) es inmediata. Este hecho fué aprovechado por Sponholz (23), quien determinó talio usando una solución es- tándar de agua de bromo. Marshall (24), calentó la sal de talio- (I) don un exceso de bromato y ácido clorhídrico; el exceso de - bromo fue destilado sobre una solución de yoduro de potasio. Am-

Los métodos ofrecen pocos incentivos para ser empleados. Kolthoff (25), tituló directamente una solución estándar de bromato usando como indicador anaranjada de metilo. Zintl y Reinacker (26), prefirieron este método empleando la detección potenciométrica para el punto de equivalencia. Ellos establecieron que con anaranjado de metilo obtienen el punto de equivalencia cuando titulan a una temperatura de 50-60 °C y no a temperatura ambiente. El As (V), Sb (V), Sn (IV), Cu (II), bismuto, cadmio, plomo y mercurio no interfieren. La presencia de Fe (III) conduce a bajos resultados debido a la reacción



en este caso, los iones de Tl (I) son oxidados a Tl (III) en la solución por el Fe (III), puesto que su potencial de oxidación es mayor a -1.25 Volts;



el ion Fe (II) es significativamente oxidado por el aire bajo estas condiciones. La adición del ion fosfato prevé esta situación, pero el punto de vire no se observa bien por el color del complejo.

Procedimiento

Preparar una solución 0.1 N de bromato de potasio por disolución de 2.784 g. de sal pura (previamente secada en la estufa a 180 °C por 1-2 hs.), en agua y diluir a 1 litro.

A la solución que contiene entre 5 y 8% de Tl (I), se le ajusta el pH a 1.5-2.2 N en HCl. Adicionar unas cuantas gotas de indicador (anaranjado de metilo al 0.1%) y titular con solución 0.1 N de bromato de potasio a una temperatura de 50-60 °C. El punto de vire es de rojizo a amarillo paja.

Cálculos:

$$\% \text{Tl} = \frac{(V) (N) (0.1022) (100)}{\text{pm}}$$

en donde V = volúmen del titulante en ml

N = normalidad del titulante

pm = peso de la muestra en g.

0.1022 = miliequivalente del talio

Willard y Young (27), sugieren el siguiente método para determinar talio usando sulfato de cerio (IV). El volumen de la muestra es llevado casi a 200 ml, acidular con 20 ml de HCl con centrado y 3 a 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, calentar a 80-90 °C y titular con solución de 0.1 N de sulfato de cerio -- (IV) hasta un color amarillo tenue. Una corrección es hecha por el exceso de reactivo requerido. La presencia de ácido sulfúrico o sulfato se requieren para prevenir la reducción parcial de Ce (IV).

Barry (28) tituló con solución estándar de yoduro emplean do como indicador cloruro de yodo, en presencia de HCl en exce- so de acuerdo al siguiente método:

Transferir 20 ml de solución (0.25-30 g de talio) a un - matraz erlenmeyer de 125 ml, adicionar 60 ml de HCl concentrado y 5 ml de disolvente orgánico y titular con la solución de yodu ro de potasio.

Swift y Garner (29) recomienda que la solución sea pre-- tratada con 5 ml de monocloruro de yodo. Ellos dicen que la ti- tulación puede ser hecha a una acidez 1-5 N en HCl, para un ran- go de 0.078-0.42 g de talio por 100 ml:

Transferir 10 ml de la solución que contiene el talio a un matraz erlenmeyer de 150 ml, adicionar 40 ml de HCl concentra do y diluir a 110 ml, titular con yodato.

Willm (30), estudió primero la titulación de Tl (I) con - permanganato de potasio y observó que el color y la presencia de iones cloro son requeridos. Otros investigadores corroboraron lo anterior y obtuvieron resultados altos. Jilek y Lukas (31) tra-- taron de mejorar el método haciendo pasar continuamente dióxido- de azufre hasta reducción total de talio a estado monovalente, - adicionando cloruro de potasio antes de titular. Swift y Garner- obtuvieron resultados altos empleando el método de Jilek-Lukas;- aparentemente algo de cloro libre o hipoclorito es formado. Beales, Hutchinson y Chandlee (32) encontraron que se obtienen bue- nos resultados cuando se encuentra suficiente fluoruro en la so- lución. Bajos estas condiciones el permanganato es reducido a -- manganeso III y normalmente esto solo es la cuarta o quinta par- te que se determina ordinariamente. Ellos proponen el siguiente- método:

Preparar una muestra de tal manera que se encuentren de - 6 a 100 mg de talio (I) libre de elementos que interfieran, en - 60 ml de HCl 1:10. Adicionar 3 g de fluoruro de sodio en polvo -

en solución filtrada que contenga 7 g de $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Titular con solución 0.005 M (0.02 N) de permanganato de potasio a temperatura ambiente hasta que un color rosa ligero persista durante algunos minutos. Un ligero color café puede aparecer a medida que se titula, pero el punto de vire es fácilmente reconocido.

Un ml de solución de permanganato equivale a 2.044 mg de Tl.

Berg y Fahrenkamp (33) encontraron que bajo ciertas condiciones el talio puede ser separado y determinado con tíoanilida. El método da resultados satisfactorios en presencia de Ag, Cu, As, -- Sn, W, Mo, Zn, Al, Co, Ni y Fe (II); el Fe (III), venadato, y -- otros elementos con altos estados de oxidación como el Au, Pt, y Pb pueden ser reducidos con sales de hidroxilamina. En presencia de cadmio, se debe de adicionar más cianuro (por 0.2 g de cadmio aproximadamente del 7-9 % de la concentración final del cianuro de potasio). El uranilo puede precipitar parcialmente como uranato de sodio con el talio. Antes de lavar el uranato de sodio puede ser extraído con solución de carbonato de amonio al 10%.

Procedimiento general

Reactivo.- La solución de tíoanilida debe ser preparada antes de iniciar el trabajo, pues tiene poca estabilidad (algunas horas). Una solución al 5 % de tíoanilida en acetona es preparada.

A la solución de talio adicionar de 10-25 ml de solución de tartrato de sodio al 20 % por cada 100 ml de volumen total y neutralizar con hidróxido de sodio 2 N, usando anaranjado de metilo. Adicionar solución de KCN al 20 % de tal manera que el 5% de KCN esté presente en la solución final. Adicionar hidróxido de sodio 2N para neutralizar. Precipitar al talio con solución de tíoanilida y adicionar un exceso (para 100 mg de talio aproximadamente de 0.4 a 0.5 g de tíoanilida por cada 8 o 10 ml.) Calentar a ebullición y agitar suavemente; el precipitado se torna amarillo vivo y cristalino. Enfriar, filtrar, lavar con agua fría (para eliminar el CN-) y después con porciones de 2 a 3 ml de acetona hasta que la tíoanilida no sea detectada en el filtrado. Pasar el precipitado a un matraz y tratarlo con una mezcla de 3 partes de ácido acético glacial y una de ácido sulfúrico 2 N. Adicionar un exceso de solución de yodo y titular por retroceso con solución 0.02 N de tiosulfato de sodio, usando almidón como indicador.

Un ml de solución de tiosulfato corresponde a 4.09 mg de Tl.

Mahr y Ohle (34), encontraron que el complejo tiourea perclorato de talio (I) ($TlClO_4 \cdot 4ThiH$), es ligeramente soluble, mientras que el complejo de plomo es fácilmente soluble. Esto hace posible separarlo de muchos elementos por precipitación y del plomo por reprecipitación.

Procedimiento

Adicionar a la solución de talio ácido perclórico al 2% y un volumen igual de tiourea al 10%. Agitar durante 30 minutos a 15 °C, filtrar y lavar con solución de tiourea al 5% que contiene una pequeña cantidad de ácido perclórico. Disolver el precipitado en agua caliente, acidular con ácido perclórico y adicionar 0.5 ml o más de bromo y calentar la solución hasta que el color de bromo desaparezca, enfriar y adicionar 4 gotas de agua de bromo (la solución es amarilla si la oxidación es completa). Eliminar el exceso de bromo de la solución con fenol al 5%; adicionar KI y titular con tiosulfato de sodio. La titulación de 15 o 60 mg de talio tiene aproximadamente el 0.2% de precisión.

M. V. Troitzkii (35), describe en su método como las sales de talio (I) en solución alcalina son oxidadas a talio (III) con solución de yodo y tituladas con tiosulfato de sodio.

Procedimiento

De 0.1 a 1.5 g de la sal de talio se disuelve en 20 a 30 ml de agua y 25 ml de solución 0.1 N de yodo, a continuación se le adiciona gota a gota una solución de sosa al 15%, adquiriendo la solución un color amarillo (15-18 gotas) con formación de un precipitado café oscuro de hidróxido de talio (III). Después de reposar 20 minutos, filtrar y lavar el precipitado con agua caliente hasta liberación de yodo. Acidular el filtrado con HCl y titular con tiosulfato usando almidón como indicador.

Talipv y Nigai (36), desarrollaron un procedimiento en el cual el agente titulante es un reactivo nuevo: el 4-(2-N-metilnabacinnazo) resorcinol. La titulación con solución acuosa del derivado del resorcinol al 0.1% es realizada en medio ácido 0.5 N con solución de complejona III 0.01 M o 0.001 M, hasta un cambio de color rojo a amarillo. El Mg, Ca, Cd, Al, Zn, Mn, Pb, Sn (IV), As (V), Cr (III) y metales alcalinos no interfieren. El Fe (III), puede ser enmascarado con fluoruro. El indicador puede ser también usado en la titulación del talio en presencia de

bismuto, la primera titulación será la suma de ambos, y en otras alícuotas, se trata solo el bismuto, después se reduce al talio con sulfito de sodio, la diferencia da la cantidad de talio presente.

Dos métodos bromatométricos han sido desarrollados, basándose ambos en la oxidación del talio. Gure'v y Lutchenko (37), determinaron al talio en concentrados de talio, mientras que G. T. Izilova (38), lo hizo en aleaciones de indio-talio.

El procedimiento que sugieren Gure'v y Lutchenko, es el siguiente:

La muestra (0.1-1 g) es calentada con ácido clorhídrico y nítrico; evaporar a sequedad, adicionar 15 ml de agua y calentar, filtrar y evaporar. El residuo es evaporado dos veces más y tratado con agua de bromo, disuelto en 15 ml de HBr N y extraído con éter. El extracto es evaporado a sequedad; calentado con 15 gotas de ácido sulfúrico 1:1 y tratado con 100 ml de agua, 6 ml de HCl concentrado y 4 ml de solución saturada de dióxido de azufre, el exceso de éste es eliminado por calentamiento, la solución es titulada con solución de bromato de potasio 0.01 N usando como indicador anaranjado de metilo.

A continuación se describe el método que empleó Izilova.

Disolver una pequeña muestra de la aleación en una mezcla de 20 ml de HCl concentrado y 5 ml de ácido sulfúrico 1:1, evaporar hasta desprendimiento de humos, enfriar, adicionar 8 ml de HCl y 150 ml de agua y marcar el nivel del líquido. Entonces adicionar 150 ml de agua, 1 g de sulfito de sodio para obtener Tl (I) y evaporar la solución hasta la marca; después enfriar a 60 °C y titular con solución 0.05 N de bromato de potasio usando como indicador anaranjado de metilo. La solución de bromato deberá ser estandarizada contra talio metálico bajo las mismas condiciones.

