

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

МОЛИБДЕН

Mo

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

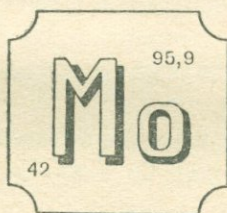
---

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МОЛИБДЕНА

А. И. Бусев

---

10257



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
Москва 1962



Главный редактор

академик *А. П. Виноградов*

Редакционная коллегия:

*И. П. Алимарин, А. К. Бабко, А. И. Бусев, Э. Е. Вайнштейн,  
А. П. Виноградов, А. Н. Ермаков, В. И. Кузнецов, П. Н. Палей,  
Д. И. Рябчиков, И. В. Тананаяев, Ю. А. Черников*

Редактор тома «Аналитическая химия молибдена»

*И. П. Алимарин*

Адрес редколлегии:

Москва, В-334, Воробьевское шоссе, 47а,  
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

---

## ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР приступил к изданию серии монографий по аналитической химии отдельных элементов. Эта серия — «Аналитическая химия элементов» — составит около пятидесяти томов. Потребность в подобного рода издании давно назрела. Вместе с тем у нас накопился огромный опыт многочисленных лабораторий и теперь стало возможным и необходимым его подытожить. Таким образом возникло настоящее издание — серия «Аналитическая химия элементов», — которое осуществляется впервые. Аналитическая химия любого элемента и его различных соединений в настоящее время представляется чрезвычайно разнообразной как вследствие сложности современных объектов исследования и широты диапазона концентраций, которые бывает необходимо определить, так и вследствие разнообразия используемых методов.

В связи с этим для монографий был разработан общий план как в смысле содержания, так и последовательности изложения материала.

В монографиях содержатся общие сведения о свойствах элемента и его соединений. Затем излагаются химические реакции, являющиеся основанием для аналитических целей. Методы как физические, физико-химические, так и химические излагаются применительно для количественного определения данного химического элемента, начиная с анализа сырья, далее типичных полупродуктов производства и, наконец, конечной продукции, — металлов или сплавов, окисей, солей и других соединений и материалов. Как правило, приводятся принципы определения и, где это необходимо, дается точное описание всего процесса определения. Необходимое внимание уделяется быстрому методом анализа. Самостоятельное место занимает изложение методов опре-

деления так называемых элементов-примесей в чистых материалах.

Обращается внимание на точность и чувствительность методов в связи с общей тенденцией повышения чувствительности методов определения следов элементов-примесей.

Монографии содержат обширную литературу, доведенную до последних лет, они рассчитаны на широкий круг химиков, в первую очередь химиков-аналитиков исследовательских институтов и заводских лабораторий различных отраслей хозяйства, а также на химиков-преподавателей и студентов химических высших учебных заведений.

К составлению монографий привлечены наши крупнейшие специалисты, имеющие собственный опыт работы в области аналитической химии того или иного химического элемента.

Отдельные тома серии «Аналитическая химия элементов» будут выходить самостоятельно, по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, таллию, урану, рутению, молибдену; готовятся к печати монографии по аналитической химии плутония, калия, бора и др.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

При систематизации и критическом обобщении имеющегося фактического материала по аналитической химии молибдена, рассеянного по многочисленным, часто малодоступным изданиям, рассмотрены все известные автору методы обнаружения, отделения и определения молибдена, в том числе специальные методы его определения в промышленных и природных объектах. На основании литературы и личного опыта отмечены преимущества, недостатки и границы применения многих методов, указаны их чувствительность, точность и воспроизводимость результатов. Подробно описаны наиболее надежные и проверенные методы.

Необходимо отметить, что большое число химических реакций молибдена почти не изучено с точки зрения требований аналитической химии: недостаточно исследованы равновесные системы, представляющие интерес для аналитической химии, условия образования и растворения многих осадков и процессы комплексообразования.

При составлении монографии принята во внимание русская и иностранная литература, опубликованная до середины 1961 г. В отдельных случаях указана и более поздняя литература.

Было признано нецелесообразным приводить к монографии обширную литературу по спектральному, а также рентгеноспектральному методам определения молибдена. Относящаяся к этому разделу литература насчитывает много сотен названий и практически доступна спектроскопистам.

Автор выражает искреннюю благодарность К. Н. Михалевичу, а также многочисленным отечественным и зарубежным коллегам за присылку публикаций по молибдену. Все они были приняты во внимание при написании монографии.

Просьба к читателям сообщить свои критические замечания по адресу: Москва В-234, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Кафедра аналитической химии.