El uso de ácidos alquilfosfóricos en química analítica es desarrollada por Levin y Rodina (39). El talio (III) es prácticamente cuantado extrayéndolo de soluciones de ácido sulfúrico, ácido nítrico, fosfórico y otros más por soluciones 1:1 de ácido 2-etilhexilpirofosfórico, ácido mono-2-etilhexilfosfórico y ácido di-2-etilhexilfosfórico en heptano; en un amplio rango de concentraciones y puede ser extraído con HCl y soluciones de cloruros. El talio (III) puede ser separado durante la extracción de metales alcalinos y alcalinotérreos. El método fue desarrollado para determinar talio en diferentes clases de productos de cinc-cadmio.

Descomponer la muestra en ácidos minerales (con excepción del HCl y HBr), filtrar y diluir hasta que la solución sea 0.01 N. A una alícuota que contenga 0.5-25 mg de talio, adicionar -- ácido sulfúrico hasta que la solución sea 1 N, oxidar entonces - con 1-2 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Calentar, enfriar y diluir hasta que la solución sea 0.5 N en ácido sulfúrico, adicionar un volumen ---- igual de ácido 2-etilhexilpirofosfórico 1:1 en heptano y agitar- por un minuto. Eliminar la capa acuosa y lavar la capa orgánica- con 1-3 porciones de ácido sulfúrico 2N (volumen igual). Re-ex- traer el Tl (III) con un volumen igual de NaCl 0.5 M (dos veces) y combinar los re-extractos, neutralizar con hidróxido de amonio y ácido monocloroacético a pH de 3-3.2 y titular con solución de complejona III de molaridad 0.005-0.05.

Métodos Potenciométricos.

Los métodos potenciométricos de análisis se basan en la - medida del cambio de potencial que ocurre durante la titulaci^on- de una solución. Se puede aplicar a diferentes clases de solucio- nes como las turbias, opacas, coloreadas o fluorescentes. La sen- sibilidad está limitada por la exactitud de la medida de los po- tenciales de electrodo a concentraciones bajas; 10^{-3} N es la con- centración límite que puede ser detectada.

Presenta las desventajas de que (probablemente) se requie- re más tiempo que los procedimientos gravimétrico y volumétrico clásicos y además requiere un equipo especial.

Muchos han sido los métodos descritos para determinar ta- lio, sin embargo aquí mencionaremos solamente algunos de ellos.

Berg y Fahrenkamp (40), informan que usaron tíoanilida pa- ra hacer una microdeterminación de talio, aprovechando que aque- lla forma un complejo insoluble con el Tl (I), para después solu- bilizarlo con ácido sulfúrico y titular potenciométricamente con solución de bromo, o bien, oxidar yodométricamente la tíoanilida a ditíoanilida también por potenciometría. Los resultados obteni- dos son halagadores.

A. Aguado (41), propuso un método potenciométrico para de- terminar talio usando solución de cloramina como titulante en -- presencia de sales de KBr y KCl. Fresno y Aguado (42), emplearon el mismo método, previa oxidación del talio.

Khadeev y Myalkosvkaya (43), estudiaron la titulación am- perométrica de Tl (I) con ferricianuro de potasio en solución bá-

sica, los resultados son los siguientes. Los mejores de éstos son obtenidos cuando la corriente de cátodo al electrodo de platino es de 0.5 volts (contra un electrodo saturado de calomel), en solución de sosa 2 M.

Cuando la concentración de talio es baja (menor a 0.025 - mg) la adición de una pequeña cantidad de un catalizador hace posible su determinación. Algunos metales no interfieren; pero el cobre origina resultados no reproducibles; el Fe (III) tiene que ser reducido a Fe (II) y enmascarado con cianuro. La titulación en presencia de complejona III da bajos resultados por la formación del complejo de Tl (I) en soluciones altamente alcalinas.

La detección amperométrica del punto final, usando dos -- electrodos idénticos de platino a un potencial constante fue investigado para determinar quelatométricamente Tl (III) por Vydra y Vorlicek (44), para lo cual titularon la solución de Tl (III) con EDTA 0.005-0.05 M a un potencial de 0.2-1.8 V, el pH óptimo fue de 1 a 2 y en presencia de fluoruro como agente enmascarante, la determinación es altamente selectiva.

La reacción de Tl (III) y Tl (I) con dietiltiocarbamato y hexametilénditiotiocarbamato fue estudiada por Usatenko y Kutsenko (45), así como la titulación amperométrica de talio con los compuestos antes mencionados en presencia de KCl, usando soluciones 5×10^{-2} a 2×10^{-4} M de los carbamatos indicados. La sensibilidad es de 20% cuando se emplea el dietilditiotiocarbamato. En medio ácido los metales de Pb, Sn, In y Cu no interfieren; pero el Hg si. En un principio el ditiotiocarbamato de Talio (III) es formado, con -- posterior descomposición y precipitación del de talio (I) y separación del disulfuro. Dependiendo del medio, 1 mol de reactivo (R) pierde uno o dos electrones, de donde se ve relación molar del Tl:R es 1:3 o 1:2 respectivamente (pH 4.4-6.2 y 1-3). Los potenciales redox para el sistema Tl^{+3}/Tl^{+} son más altos en estas soluciones que aquellas soluciones donde la relación es 1:2.

Determinaciones amperométricas y potenciométricas seleccionadas para determinar talio en aleaciones y ganga son descritas por Usatenko y Kutsenko (46). En la titulación de Tl (III) con etil o isoamilxantato de potasio, primero se forma el xantato de talio (III). El punto de equivalencia es alcanzado a una relación molar de Tl: etilxantato de 1:3 y Tl: isoamilxantato de 1:2.7. Cuando se emplea exceso de reactivo el complejo de talio se disuelve a Tl (I) y el reactivo es oxidado a dixantógeno. Grandes cantidades de Pb, Zn, Cd, Sn, Sb, Ba, Cr, Ni, Co, In, Fe (II), Bi, Cu, Al, Ca, y Ga no interfieren.

Procedimiento

Disolver de 0.1 a 0.5 g del metal por calentamiento en una mezcla cloronítrica, evaporando a un pequeño volumen, diluir a 40 ml con agua, neutralizar con carbonato de sodio y titular con solución 1×10^{-2} - 5×10^{-3} M de etilxantato de potasio.

Kutsenko, Arishkevich y Usantenko (47) determinaron amperométricamente talio en ganga y aleaciones usando como titulante 3,5-bis (metoxicarbinol) dimercaptotiopirona en medio ácido (HCl o HNO_3) o salino (KCl o KNO_3). El titulante reduce al Tl (III) y azufre elemental es formado en presencia de nitrato (estequiometría 1 Tl: 1 titulante) y sulfuro HSRSSRSRSH en medio ácido o salino (floruro) (estequiometría 2Tl: 3 titulante). El Tl (II) es titulado amperométricamente con soluciones 0.01-0.001 M del titulante en medio ácido (0.1-5 N HCl) o KCl, (0.1-10 N H_2SO_4 , 0.1-1 N HNO_3) o KNO_3 y en solución buffer de acetato a pH de 4 a 7. El exceso del titulante es indicado por el aumento de la corriente anódica. Anodo de C.A., S.C.E. y potencial de 0.6 a 0.7 V fue aplicado, el Hg (II), Se (IV) y Au (III) interfieren en ácido nítrico; Se (IV), Te (IV) y Au (III) interfieren en HCl 5N. El talio puede ser titulado en presencia de grandes cantidades de Cu, Ag, Bi, Pb, Cd, Sn, Zn, Fe (III), Te (IV), Sn(IV), Sb (V), In, Ga, Mn, Ni, Co, Al y Cr. La determinación en medio clorhídrico (5N) fue usada para determinar 0.02-9 % de talio en aleaciones y menas que contienen Cu, Hg, Pb, Sb, Sn, Zn y Bi.

El empleo de reactivo 2,4-ditiobiuret para determinar talio amperométrica y potenciométricamente ha sido descrita por Postnikov, Sukhoruchkina y Usatenko (48, 49). El Tl (III) fue titulado amperométricamente en medio ácido (HCl 3N) y potenciométricamente en ácido fosfórico 6N, empleando como agente titulante solución de 2,4-ditiobiuret. La sensibilidad fue de 25 g/25 ml. El Zn, Fe, Ni, Mn, Cd, In y Ge no interfieren. La sensibilidad del método potenciométrico es menor que la del amperométrico.

Procedimiento

Para determinar talio en aleaciones de bajo punto de fusión, disolver una muestra de 0.1 g en 30 ml de agua regia, evaporar la solución hasta un volumen pequeño, enfriar y diluir a 200 ml con ácido fosfórico 6N, 25 ml de HCl 3N son adicionados a una alícuota y titulados amperométricamente a 0.6 V contra SCE con solución acuosa de 2,4-ditiobiuret 0.001 M fue usado un electrodo de platino como indicador.

La titulación amperométrica de talio (I) con bromato o yodato de potasio es propuesta por Khadeev y Sovrem (50), empleando un par de electrodos rotativos de platino polarizado por un voltaje de 0,1 V en presencia de grandes cantidades de arsénico y antimonio.

Procedimiento

La solución de la muestra debe de tener una concentración de ácido sulfúrico 2-5 N. Si se encuentra presente antimonio, se debe adicionar ácido fosfórico para tener una concentración final de 0.3-2 M. El plomo es precipitado por adición de sulfato de potasio, el estaño y plata no interfieren si su concentración no excede a la del talio en más de 100 veces respectivamente. Las sustancias reductoras, tales como el As (III) y Sb (III) deben ser oxidadas por calentamiento de la muestra con permanganato de potasio, el exceso de este es eliminado por subsecuente adición de nitrito de sodio y urea. Antes de la titulación 1 g de NaCl (libre de materia orgánica) es adicionado por cada ml de muestra de solución.

El Tl (I) (2.5×10^{-5} - 5×10^{-4} M y 8×10^{-3} M en presencia o ausencia de Zn (II) fue determinado amperométricamente por titulación con solución de $\text{H}_3\text{C-CSNH}_2$ en solución reguladora de sosa glicina por Iwanowska (51). La reacción fue catalizada por sulfato de hidroxilamina. El Zn (II) no fue precipitado de la mezcla de reacción que contiene 0,4-1.0 M (óptimo 0.5-0.9 M) de sosa y esta no absorbe o co-precipita con Tl_2S . El zinc no interfiere cuando hay exceso. Sin embargo, en este caso la concentración de sosa es aumentada a 1.5-2.0 M. La concentración máxima de hidroxilamina fue 1.2-2.5 % en ausencia de Zn (II) y 0.6-1.2 % en presencia de zinc y de la glicina fue 1.2-2.5 (permitida 0.6-3.8 %).

La interacción de Tl (III) y Tl (I) con unitiol fue estudiada por Songina, Ospanov y Kitaigorodskaya (52), mediante titulación amperométrica. El Tl (III) es reducido a Tl (I) con unitiol. La relación molar Tl (III)/unitiol en el punto final es 1:1. El efecto de la acidez en la solución sobre la determinación de talio es examinada. El Zn, Cd, Bi, y Cu no interfieren en la determinación del talio, el Te y Se, si interfieren. La sensibilidad de la determinación es 1 μg de talio por ml.

Procedimiento

Disolver 0.5-2.0 g de muestra en 15 ml de HCl y evaporar

a sequedad. El Te y Se son volatilizados como cloruros. Adicionar 10 ml de HNO_3 y evaporar otra vez, adicionar 10 ml 1:1 de H_2SO_4 y evaporar hasta desprendimiento de humos blancos. Diluir con agua a 25 ml y oxidar el Tl (I) a Tl (III) por la adición de unas cuantas gotas de permanganato de potasio. Filtrar y diluir a 50 ml con agua. Diluir una alícuota con ácido sulfúrico-2N a 25 ml y titular con 0.003 M de unitiol potenciométricamente a +1.0 V.

Métodos Polarográficos y Amperométricos

La mayoría de los elementos en una forma u otra, son susceptibles de análisis por el procedimiento polarográfico o amperométrico. El comportamiento de los elementos es a menudo totalmente individual, y esto imparte al método un grado razonable de selectividad. Por lo tanto el método ocupa un papel importante en el análisis del talio.

El intervalo de concentraciones óptimas para el análisis polarográfico se encuentra entre 10^{-4} a 10^{-2} M, aunque la cifra mínima puede frecuentemente reducir su exponente. Los análisis se pueden realizar fácilmente con 1 ml o 2 de solución y con un poco de esfuerzo se pueden manejar cantidades tan pequeñas como una gota. De este modo, el método polarográfico es particularmente importante en el manejo de cantidades de mg o de μg , aunque pueden manejarse cantidades mayores por dilución adecuada.

En el análisis polarográfico de rutina, es de esperar -- errores relativos del 1 al 2 %. Este método alcanza o supera el grado de exactitud de los métodos clásicos gravimétricos y volumétricos, cuando estos son empleados para determinar cantidades muy pequeñas de una sustancia, en este caso de talio.

Raspi G. y Pergola F. (53), desarrollaron un nuevo método polarográfico para microdeterminaciones de talio, a través de la oxidación de Tl (I) a Tl (III) en medio ácido (HNO_3 1 N y usando un electrodo de bulbo de platino. Ellos proponen el siguiente procedimiento.

Una vez disueltos 10 g de muestra en ácido nítrico 1 N, adicionar 30 a 60 mg de urea. El electrodo de platino fue mantenido a +0.850 volts (respecto al electrodo de Hg_2SO_4) durante 10 minutos. La onda catódica de absorción de Tl (III) fue registrada junto con la anódica. Los límites de la baja concentración son extendidos hasta 1×10^{-6} M de Tl (I). El proceso de difusión controlado es necesario porque es reversible si la varia

ción del potencial no es mayor a 0.1 volt por minuto.

La determinación polarográfica de talio en ganga realizada por Weiss D. (54) permite determinar talio en concentraciones muy bajas (0.003 %) en presencia de cantidades pequeñas de bismuto y plomo. El talio en concentrado como dietilditiocarbamato de talio por extracción de una solución de tartrato alcalino con cloroformo. El bismuto es precipitado como 2-hidroxiquinolato de Bi (III) y el exceso de plomo es precipitado como sulfato de plomo. El talio es determinado polarográficamente en solución 0.5 N de acetato de sodio que contiene complejona III.

Popper R. (55), describe la determinación de pequeñas cantidades de talio por oscilopolarografía en aleaciones de Sn-Cd, usando un electrolito soporte de HBr 1M y KBr 1M.

Procedimiento

La aleación es disuelta en ácido nítrico, la solución es evaporada a sequedad; el Tl (III) es extraído con éter etílico o isopropílico en presencia de HBr. El Tl (I) produce un pico derivado del cátodo a concentraciones tan bajas como 9×10^{-5} , 1.9×10^{-4} , 2.9×10^{-4} y 3.9×10^{-4} M. de Tl (I).

Los informes de Kodama M. y Noda T. (56), indican que usaron un electrodo goteante de mercurio fijo, en la determinación polarográfica en corriente alterna de Tl (I). Empleando esta técnica se puede obtener un marcado aumento en la sensibilidad por lo cual se puede determinar en EDTA concentraciones de hasta 1.0×10^{-6} M de Tl (I). Los efectos de interferencia del Pb, Cd, Zn e In sobre la determinación de Tl (I) son indicados ya que algunas ondas polarográficas coinciden con la del talio. Cuando la electrólisis es iniciada en la región límite del potencial de corriente del Pb (II), el pico de talio mejora notablemente.

La determinación de Tl (III) usando como electrolito soporte solución de nitrato de potasio 1 M y EDTA 3 a 5 mM a un pH de 11.0-12.3, es descrita por Kitagawa, Marugama y Bunseki (57).

Los valores promedios del potencial de electrodo para la reducción del complejo de talio (III)-EDTA a talio (I)-EDTA a amalgama de talio son -0.10 y -0.62 V. (contra SCE) respectivamente. La difusión de corriente constante de la primera onda fue 2.93 bajo las mismas condiciones a 25 °C. El Tl (III) (con-

centraciones del rango de 0.05 a 0.4 mM) fue determinado midiendo la difusión de corriente a -0.35 V. (contra SCE), los cationes de Pb (II), Co (II), Cu (II) y Cd (II) no interfieren.

Métodos Espectrográficos

Los métodos espectrográficos de análisis que han sido desarrollados para determinar talio en diferentes tipos de materiales son muy satisfactorios y convenientes. Ahora bien, para lograr óptimos resultados (o sea, aumentar la sensibilidad), se debe tener en cuenta que es muy importante tanto la clase como el tipo de electrodos, la corriente (interrumpida A. C., no interrumpida, de chispa, etc.) y el estándar interno (carbonato de talio (I), de potasio, salicilato de metilo, etc.), que sea empleado.

Por medio de esta técnica, Kovenga V. A. (58), determinó talio en estaño y polvo industrial en concentraciones de 0.001 a 0.1 %, empleando un espectrógrafo 15 P-51, con una cámara UF-84 un arco para excitar la muestra de 6 a 7 Amperes, la abertura del arco es de 3 mm, con electrodos de carbón y tiempo de exposición de 1 a 5 minutos. Por su parte, Shubina B. S. y Bazova A. L. (59), determinaron talio, indio y germanio en sublimados de alto horno, cuando la muestra contiene 0.001 a 0.05 % de los citados elementos, empleando un cátodo de una cavidad de 5 mm de profundidad y 3 mm de diámetro, en el cual es quemada la muestra usando un arco A. C. (7 a 14.5 amp) de un generador DG-2. El espectro fue fotografiado a una abertura de 0.015 mm y 45 segundos de exposición. Las líneas del análisis fueron para el germanio en concentraciones menores a 0.003 % de 2561.18 \AA , y para concentraciones mayores a 0.003 %, la línea de 2691.34 \AA ; para el cinc de 2670.53 \AA y para el talio la línea de 2767.87 \AA .

Kuznetsova A. I. (60), empleó un espectrógrafo de rejilla DF-13 para determinar talio en silicatos y minerales. Los electrodos fueron de carbón y la corriente de excitación de 5 amp. Para lograr dicho análisis, mezcló dos partes de la muestra con otra mezcla formada por AgI al 15%, NaCl al 15 % y Bi_2O_3 al 0.1 por ciento, en carbón en polvo. Los pares de líneas fueron para Tl-Bi 5350.46 a 4722 \AA y para Tl-Bi 2726 - 2897 \AA , la desviación tipo relativa de cada línea es 13 y 17% respectivamente, usando una cámara de electrones abierta; los límites de concentración fueron de 1×10^{-5} a 3×10^{-6} %.

Una técnica para determinar talio, indio y bismuto en concentraciones de 10^{-5} a 10^{-6} % en rocas sedimentarias usando-

un electrodo de cámara, es propuesto por Korun V. I. y Pometum E. A. (61). Las muestras son mezcladas 1:1 con el estándar interno de CdI_2 , K_2CO_3 o Na_2CO_3 y carbón en polvo (5:2:3). Un gramo de muestra y el estándar interno son solocados en la cámara de los electrodos, la cual consta de un tubo de prueba de cuarzo de 70 mm de longitud; 6.0 a 6.5 mm de diámetro interno; un mm de espesor. Una vez colocada la muestra en el tubo de -- prueba es rellena con algodón y cerrado el tubo con un tapón de carbón de 30 mm de largo y 1 mm de diámetro axial al canal. El electrodo de la cámara es calentado a 110 ± 50 °C por un calentador eléctrico y un arco de 20 amp, simultáneamente. El espectro fue fotografiado con un espectrógrafo DFS-8 y tiempo de exposición de 90 segundos. Las líneas del análisis fueron para el talio 2767.9 Å, Bi 3067.7 Å y para el indio 3256.1 Å.

También a través de esta técnica, se han podido determinar simultáneamente diferentes metales y Legeido et al (62), - lograron determinar Pb, Sn, Zn y Tl, en rocas de granito con un espectrógrafo DF-13. El estándar interno que ellos emplearon fue de NaCl al 15 % y carbón en polvo y la muestra en proporción 1:2, la corriente para determinar Sn, Zn y Pb es de 12 amp y para el Tl de 5 amp, el tiempo de exposición es de 1 minuto. Los blancos fueron preparados por adición de óxidos metálicos a las muestras de granito.

Jaromir L. y Paukner O. (63), realizaron un estudio para determinar talio espectrográficamente en piritas y marcasita; informando que se obtienen mejores resultados cuando emplean electrodos de carbón, corriente alterna interrumpida y estándar interno de carbonato de potasio que suprime el disturbio de las líneas de fondo del cianógeno y de fierro, eliminando también diferencias estructurales y químicas de la ganga, - favoreciendo la influencia en la intensidad de la línea de --- 3775.72 Å del análisis del talio. La línea de referencia para el fierro (estándar interno) fue de 3775.62 Å. Un espectrógrafo de cuarzo fue empleado para hacer el análisis. Los blancos fueron preparados de una piritita sin talio o $FeS-TlCl$ sintético. Ambos, blanco y muestra fueron mezclados con un doble peso del estándar interno, la máxima intensidad del arco fue de 9 amp, - la exposición de la muestra de 90 segundos. Bajos estas condiciones 0.014 y 0.017 % de talio de dos piritas y 0.033 % de talio en marcasita fueron encontrados.

Abashidze Zh. N. y Berikashvili J.G. (64), determinaron talio en ganga y manganeso por el método de destilación -- fraccionada. Para aumentar la sensibilidad de las líneas de talio y suprimir al manganeso evaporado, los electrodos de grafi

to fueron previamente impregnados de sulfato de potasio. De esta manera, la sensibilidad de las líneas de 3519.24 Å y - - - 3767.87 Å aumentaron en 0.0003 y 0.001 % respectivamente. La muestra y el estándar interno fueron colocados en la cavidad del electrodo inferior de grafito y excitado en un arco A.C. de 10 amp. El espectro fue fotografiado con un espectrógrafo - ISP-28. El tiempo de exposición fue de 90 segundos. Los blancos fueron preparados de ganga de manganeso que contenía talio; el análisis del talio y cadmio a 3519.2 Å y 3467.7 Å fue medido. Las curvas de trabajo fueron graficadas, en las coordenadas la relación log de la intensidad y en las abscisas log de la concentración. El error medio relativo fue de ± 3.4 %.

Turulina O.P. y Zakhariya N.F. (65), informan haber determinado talio espectrográficamente de elementos calcófilos - en minerales, siendo la sensibilidad para determinar germanio - a 265.12 nm estaño a 284 nm; In a 325.61 nm de 5×10^{-5} % y para talio (276.7 nm) de 2×10^{-4} %. Asimismo, Zhivopistsev P.V. et al lograron determinar talio por espectrografía en fertilizantes de potasio en cantidades de , basada en la extracción de talio con 4,4' metilendiantipirina en cloroformo, (66).

Todos los métodos indicados anteriormente son solamente algunos de los muchos que han sido desarrollados por los investigadores. Para mayor información recurrir a la referencia número (21).

Métodos ópticos

Bajo este nombre se han incluido las diferentes técnicas de análisis óptico, tales como la colorimetría, fotometría y espectrofotometría.

Las técnicas de análisis óptico son aplicadas principalmente para determinar cantidades pequeñas de talio, en el intervalo de concentraciones de 10^{-4} a 10^{-5} %. Tienen las ventajas - de que son más rápidas que las técnicas convencionales de análisis, además de que no es necesario aislar elementos que en -- otras técnicas si es indispensable.

El Tl (III), forma compuestos estables con reactivos orgánicos que presentan sensibilidad a la luz, o sea, que absorben luz de una determinada longitud de onda. Es muy importante que tanto el reactivo que provoca el desarrollo del color, como el producto absorbente (el complejo de talio) sean estables dentro de un periodo de tiempo razonable. Otra cosa que es deseable es la adherencia del absorbente a la ley de Beer.

Las ales de Tl (III) en solución ácida son cuantitativa-mente reducidas a Tl (I) por el yoduro de potasio. El yodo libe-rado puede ser determinado por algún método fotocolorimétrico, -previa extracción del complejo con disolvente orgánico, tal como el éter etílico, ditizona o tetracloruro de carbono, o bien, por adición de almidón midiendo la transmitancia o absorbancia-del complejo yodo-almidón. De esta manera se pueden determinar-de 10 a 14 μ de talio con una exactitud del 95 a 96 %, en pre--sencia de 50 mg de Fe o 100 mg de Mn, Ni, Sn, Hg, Pb o Cu.

Empleando este método, Kubis J. y Varsky J. (67), deter--minaron 5 μ de talio en 1 g de material biológico.

Procedimiento

Disolver de 100 a 500 g de la muestra en ácidos minera--les, filtrar, el filtrado dividirlo en alícuotas de 100 a 200 -ml, adicionar dos o tres gotas de solución de $FeCl_3$, hacer alca-lina la solución con hidróxido de amonio y burbujear H_2S a la -solución durante 1 h. Separar el precipitado negro de Tl_2S , -- FeS y Fe_2S_3 y lavar con una solución de sulfuro de amonio al -1 %, procurando cubrir el precipitado con la solución de sulfu-ro, para evitar la oxidación del sulfuro de talio (I) al corres-pondiente sulfato. Disolver el precipitado con HCl 1:1 y ajus--tar el pH a 6 N, evitando que el volumen sea mayor a 50 ml. Adi-cionar un volumen igual de éter etílico, previamente mezclado -con HCl 6 N, agitar durante un minuto. Extraer con dos o más --porciones de éter y combinar los extractos. Evaporar a sequedad y adicionar 1 ml de agua y unas cuantas gotas de HCl concentra-do y 2 ml de ácido sulfúrico concentrado. Calentar hasta des---prendimiento de humos y adicionar ácido nítrico gota a gota has-ta que el color de la solución permanece ligeramente amarillo.-Adicionar 25 ml de solución de cloruro de amonio al 15% y evapo-rar a sequedad. Existe en este paso una alternativa que es la -siguiente: se puede adicionar agua oxigenada al 30 % en lugar -de HNO_3 , y el cloruro de amonio omitido.

Al residuo de la evaporación adicionar 20 ml de agua se-guido de 25 ml de reactivo de bromo (10 g de NaH_2PO_4 en mezcla de 90 ml de agua de bromo y 10 ml de HCl concentrado). Calentar a ebullición hasta que el color desaparezca en 3 minutos. En---friar rápidamente a 18 °C, ajustar el volumen a 35 ml aproxima-damente adicionar 25 ml de solución de fenol, mezclar bien y de-jar reposar durante 3 minutos. Una vez transcurrido el tiempo,-adicionar 5 ml de solución de KI al 0.2 % recién preparada y 1 ml de solución almidón-glicerol (con 1 g de almidón y 5 ml de -

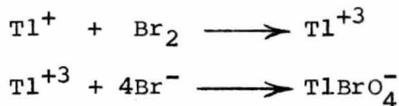
agua hacer una pasta, adicionar ésta lentamente a 50 ml de agua caliente, en seguida adicionar 50 ml de glicerol y calentar por 5 minutos). Mezclar y dejar reposar 5 minutos a 18 °C para que se desarrolle bien el color. Determinar la absorbancia a 600 nm contra un blanco.

Preparación de la solución estándar

Disolver 0.1303 g de nitrato de talio (I) en ácido nítrico 1 N y diluir a 100 ml con el mismo ácido. La concentración de talio en esta solución es de 1.0 mg/ml; diluir ésta solución 1:100 para preparar los blancos de trabajo con una concentración de talio de 10 g/ml, preparar ésta solución cuando se va a determinar al talio.

Preparar la curva de calibración con volúmenes conocidos de la solución estándar, para determinar después la concentración de talio en la muestra analizada.

Cuando el Tl (I) se encuentra en medio ácido (HCl), puede ser oxidado con bromo, agua de bromo o ácido bromhídrico, formando el complejo bromotalato ($TlBrO_4^-$) de acuerdo a la siguiente reacción:



este complejo puede formar compuestos estables con reactivos orgánicos que puede ser extraído por un disolvente orgánico apropiado y determinar al talio por alguna técnica óptica, Estos hechos han sido aprovechados por muchos investigadores para determinar talio. Tal es el caso de Byon Cho Kim (68) que determinó talio colorimétricamente en medio ácido (máxima acidez de 0.005 a 0.24 N en HCl), con violeta de metilo y extrayendo con tolueno. El extracto ofreció una adecuada absorbancia. El violeta de metilo que adicionaron fue de 1 ml (solución al 2%) para 20 de talio. La presencia de Sb (III), Bi (III) en la solución de talio reducen la absorbancia.

Para determinar pequeñas cantidades (γ) de talio en varios minerales y productos metalúrgicos, V. A. Oshman (69), desarrolló el siguiente método:

Una muestra de 0.1 a 1.0 g, es tratada con HCl y HNO_3 , seguida de calentamiento, a continuación adicionar H_2SO_4 y un ligero exceso, calentar nuevamente hasta sequedad. La materia orgánica es oxidada con $KClO_4$. La escoria es descompuesta en mez

cla de $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$. El residuo ya seco es mezclado con 1 ml de HCl 1:1 y calentar ligeramente. A continuación se le adicionan de 10 a 30 ml de agua caliente, calentar la solución hasta disolver las sales, filtrar eliminando los residuos insolubles. Calentar hasta un volumen de 20 a 25 ml. Una muestra rica en plomo y que contiene suficiente talio, es descompuesta sin emplear ácido sulfúrico, disolviendo los cloruros en HCl 1:1 y tomando de 1 a 4 μ de talio para cementación. Si el contenido de talio es bajo y el de plomo alto, precipitar a este como sulfato y filtrar, el filtrado se calienta a sequedad disolviendo el residuo en HCl 1:1. Calentar la solución con un alambre de cobre limpio, enfriar y completar un volumen de 25 ml aproximadamente; adicionar de 12 a 15 gotas de agua oxigenada y un ligero exceso, colocar el matraz en agua fría durante 30 minutos. Si la muestra tiene un bajo contenido de Fe, adicionar 5 ml de solución de sulfato de Hierro (II) heptahidratado como catalizador antes de realizar la oxidación. Si el contenido de Fe y Cu es alto, adicionar de 0.5 a 1 ml de HCl 1:1 antes de la oxidación. Diluir la solución a 40 ml y adicionar 10 gotas de violeta de metilo al 0.2% y extraer con tolueno, dejar reposar 15 minutos y medir la absorbancia en un fotómetro FEK-M o FEK-N-57 con un filtro verde. El molibdato, tungstato, tantalato, Au (III), Hg (II) y Sb (V) interfieren.

En el método anterior, el agente oxidante fue mezcla clorométrica, perclorato y agua oxigenada, en cambio el método desarrollado por L.S. Kiparisova (70), para determinar talio en materiales de cinc, usa ácido bromhídrico y agua oxigenada. Esto se debe a que se trata de materiales diferentes, aunque ambos métodos se basan en lo mismo, es decir, el complejo de Tl (III) formado con el violeta de metilo es extraído con tolueno.

Procedimiento

Tratar 1 g de la muestra con 15 o 20 ml de HBr 1N y calentar casi a sequedad, repetir esta operación hasta disolución de las sales. El residuo insoluble es filtrado y lavado tres veces con HBr 1N; calentar el filtrado hasta disolver el residuo en 5 ml de HBr concentrado y 2 o 3 gotas de H_2O_2 , evaporar nuevamente a sequedad. Tratar el residuo con HBr concentrado dos veces más, después que la muestra fue disuelta en 10 ml de HBr 1N que contiene bromo libre, extraer con un volumen igual de acetato de butilo, eliminar la capa acuosa y la orgánica lavar la dos veces con porciones de 5 ml de HBr 1N. El talio es extraído de esa solución con 10 ml de sulfocianuro de amonio al 1 %, después de lavar la fase orgánica con 10 ml de agua combi-

nar los re-extractos. A éstos, adicionar varias gotas de mezcla cloronítrica (para descomponer el tiocianato) y evaporar la solución hasta sequedad, adicionar 2 o 5 gotas de H_2O_2 , evaporando a continuación. Disolver con 20 ml de HCl al 2.5 % y calentar; después de enfriar, adicionar 2.5 ml de solución al 10 % de $FeCl_3$ y 10 gotas de H_2O_2 , después de 30 o 40 minutos diluir la solución con HCl al 2.5% a un volumen aproximado de 40 ml y adicionar 10 gotas de violeta de metilo, extrayendo el complejo de talio (III) con 2 porciones de 10 ml de tolueno. Medir la absorbancia; es leída en un fotocolorímetro FEK-M con un filtro verde.

Recientemente, P. Horak (71), ha empleado al talio para determinar indirectamente pequeñas cantidades de alcaloide basada en la determinación de aniones complejos que éste forma con yodo y yoduro de potasio con algunos compuestos que tienen una amina terciaria. La determinación de talio se hace fotométricamente.

Otro método que emplea violeta de cristal para desarrollar color con el complejo de bromotalato es informado por Venceslav Patrovsky (72), al cual extraen en medio ácido (0.5 a 1.5 N) con benceno. La interferencia con otros metales es despreciable pero el Hg, Sb y Au son eliminados por reducción con cobre. El talio puede ser también extraído con éter etílico de soluciones ácidas (0.2 a 0.5 N de HCl).

Procedimiento

A una muestra de 2 a 40 g, adicionar 10 ml de HCl 2N, 0.5 g de KBr, 1 ml de agua de bromo y una pequeña cantidad de ácido sulfosalicílico, 1 ml de solución al 0.1 % de violeta de cristal y agua para completar un volumen de 20 ml. La mezcla fue extraída con 10 ml de benceno y la absorbancia leída a 610 $m\mu$. Abajo de 10^{-6} % de talio puede ser determinado.

A. I. Nuriev y G. Kh. Efendiev (73), realizaron un estudio colorimétrico para determinar talio en agua, aceite crudo y algunas rocas, previa concentración de aquel por coprecipitación con hidróxido de fierro (III). El precipitado obtenido es disuelto en HCl y evaporado a sequedad, éste residuo es disuelto con ácido fosfórico y se extrae con tolueno el talio-violeta de cristal. La sensibilidad del método es de 1μ /l y la precisión de \pm 10-15 %.

La determinación de talio en plomo, cinc, ganaga de ura-

nio y concentrados de cinc-plomo, se logra realizar aplicando el método propuesto por Zaklady (74), resultando ser más exacto y rápido que los demás métodos ya conocidos.

Procedimiento

A 0.5-2.0 g de ganga disolverla en agua regia, evaporando la solución a sequedad; disolver el residuo en 5 ml de HCl y evaporar la solución a un volumen pequeño. A éste adicionar 30-ml de ácido fosfórico 1:4, 1 ml de solución de FeCl_3 al 20 % y 8 gotas de H_2O_2 al 30 %, dejar reposar la solución por 40 minutos, transcurrido este tiempo, calentar durante 3 minutos y después enfriar, diluir con agua hasta un volumen de 40 ml. La solución es mezclada con 1 ml de violeta de cristal y 25 ml de tolueno, agitar enérgicamente y dejar reposar hasta que las 2 capas se separen. Eliminar la capa acuosa y en la orgánica medir la absorbancia a 580 m μ . La cantidad de talio es leída en -- una curva de calibración.

La extracción directa y un método fotocolorimétrico rápido es descrito por S. A. Lomonosov y F. Ya Mil'shteim (75) para determinar Tl (III) en metales y aleaciones de antimonio-cadmio, con violeta de cristal y H_2O_2 , la sensibilidad del método es de 1×10^{-5} %. Para determinar talio en cadmio, disolver 0.25-10 g - del metal en HCl 6 a 12N, adicionar un exceso de H_2O_2 al 30 % y diluir con agua hasta hacer la solución 2 N en HCl. Calentar durante 2 minutos a baño de agua, enfriar y diluir con agua hasta un pH de 0.2 N. Adicionar 1 ml de solución al 20 % de violeta de cristal, extraer el complejo clorotalato-violeta de cristal con tolueno y medir la absorbancia en un fotocolorímetro -- usando un filtro verde.

Un nuevo método espectrofotométrico ha sido desarrollado para determinar talio por S.I. Gusev, A.S. Pesis y E.V. Sokolova (76), empleando diantipiril-p-dimetilaminofenilcarbinol. El talio reacciona con este 1:1, el complejo así formado puede ser extraído con una mezcla de tetracloruro de carbono-nitrobenceno. El Au (III) y Sb (V) interfieren, la sensibilidad es de 0.17 μ de talio/ml; la adición de KBr aumenta la sensibilidad.

Cuando se hacen determinaciones en escoria, se disuelven 0.25 g en 20 ml de HNO_3 0.5 N. El talio es oxidado con cloro y calentado para eliminar el exceso de cloro. Enfriar, diluir a - 100 ml con agua. Transferir una alícuota de 1 ml a un matraz volumétrico de 25 ml, adicionar 25 ml de HCl 0.5 N, 5 ml de KBr-3 N. 2 ml de diantipiril-p-dimetilaminofenilcarbinol 0.0005 M y

diluir con agua. Extraer la fase orgánica agitando durante 2 minutos y determinar fotométricamente a $555 \text{ m}\mu$.

Simon Fisel et al (77), determinaron Tl (III) fotométricamente, extrayendo el complejo clorotalato-pironina de soluciones ácidas. Pruebas con talio indican que el coeficiente de distribución excede a 30, así que prácticamente todo el talio es extraído por el benceno, pero no la pirona. La máxima extracción es obtenida cuando la fase acuosa es de 3.25 a 3.50 N en HCl. Pruebas radiométricas muestran que a ésta acidez, el 97-98 % de talio en el sistema es extraído. Haciendo variaciones en el método, se demostró que la proporción del complejo pironina-talio fue de 1:1. El procedimiento óptimo consta en oxidar con agua de bromo y HCl % a una solución que contenga 0.12 a 10μ de Tl/ml, evaporar hasta un volumen pequeño. Adicionar pironina en HCl 3.5 N y HCl 3.5 N, extraer con éter etílico.

Chang-Shan Lin y Chi-Hsiu Ysai (78), emplearon anaranjado de xilenol, que forma un quelato con el Tl (III). Un complejo 1:1 o 1:2 es formado cuando el Tl (III) o anaranjado de xilenol están en exceso respectivamente. El rango óptimo de pH para la formación de complejos es de 2.3 a 5.1. Los dos complejos tienen diferente color. El complejo 1:2 tiene un máximo de absorción a $520 \text{ m}\mu$ y el otro, el 1:1 a $585-90 \text{ m}\mu$. Ellos obedecen la ley de Beer en un rango de concentraciones de 0.2 a 4.0 mg/l. La presencia de galio e indio no interfieren.

Para determinar simultáneamente talio y antimonio en plomo, óxidos de plomo y polvos de plomo de las baterías, María Cyrankowska y Janusz Dawnarowicz (79), emplearon un método colorimétrico, en el cual el bromotalato obtenido por la oxidación del talio con agua de bromo en ácido nítrico 0.5 M fue acoplado con violeta de metilo y extraído con benceno. El talio fue determinado en cantidades de 10^{-5} a 10^{-2} % con un error relativo de 5 a 25 %.

Toshio Suzuki (80), determinó talio en orina fotométricamente con verde de malaquita. La ley de Beer es obedecida cuando en la solución está presente 1 ppm de talio. El límite de detección del método es de 10μ y la precisión de $\pm 0.1 \mu$.

Procedimiento

Tratar 20 ml de orina con ácido nítrico concentrado y disolver el residuo en 10 ml de HBr 1 N, el talio es oxidado con bromo y el exceso es eliminado por adición de ácido sulfosalicí

lico al 10% o fenol. El complejo de talio es extraído con éter-isopropílico, el extracto evaporado a sequedad, disolver el residuo en 10 ml de HCl 1.5 N y agitar al adicionar 10 ml de benceno, después adicionar 1 ml de solución al 0.2 % de verde de malaquita. Medir la absorbancia del extracto a 635 m μ contra benceno.

Una determinación de Tl (III) en rocas de silicio (81), es descrito por G.P. Jeffery, empleando verde brillante (Brilliant Green) que forma un complejo con el talio de color verde, el cual puede ser extraído con un disolvente orgánico y determinar la absorbancia del extracto a 627 nm, la ley de Beer es obediencia cuando la concentración de talio está en un rango de 0.1 a 5 μ g/ml.

Procedimiento

Solución blanco (o testigo).- Disolver 0.0618 g de sulfato de talio (I) en agua y diluir a 500 ml; la concentración de talio en la solución es de 100 μ g/ml.

Solución de talio para el trabajo.- Diluir 5 ml de la solución anterior a 500 ml con agua; la concentración de talio en esta solución es de 1 μ g/ml.

Calibración.- Transferir alícuotas de 1 a 5 ml de la solución testigo en sendos matraces de 100 ml, por separado adicionar a cada uno 2 ml de agua de bromo, evaporar a sequedad, repetir la adición y evaporar dos veces más. Adicionar 3 ml de HCl 1N, 10 mg de KBr y 2 ml de agua de bromo. Calentar para eliminar el bromo en exceso y continuar como se indica a continuación con la muestra a partir de donde dice "Enfriar, transferir la solución a un embudo de separación de 100 ml.....", hacer la curva de calibración.

Determinación en la muestra.- Pesar aproximadamente 1 g de roca finamente pulverizada en un crisol de platino, adicionar 5 ml de HF al 48% y evaporar a sequedad. Enfriar y adicionar 5 ml y 2 ml de HF-H₂SO₄ 20 N y repetir la evaporación, primero hasta desprendimiento de humos y después a sequedad. Adicionar unos cuantos mililitros de agua al residuo, calentar ligeramente hasta disolver. Transferir esta solución a un matraz de 100 ml y enjuagar bien el crisol, adicionar 5 ml de HBr y evaporar a sequedad. Humedecer el residuo con HBr concentrado y evaporar nuevamente a sequedad. Repetir la adición de HBr y la evaporación, sin llevar a sequedad total. Disolver en 25 ml de HBr

saturado con bromo y transferir a un embudo de separación de -- 100 ml. Adicionar 25 ml de éter etílico saturado de HBr, agitar para extraer el talio. Dejar reposar hasta que las dos fases se separen y extraer la fase etérea, adicionar 25 ml más de éter saturado con HBr 1 N y repetir la extracción, eliminar la fase acuosa. Combinar los extracto y lavarlos con 2 o 3 ml de HBr 1-N y transferir la fase etérea a un matraz de 100 ml. Evaporar el éter, adicionar 2 ml de HCl al residuo, seguido de 2 ml de agua de bromo y evaporar a sequedad. Repetir la adición y evaporar dos veces más, finalmente disolver el residuo en 3 ml de HCl 1 N. Adicionar 2 ml de agua de bromo y calentar para eliminar el exceso de bromo. Enfriar, transferir la solución a un embudo de separación de 100 ml. diluir a 25 ml de agua y adicionar 1 ml de solución al 10 % de verde brillante, agitar 1 minuto, adicionar exactamente 5 ml de acetato de amilo y agitar nuevamente. - Dejar reposar 20 o 30 minutos, entonces separar la capa orgánica y medir la absorbancia en una celda de 1 cm a 627 nm. También medir la absorbancia del blanco preparada en la misma forma pero omitiendo la muestra de la roca.

J.N.M. de Wolf y J.B. Lenstra (82), modifican el método propuesto por Ariel y Bach para determinar talio en orina, oxidando con ácido nítrico y agua de bromo; el verde de malaquita es empleado para que forme el complejo con el talio y el tolueno es usado para extraer dicho complejo que presenta un máximo de absorción a 640 m μ .

Procedimiento

Calentar en un matraz Kjeldahl 50 ml de orina y 2 ml de ácido sulfúrico concentrado, después de unos minutos adicionar 5 ml de ácido nítrico al 65 % y completar la digestión hasta que la solución es clara. Adicionar 5 ml de agua y repetir el calentamiento hasta aparición de humos blancos. Transferir con 25 ml a un embudo de separación y adicionar 0.2 ml de agua de bromo, esperar un minuto y eliminar el exceso de bromo con 1 ml de solución de ácido sulfosalicílico (46 g en 20 ml de agua). Adicionar 1 ml de solución de verde brillante (2 g en 100 ml) y extraer con 5 ml de tolueno durante 1 minuto, repetir la extracción de igual manera. Medir la absorbancia de la fase orgánica a 640 m μ .

En el siguiente método (83, 84) el ion bromotalato es extraído de una solución M en HBr con éter isopropílico y el complejo rojo entre aquel y la Rhodamina B es formado. La lectura-fotométrica es hecha a 540 nm. El color desarrollado inmediata-

mente es estable, pero se debe hacer la lectura rápidamente en cubas cerradas porque se evapora el éter. Elementos presentes normalmente no interfieren. Con este método se pueden determinar trazas de talio en cadmio en concentraciones de 0.0003- -- 0.005 %.

Procedimiento

Solución de Thodamina B.- Disolver 0.10 g de Rhodamina B en agua; adicionar 450 ml de HCl concentrado y diluir a 1 litro.

Solución estándar de talio.- Disolver 0.100 g de talio - (99.9 % de pureza) en 100 ml de ácido sulfúrico 1:1. Transferir a un matraz volumétrico de 200 ml y hacer el aforo. Transferir una alícuota de 5 ml a un matraz volumétrico de 500 ml que contiene 250 ml de agua; y 25 ml de ácido sulfúrico 1:1, acomple-- tar el aforo y mezclar. La concentración de talio es en la solu-- ción de 0.005 mg/ml.

Calibración.- A matraces individuales de 100 ml, adicionar 0, 1, 2, 3 y 5 ml de solución estándar de talio. A cada uno adicionar 10 ml de solución de $CdBr_2$ (concentración 0.05 g/ml), 5 ml de HBr-bromo, y bastante agua para completar un volumen de 20 ml. Calentar suavemente para eliminar el exceso de bromo, en-- friar; la solución debe de ser incolora o ligeramente amarilla-- y el volumen de 8 ml.

Transferir la solución a un embudo de separación de 125 ml, adicionar 1 ml de solución de sulfato cérico (concentración 0.002 g/ml) y diluir a un volumen aproximado de 30 ml. Mezclar bien y dejar reposar 10 minutos. Adicionar 25 ml de éter isopro-- pílico que ha sido preparado para eliminar los peróxidos. Agi-- gar durante 60 segundos y dejar que las capas se separen. Elimi-- nar la capa acuosa. Adicionar 20 ml de solución de Rhodamina B a la fase etérea y agitar durante 30 segundos. Dejar que las -- dos capas se separen y nuevamente eliminar la fase acuosa.

Medir la absorbancia de la solución contra la solución - de referencia que no contiene talio a 540 nm y graficar para ob-- tener la curva de calibración. En una cuba perfectamente seca - leer la absorbancia de la solución de talio. Graficar las lectu-- ras fotométricas de la solución de calibración contra mg de ta-- lio en 25 ml de solución.

Determinación.

Transferir 0.5 g de muestra a un matraz de 100 ml. Adicionar 6 ml de HBr-bromo y calentar suavemente hasta disolver la muestra. Adicionar 15 ml de agua y calentar: enfriar. Con un blanco realizar todos los pasos anteriores y la misma cantidad de reactivos omitiendo la muestra.

Desarrollar el color y medir la absorbancia como en la calibración. Convertir las lecturas fotométricas de la solución a mg de talio por medio de la curva de calibración.

$$\% \text{ Tl} = \frac{(A)}{(B) (100)}$$

donde A = peso del talio en 25 ml de la solución de prueba final, en mg.

B = peso de la muestra representada en 25 ml de la solución prueba en mg.

Otro método colorimétrico que se basa en la reacción del Tl (III) bromuro y Rhodamina B en solución ácida es el propuesto por V. Miketukova y K. KacI (85), para determinar talio en material biológico. La lectura de la absorbancia se hace a 560 m, la ley de Beer-Lambert es seguida para 0.1-2 de talio/ml. Los cationes Hg (II) y Au (III) interfieren por lo que deben ser separados previamente.

Procedimiento

Una muestra del material biológico es sometida a la acción de una mezcla oxidante de H_2SO_4 , HNO_3 , y H_2O . Adicionar 10 ml de amonio hasta que la solución se decolore completamente y calentar para eliminar los óxidos de nitrógeno (NO_2 , H_2O_3), bromo libre o cloro no deben de estar presentes. Diluir la solución a una acidez de 2.5 N en H_2SO_4 . Tomar una alícuota de 25 ml (9 Tl) y porciones sucesivas de 1 ml de sulfato de cerio-IV al 0.1 % y 1 ml de KBr al 10 %. Mezclar y después de 10 minutos, cuando el talio ha sido oxidado, adicionar una solución al 0.01 % de hidroxilamina para eliminar la coloración amarilla y 1 ml más en exceso de esta solución. Inmediatamente adicionar 3 ml de solución de Rhodamina B al 0.05 %, agitar y extraer con 5 ml de benceno durante 3 minutos a 20°. Medir inmediatamente con un blanco de benceno a 560 m .

Para determinar trazas de talio espectrofotométricamente-

en productos y concentrados de cinc, Aleksandrov y Dimitrov -- (86), desarrollaron el método siguiente basado en la oxidación del talio con H_2O_2 , extrayendo el complejo $TlCl_4^-$ -Rhodamina con-benceno éter etílico y determinando la absorbancia a 560 nm.

Procedimiento

Disolver 5 g de la muestra en 10 ml de HBr y 5 ml de solución al 5% de $FeCl_3$, la solución es calentada casi a sequedad, 25 ml de agua y 10 gotas de H_2O_2 son adicionadas, la solución se deja reposar por 20 o 30 minutos y calentada a baño de vapor para eliminar el exceso de agua oxigenada y el precipitado es filtrado. Una alícuota del filtrado es diluída a 10 ml con HCl 0.1 N y el complejo de talio es extraído con 0.2 ml de cloruro de trifeniltetrozolio (TTC) al 1 % y 5 ml de benceno-éter etílico (3:1). La extracción es repetida y los extractos combinados son lavados con una mezcla de 5 ml de HCl 0.1 N y 0.4 ml de solución de Rhodamina B, agitando durante 2 minutos. La absorbancia de la fase acuosa es medida a 560 nm; el contenido de talio es determinado de absorbancias medidas de soluciones que contienen talio en cantidades conocidas (la ley de Beer no es válida). La sensibilidad es 1 ppm de talio.

Otros Métodos

La determinación del talio en silicatos por fotometría a la flama propuesta por Fornaseri y Penta (87), se basa en la oxidación del talio en solución de bromo, seguido por extracción del ácido $HtIBr_4$ con acetato de amilo. Esta solución orgánica fue directamente inyectada en quemador O_2 . La especie fue solubilizada con una mezcla de $H_2F_2-H_2SO_4$ y entonces oxidada con bromo en HBr 1N. La flama operó con 10 lb/seg en oxígeno y 0.75 lb/seg en hidrógeno de presión. La intensidad de la línea 3776A fue comparada con la muestra estándar preparada de la misma manera. La intensidad es lineal a 100 ppm, el límite de detección es aproximadamente 0.02 ppm de la solución de talio equivalente a 0.02 ppm de talio.

Otro método de extracción y determinación de fotometría a la flama fue desarrollado por Gurkina y Litinova (88) para determinar talio en minerales y otras sustancias.

Procedimiento,

Un g de la muestra es descompuesta con una mezcla de áci

dos y el talio es extraído dos veces con acetato de butilo (5 - ml cada vez) de una solución de HBr 1N y que contiene bromo libre. Después de lavar los extractos combinados con HBr 1N, el contenido de talio es determinado a la flama en la línea 535 m (C_2H_2 /aire flama). La sensibilidad de la determinación del talio es 0.1 /ml en solución y 10^{-4} en la muestra. Se emplea acetato de butilo porque así se aumenta la intensidad de emisión del talio en la flama.

Los investigadores William J. Wilson Jr. y Roberto Hausman (89) informan haber determinado microgramos de talio en tejidos del cuerpo mediante espectrofotometría a la flama.

La absorción atómica y la espectrofotometría de absorción atómica (90, 91, 92), han sido empleadas satisfactoriamente para determinar talio en diferentes materiales; los límites de detección fueron aproximadamente 0.2 ppm. La línea de mayor sensibilidad está a 3775 Å, a continuación presentamos un pequeño resumen de algunas de las líneas empleadas para el análisis del talio.

Línea, Å	Sensibilidad, g/ml
3775.7	0.03
2767.9	0.1
2379.7	0.2

El empleo de una flama no luminosa es satisfactoria; también han sido empleadas flamas de aire/acetileno y aire/gas.

Los métodos radioquímicos son aplicables, incluyendo análisis por activación con neutrones (93, 94, 95).

Otros métodos que también se han empleado son la espectrometría en masas (98), así como también la cromatografía de papel (99, 100).

C A P I T U L O I V

CONCLUSIONES

Una vez realizada y expuesta la revisión bibliográfica de algunos de los métodos de análisis cuantitativo para el talio, se ha llegado a las siguientes conclusiones.

1.- Debido a la toxicidad que presenta el talio y sus compuestos, es menester, trabajar con las medidas de seguridad--necesarias, para evitar intoxicaciones o envenenamientos.

2.- El análisis cualitativo o cuantitativo de talio, dependerá del estado de oxidación que presente este elemento, así como del tipo de material o sustancia por analizar.

3.- Todos los métodos para determinar cuantitativamente talio presentan ventajas y desventajas y, el empleo de uno u otro estará en función de:

- a) intervalo de la concentración
- b) exactitud pedida en el análisis
- c) elementos que acompañan al talio
- e) equipo con que se cuenta en el laboratorio

C A P I T U L O V

LISTA DE REFERENCIAS

Las referencias que se presentan han sido seleccionadas - del Chemical Abstracts, correspondientes al período 1964-1975.

Clave de los números

- 1.- Absorción atómica
Espectroscopía de absorción atómica
Absorción atómica a la flama
- 2.- Activación por neutrones
Fluorescencia atómica excitada por LASER
- 3.- Amperometría
- 4.- Colorimetría
Espectrofotocolorimetría.
Espectrofotometría
Fotocolorimetría
Fotometría
- 5.- Conductometría
- 6.- Espectrografía
Espectrografía de masas y de intercambio iónico
- 7.- Fluorometría
- 8.- Gravimetría
- 9.- Nefelometría
- 10.- Polarografía
Oscilopolarografía
Polarografía del pulso e integral del pulso
- 11.- Potenciometría
Cronopotenciometría
- 12.- Radiactivación
- 13.- Volumetría
- 14.- Otros (*).
 - a) análisis térmico por activación
 - b) voltametría anódica y catódica
 - c) cromatografía
 - d) dilución isotópica
 - e) espectrometría de masas
 - f) intercambio isotópico
 - g) luminiscencia

1964 volumen 60

METODOS

MATERIALES

4 6 10 13

Productos no férreos	4796a			
Silicatos	1109e			
En violeta de cristal	2324a			
En solución	8636f			
Piritas	20c			
Meteoritos	5232f			
Impurezas de galio	21d			
En solución (nuevo método)		13878h		
Concentrados de talio				2323h

1964 volumen 61

METODOS

MATERIALES	3	4	5	6	7	10	12
En solución	30gh						
En solución	1266h						
En presencia de plomo	11324f						
En zinc y cadmio		3687h					
En orina		7343c					
En órganos		7344g					
En solución			30f				
Productos y producción de zinc				1266g			
Cristales de NaI					3688b		
Determinación de alcaloides					4151f,g		
Productos metalúrgicos					8894f		
Impurezas en indio metálico						12620c	
Talio de alta pureza							27a
Aleaciones de Sn-Cd.						11329f	

1965 volumen 62

METODOS

MATERIALES	4	7	10	13
En solución	9787b			
En material biológico	10794d			
En solución	8384f			
En solución	9787c			
En solución (nuevo método)	11147e			
En orina	16614h			
En cristales		3399e		
En In de alta pureza			1077b	
En minerales			3399d	
En plomo refinado			11147g	
En presencia de vanadio			8384g	
En solución				26c

1965 volumen 63

MÉTODOS

MATERIALES	3	4	6	10	11	13
Aleaciones y minerales	7647c					
En presencia de Fe (III)		10671a				
En solución		10678a				
En óxidos de Sb y Cd		3618d				
En galena			17140g			
En presencia de In				6310c		
En In metálico				7646h		
En presencia de otros iones					9046c	
En solución						14032e

1966 volumen 64

MÉTODOS

MATERIALES	3	4	10	11	14
En presencia de Sb	11341g				
En presencia de plata	11342b				
En material biológico			10073h		
En tricloruro talioso			18403c		
En NaI				7363c	
En solución					5750e
Trazas de talio en acumulación electrolítica.					11855f
En orina					b 8625a
En solución					j 8002b
En venenos					k 7607f
En material biológico					c 20163f

METODOS

MATERIALES	4	6	10	13	14
Aceite crudo y rocas	15098h				
En materiales que contienen zinc.	17683d				
Sublimado en altos hornos		1370c			
En elementos escabosos y materiales crudos.		2994c			
En material biológico		9326e			
En CsI			10081b		
En material biológico			15778h		
En solución (Tl ³⁺)				4650a	
Colorantes de alimentos					b 20743c
En solución					j 8002b
En sangre y orina					* 18976b

1967 volumen 66

METODOS

MATERIALES

3 4 11 13

Tl (I) en presencia de Pb (II) 91361v
En solución Tl (III) 8089z
Metales y aleaciones 111272z
En solución 91388j
En solución Tl (III) 8088s
En solución Tl (III) 16304j

1967 volumen 67

1 3 4 6 10 11 13 14

En material biológico 61492s
En solución 78702h
En presencia de As y Sb 113465g
Tl y Sb simultáneamente 60599v
En minerales 87510w
En minerales 87481n
En solución 29061q
Trazas de Tl en Sb 50109w
En solución (TlNO₃) 29064t
En solución (TlCl₃) 50108v
En el cuerpo humano e 723w

1968 volumen 68

METODOS

MATERIALES	1	4	6	7	10	13
Material fotográfico	74058a					
En solución Tl (III)		9019z				
En material biológico		57306n				
En solución Tl (III)		101529p				
En fertilizantes			113663r			
En NaI				84102z		
En minerales no féreos					65379d	
En cristales de sulfato de triglicerina					26590w	
En solución						8948q
En solución Tl (III)						26674b
En solución Tl (I)						26673a
En solución (TlAcO)						101583b

1968 volumen 69

METODOS

MATERIALES	2	3	4	6	7	10	11	13	14
En solución (trazas de Tl)	16769T								
En presencia o ausencia de zinc.		24217b							
En metales semiconductores			8126r						
En minerales y polvo			15900s						
En muestras de Te			1893s						
No especificado			64395q						
En NaCl				8106j					
En minerales de Mn				15905x					
No especificado					64394p				
En sustancias orgánicas						32844u			
No especificado						64398t			
En solución (Tl, Pb y otros)						8207t			
En 37 muestras geoquímicas						32772u			
En solución (Tl y Pb)							15906u		
En solución (Tl +1)								48998h	
En zinc-cadmio industrial								48999j	
En solución									15903v
En yoduro de cesio									113286r (g)

1969 volumen 70

METODOS

MATERIALES	4	11	14
Colorantes orgánicos	64004g		
Minerales	64005h		
Crystal-violet	111365n		
En cadmio (trazas)		8642b	
En cadmio		111400v	
En cadmio		16824c	
Material biológico			e 26272k
En solución (Tl +1 y Pb +2)			g 43824j
No especificado			* 43826m

METODOS

MATERIALES	1	4	4	6	7	11	13	14
En orina	73737n							
Minerales y aleaciones		35717g						
En solución		116059n						
En cadmio			56357e					
En orina (nuevo método)				89607g				
En granites				131352e				
En rocas en silicato, <u>sedimen</u> tos marinos y agua de mar					119361z			
En solución						45510y		
En solución no acuosa						126604a		
En aleaciones de In-Tl							27229j	
En presencia de otros iones							126652q	
No especificada							126653r	
En solución acuosa (Tl +1)								* 56354b
No especificada								* 98044f
En solución								* 18581r
No especificada								* 18582s
No especificada								* 108825c
En material biológico								* 109679v

1970 volumen 72

METODOS

MATERIALES	3	4	7	13	14
En mezcla con otros iones	18211r				
En solución	50655z				
En solución		96380j			
En solución		106815w			
En zinc de alta pureza		117422s			
En presencia de otros iones			117408s		
En solución no acuosa				18162a	
En solución (Tl+3)				96381k	
En material lunar					e 69340q
Tl de alta pureza					* 128361x

1970 volumen 73

	3	4	10
No especificado	21089h		
En minerales de manganeso		31297p	
En presencia de iones de			
Pb +2, Cd +2, Cu +2, Co +2			21090b

1971 volumen 74

METODOS

MATERIALES	2	6	13	14
En rocas	94031p			
Rocas de silicatos y minerales		19085f		
En tungsteno		94061y		
En solución			106885k	
Aleaciones Tl-In-Y			150839x	
Minerales				c 150751n
En solución				f 106929c

1971 volumen 75

	2	3	7	13	14
En venenos	33244j				
En solución	94362t				
En solución		14661b			
En orina			157863e		
En solución				44529g	
En NH ₄ ⁺ y Tl +1					* 29688q
En rocas					* 136782n
En solución					* 147442c
En presencia de otros metales					* 136795u
No especificado					* 136793s
Trazas de talio					g 106070q
No especificado					b 136765j

1972 volumen 76

METODOS

MATERIALES

2 4 11

En solución
En zinc (trazas)
En presencia de plata y K

30320r
30340x
30381m

1972 volumen 77

METODOS

MATERIALES	1	2	6	7	8	10	11	13	14
En cadmio y CdBr	159758q								
Conjunto de metales		55897t							
En plomo			172269a						
En rocas sedimentarias			134697f						
En metales			55905u						
En minerales			28580c						
En aleaciones de plomo				147286w					
No especificado					109063p				
En presencia de cadmio						121843a			
En presencia de plomo						134713h			
En hidroxilamina							69746e		
En aleaciones								69796w	
En tejidos y orina								160706c	
En muestras marinas									a2463s
En Óxido de plomo									a56100q
En meteoritos y rocas									*83198j
En polímeros									e115006p
En presencia de silicon									e121652n
Conjunto de metales (trazas)									e121910v

5

1973 volumen 78

METODOS

MATERIALES	3	4	6	10	13
Con otros cationes	23554h				
En concentrados y productos industriales de zinc		23521v			
En cadmio y electrolitos de zinc en rocas			2338f 131706t		
En yoduros alcalinos				6660w	
Con metales de transición					131678k

1973 volumen 79

	1	2	3	6	11	13	14
Silicatos y rocas de carbono.							
Material biológico	121546x						
En orina	143264f						
En feldespatos	143253b						
En ácido ascórbico y tiourea		111425t					
En cadmio			61286a				
En dicloramina				87108u			
Material orgánico					732159q		
En producto de Pb-Zn					28002g		
En orina						87110p	
							b 74411n

METODOS

MATERIALES	1	2	3	4	6	10	11	14
En cadmio	79781p							
En materiales geológicos	66384m							
No especificado	152420b							
En semiconductores		152447r						
Grupo de metales		152413b						
En aleaciones			103448h					
En presencia de zinc			55520b					
En varias aleaciones			22291z					
En indio				127765k				
En rocas de silicatos					10037h			
En kukersitas					103495w			
En arsénico					43713d			
En aleaciones de Nb-U-Zr						103506a		
En aleaciones de semiconductores.							22289e	
En grafito								* 33526f
Minerales y rocas								* 90700g
En orina y plasma								* 115721e
No especificado								* 61094d
En metalurgia								* 90799w
Minerales								d 127792s
Muestras geológicas								n 115661k

1975 volumen 82

METODOS

MATERIALES	1	5	6	10	14
Sangre	26667r				
Agua de mar y ríos	76914q				
Colorantes de alimentos		123452z			
En zinc			51031q		
En orina				107068n	
En solución					* 11853p

C A P I T U L O VI

BIBLIOGRAFIA

Referencias generales

Béja, M., Nueva Industria Química, 4, 3-14, (1949)

Cotton, A.F. and Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, -- Interscience Publishers, John Wiley & Sons., New York, 260-282,-- (1972).

Foster, D.S. and Leslies, S., Encyclopedia of Industrial Analysis 18, Interscience Publishers, New York, 519-526, (1973)

Francis, F., Heyroth, U.S., Publ. Health Pepts. Suppl., No. 19,-- 1-23, (1947)

Hampel, A.C., The encyclopedia of the chemical elements, Reinhold Book Corporation, New York, 706-711, (1968).

Hillebrand, F. and Lundell, F.F., Applied Inorganic Analysis, -- 2th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 474-480, (1953).

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 20, 2th ed., - Interscience Publishers, New York, 63-69, (1969)

Lange, A.N., Handbook of Chemistry, 10th ed., McGraw Hill Book - Co., New York, 458-487, (1967)

Korkisch, J., Modern Methods for the separation of rare metal -- ions, Pergamon Press, New York 311-344, (1969)

Waggaman, H., Wm. ed. al, Thallium, U.S. Bur. Mines, Inform. Cir. No. 7553, pp. 50, (1950).

Referencias Particulares

1.- Furman H., Standar Methods of Chemical Analysis, 6th ed, vol 1, D. Van Nostrand Co. Inc., New York, 1052-54, (1962).

2.- Hillebrand, F.W., et al, Applied Inorganic Analysis, 2th ed, John Wiley & Sons, Inc. New York, 474-80, (1953)

- 3.- Snell, D. F. and T. C. Snell, Colorimetric Methods of Analysis, 3th ed, II, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 51-2, - (1959).
- 4.- Snell, D. F. and L. S. Enttre, Encyclopedia of Industrial -- Chemical Analysis, 18, Interscience Publishers, New York, -- 526-29, (1973).
- 5.- Mach, F. and Lepper, W. Z. Anal, Chem., 68, 36, (1926)
- 6.- Sanell, B. E., Colorimetric determination of traces of me- - tals, 3th ed, Interscience Publishers, Inc., New York, - -- 826-36, (1959).
- 7.- Conrad, Stich, Pharm. Ztg., 74, 27-9, (1929).
- 8.- Pavelka, F. and Morth, Hermine, Mikrochemie, 5, 30-3, (1932)
- 9.- Berg, R. and Roebing, W., Anhw. Chem, 48, 430-2, (1935).
- 10.- Pietsch, E. and Roman, G., Z. anorg. Allgem. chem., 220, - - 219-24, (1934).
- 11.- Spam, G. and Kuras, M., Z. anal. chem., 104, 88-93, (1936)
- 12.- Spam, G. and Pop, A., IBID, 120, 332, (1940).
- 13.- Kubis, J. and Carsky, J., Bratislav. Leker. Listy, 44-II, -- (8), 467-72, (1964).
- 14.- Busev, A. I. et al, Zhur. Anal. Klim, 24, (8), 1144-7, (1969)
- 15.- Verdizade, N.A., Uch. Zap. Azerb. Gos. Univ. Ser. Khim. Nauk (1), 24-6, (1968)
- 16.- Voskresenskaya, T. N., Zhur. Anal. Khim., 10, 222, (1955).
- 17.- Kuznetsov, I.V. and Myasoedova, V. G., Zhur. Anal. Khim., -- 10, 211, (1955)
- 18.- Ishomori, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 336, (1953)
- 19.- White, W.W. Anal. Chem., 44, 1513, (1972)
- 20.- Chretien and Longi, Bull. Soc. Chim., 11, 241-5, (1944).
- 21.- Kolthoff, M.I. and Elving, J.P. eds., Treatise on Analytical

Chemistry, pat. II, II, Interscience Publishers (John Wiley & Sons, Inc.), New York, 1-105, (1962)

- 22.- Korenman, M.I., trans. Z. Lerman, Analytical Chemistry of - Thalliim Israel Program for scientif translations, Jerusa-- lem (1963).
- 23.- Sponhols, K., Z. anal. chem., 31, 519, (1892).
- 24.- Marshall, H.J., J. Soc. Chem. Ind., 19, 994, (1900)
- 25.- Kolthoff, M.I., Rec. Trav. chim., 41, 172, (1922)
- 26.- Zintl, E. and Reinäcker, Z. anorg. Chem., 153, 276, (1926).
Reinäcker, G. and Knauel, G., Z. anal. chem., 128, 459, - - (1947)
- 27.- Willard, H.H. and Young, P., J. Am. Chem. Soc., 52, 36, - - (1930).
- 28.- Berry, J. A., Analyst, 54, 461, (1929)
- 29.- Swift, H.E. and Gerner, S.C., J. Am. Chem. Soc., 58, 113, - (1936)
- 30.- Willm, E., Bull, soc. chim. France, 5, 352, (1863).
- 31.- Jilek, A. and Lukas, J., Collection Czech. Chem. Communs, 1, 83, (1929).
- 32.- Beale, S.R., Hutchinson, W. A. and Chandles, C.G., Ind. Eng. Chem. Anal. ed., 13, 240, (1941)
- 33.- Berg, R. and Fahrenkamp, S.E., Z. anal. Chem., 109, 305, - - (1937)
- 34.- Mahr, C. and Chle, H., Z. anal. Chem., 115, 254, (1939).
- 35.- Troitskii, V.M., J. Gen. Chem., 1, 1086-8, (1931)
- 36.- Talipov, T.Sh. and Nigai, G.K., Zh. Analit. Khim., 19, (6), - 697-700-(1964).
- 37.- Gure'v, D.S. and Lutchenko, N.N., Inst. Tsventn. Metal, (19), 718-21, (1962).
- 38.- Izilova, T.G., Inst. Splavov Obrab. Tsvet. Metal, (27), 263 (1968).

- 39.- Levin, I.S. and Rodina, T.F., Zh. Anal. Khim., 23, (5), - - 673-8, (1968)
- 40.- Berg, R. and Fahrenkamp, S.E., Microchim. Acta, 1, 64-7, -- (1937).
- 41.- Aguado, A., Anales soc. espñ., 34, 818-22, (1936).
- 42.- Freno, C. and Aguado, A., Anales soc. espñ. fis. quim., 34, 818-22, (1936).
- 43.- Khadeev, A.V., and Myalkovskaya, G.S., Nekotoye Vopr. Khim. Tekhnol., 143-8, (1936)
- 44.- Vydra, F. and Vorliceck, J., Talanta, 12 (2), 139-45 (1965).
- 45.- Usatenko, I. Yu and Kutsenko, M.L., Zh. Analit. Khim., 19 - (11), 1315-21, (1964).
- 46.- Usatenko, I. Yu and Kutsenko, M.L., Zh. Analit. Khim., 20 - (5), 561-6, (1965).
- 47.- Kutsenko, M.L., Arishkevich, A.M. and Usatenko, I. Yu, - -- Savod. Lab. 35 (4), 404-7, (1969).
- 48.- Postnikov, V.A., Sukhoruchkina, A.S. and I. Yu Usatenko, -- Fiz-Khim Metody Anal. Kontry. Proizvod, 4th ed., 1, 92-93,- (1971).
- 49.- Sukhoruchkina, A.S. Postnikov, M.A. and Yu, I. Usatenko Zavod. Lab., 39 (8), 917-920, (1973).
- 50.- Khadeev, A.V., Sourem. Metody Khim. Spektral Anal. Mater, - 197-01 (1967)
- 51.- Iwanowska, L., Zesz. Nauk. Politech. Szczecin, Chem., (10), 61-8, (1972).
- 52.- Songino, O.A., Ospanov, Kh. K. and Ya V. Kitaigorodskaya, - Zh. Anal. Khim., 25 (3), 481-4, (1970)
- 53.- Raspi, G. and F. Pergola, Chim. Ind., 45 (2), 1517-19, - -- (1963).
- 54.- Weiss, Dalibor, Rudy (Prague), 9 (4), 15-17, (1961)
- 55.- Popper, R., Chem. Zvesti., 18, 414-17, (1964).

- 56.- Kodama, Mutsuo., Noda, Tomohiko., Chem. Soc. Japan, 41 ----
(10), 2401-2405, (1968).
- 57.- Kitagua, T., Marugama, Y., Busenki, K., 19 (3), 362-5, ----
(1970).
- 58.- Kovenga, V.A., Byul. Nauchn., (3), 46-9, (1962)
- 59.- Shubina, B.S. and L.A. Bazanova, Material Ural'sh Soveshch--
po Spektroskopii, 4th, Sverdlovsk, 125-7, (1963).
- 60.- Kuznetsova, A.I., Spertrosk, Tr. Sib. Soveshch, 4th, 344,5
(1965).
- 61.- Korsun, V.I., Pometum. E.A. and Pachadzhanov, D.N., Spekr.
Anal. Geol., 131-2, (1971)
- 62.- Legeido, V.A., Kusnetsova, A.I., Ya E. Ogneva, Spektral --
Anal. Elum, Primeseia Gorn. Porodakh, 24-7, (1972).
- 63.- Litomisky, J. and Paukner, O., Casopis Mineral Geol., 18, -
167-74, (1963).
- 64.- Abashide, Zh. N. and G. J. Berikashvili, Sb. Inst. Neorg.-
Khim. 587-92, (1972).
- 65.- Turulina, Op. and N.F. Zakhariya, H. Prikl Spektrosk 16 --
(4), 587-92, (1972).
- 66.- Zhivopistev, P. V. et. al, Uch. Zap. Perm. Gos, Univ., - -
(159), 238-42, (1966).
- 67.- Kubis, J. and J. Carsky, Lekar, Listy, 44-II, (8), 467-72-
(1964).
- 68.- Hong uk Joun and Byon Cho Kim, Chosun Kwahakwon Tongbo, --
(1), 33-5, (1964).
- 69.- Oshman, A.V., Tr. Ural'sk Nauchn.- Issled in Proektn. Inst.
Med. Prom., (7) 417-22, (1963).
- 70.- Kiparisova, S.L., Uch. Zap., Tsent. Nauchn.- Issled. Inst.
Olovyan. Prom., (1), 24-5, (1965).
- 71.- Horak, P. and J. Zyka, Cesk. Farm., 12 (6), 286-9, (1963).
- 72.- Patrovsky, V., Chem. Listy, 57 (9), 961-4, (1963).

- 73.- Nuriev, I.A. and G. Kh Efendiev, *Azerb. Khim. Zh.*, (2), ---
112-16, (1966).
- 74.- Zaklady Corniczo-Hutinicze "Boleslaw", Pol. 51, 928.
- 75.- Lomonosov, A.S. and F. Ya, Mil'shteim, *Zavod Lab.* 33 (1),--
14-16, (1967).
- 76.- Gusev, I.S., Pesis, S.A. and E.V. Sokolova, *Analit. Klim.*,--
20 (1), 67-71, (1965).
- 77.- Simon Fisel et al, *Rev. Roumaine Chim.*, 9 (8-9), 559-63, --
(1964).
- 78.- Chang-Shan Lind and Chi-Hsiu Tsai, *Hsueh Tung Pao*, (10), -
632-5, (1963).
- 79.- Cyrankowska, M. and J. Downarowicz *Chem. Anal.*, 12 (1), - -
137-42, (1976).
- 80.- Zuzuki, Toshio, *Bunseki Kagaku*, 14 (2), 130-4, (1965)
- 81.- Jeffery, G.P., *Chemical Methods of Rock Analysis*, Pergamon-
Press, pp. 421-25, (1970).
- 82.- Wolf de, M.N.J. and J.B. Lenstra, *Pharm. Weekbland*, 99 (16),
377-82, (1964).
- 83.- ASTM, E 396-72a, *Chemical Analysis of Cadmium metal*, - - -
Philadelphia, (1972).
- 84.- ASTM, *Annual book of ASTM Standars*, Part 12, E 396, pp. - - -
725-26 (1974).
- 85.- Miketukova, V. and K. Kac1, *Cesk. Farm.*, 14 (9), 470-4, - -
(1965).
- 86.- Aleksandrov, Al., At. Dimitrov, *Nauchn. Tr. Plovdivki Univ.*
Mat., Fiz. Khim. Biol., 10 (1), 93-9, (1972).
- 87.- Fornaseri, A. and A. Penta, *Metal Ital.*, 55 (8), 437-41, - -
(1963).
- 88.- Gurkina, T.V. and Ya. E. Litinova, *Khim Tekhnol.*, (6), - - -
143-54, (1967).
- 89.- Wilson, J.W. Jr. and Hausman, R., 64 (1), 154-9, (1964).

- 90.- Berman Eleanor, At. absorption Newsletter, 6 (3), 57-60, -- (1967)
- 91.- Kubasik, Norman P., T. M. Volosin, Clin. Chem, 19 (9), - -- 954-8, (1973).
- 92.- Slavin, W. Rieders, F. and V. Cordova, Atomic absorption -- Newsletter, Jan. (1964).
- 93.- Marowky, Gerd. Fresenius, Z. Anal. Chem., 253 (4), 267-71, - (1971).
- 94.- Henke, G. and A. Fitzek, Arch. Toxikol, 21 (3), 266-72, --- (1971)
- 95.- Maravsky, G.J., Radonal. Chem., 8 (1), 27-32, (1971)
- 96.- Jaffrezic, H., et al, Radioanal Chem., 18 (1), 49-53, (1973)
- 97.- Barnes, L.I. et al, Anal. Chem., 45, 880, (1973)
- 98.- Polyanskii, V.A., I. Yu. Turkin, Anal Metody Geokhim. Issled, Mater, Geokhim. Konf., 4th, 82-4, (1970)
- 99.- Agrinier, H., Chim. Anal., 53 (4), 247-50, (1971)
- 100.- Boenig, G., H. Heigener, Landwirt. Forsch, 26 (1), 81-3, -- (1973).