*А. И. Бусев*

## Глава I

### ✓ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МОЛИБДЕНА

Молибден находится в шестой группе периодической системы, в подгруппе хрома. Его порядковый номер 42, атомный вес 95,94 (1961) \*. Распределение электронов в атоме молибдена следующее:

K	L	M	N	O
1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s
2	2 6	2 6 10	2 6 5	1

Природный молибден представляет смесь изотопов [276] с массой 92, 94, 95, 96, 97, 98 и 100; каждого из изотопов содержится соответственно 15,86; 9,12; 15,70; 16,50; 9,45; 23,75 и 9,62%. Для молибдена получены радиоактивные изотопы с массой 90, 91, 93, 99, 101, 102, 105. При различных исследованиях наиболее часто применяются радиоактивный изотоп  $\text{Mo}^{99}$  (период полураспада 67 час., излучает  $\beta$ -частицы и  $\gamma$ -лучи).

Атомы молибдена могут находиться в шести различных степенях окисления: 0, +2, +3, +4, +5 и +6. Координационное число молибдена может быть равным 4, 6 и 8. Для аналитической химии имеют значение степени окисления +6, +5 и +3.

Молибден в наиболее устойчивых при обычных условиях соединениях проявляет различную степень окисления. Так, кислород и фтор образуют наиболее устойчивые соединения с молибденом в степени окисления +6 ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoF}_6$ ), хлор дает наиболее устойчивое соединение в степени окисления молибдена +5 ( $\text{MoCl}_5$ ), а бром и сера — в степени окисления молибдена +4 ( $\text{MoBr}_4$ ,  $\text{MoS}_2$ ).

Приблизительные величины окислительно-восстановительных потенциалов молибдена в различных степенях окисления в раст-

\* Ранее принятые величины атомного веса молибдена см. [742].

ворах имеются в книге В. М. Латимера [187], см. также [653, 1460] и стр. 92.

Несмотря на то, что молибден был открыт в 1778 г. Шееле и его различные соединения были описаны еще Берцелиусом, химия этого элемента в настоящее время разработана еще недостаточно. В литературе часто встречаются противоречивые утверждения, а многие вопросы не нашли своего окончательного решения. Причины такого состояния химии молибдена следует искать, с одной стороны, в многообразии его химических свойств, с другой, — в сходстве многих его соединений в различном валентном состоянии, а также — в недостаточности применяемых до настоящего времени методов исследования.

Для молибдена, по-видимому, характерны реакции диспропорционирования. Очень легко может изменяться координационное число молибдена при сравнительно небольшом изменении условий.

Ионы молибдата в растворах легко дают агрегаты, образуя различные полиионы вследствие реакции полимеризации-конденсации, контролируемой рН и концентрацией соединения шестивалентного молибдена. Изучению состояния шестивалентного [31, 32, 386, 387, 534, 545, 562, 588, 622, 653, 654, 660, 865, 866, 887, 953, 1005, 1006, 1413, 1460], а также пентавалентного [28, 1288, 1346] молибдена в растворах при различных условиях посвящен ряд исследований. При  $\text{pH} > 7$  в водной фазе преобладают, насколько известно, ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  [654]. Понижение рН вызывает образование полимерных соединений [865, 866]; некоторые из них, как, например, ион парамолибдата  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , хорошо охарактеризованы различными методами [534, 545, 660, 1005, 1006, 1413]. При рН около 0,9 находится изоэлектрическая точка [545], анионы парамолибдатов переходят в полимеризованные катионы молибденила, происходит осаждение гидратированной трехокиси молибдена. При дальнейшем увеличении кислотности добавлением серной или соляной кислот осадок трехокиси молибдена растворяется, так как анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{Cl}^-$  образуют с молибденом комплексные ионы\*. Некоторые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в серноокислых\*\*, серноокислых и хлорноокислых растворах шестивалентный молибден находится в форме полимеризованных катионов [622, 653, 1460]. Джонс [887] высказал достаточно убедительные соображения относительно существования в сильноокислых растворах трехокиси молибдена комплексных ионов  $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ .

Несмотря на то, что в слабоокислых растворах существуют ионы парамолибдата, ряд реагентов взаимодействует при таких

\* Хлорная кислота растворяет трехокись молибдена в относительно небольших количествах.

\*\* Кривые светопоглощения растворов молибдата в 6 М НСl см. [1074].

условиях с шестивалентным молибденом в форме катиона  $\text{MoO}_2^{2+}$ . Например, 8-оксихинолин при pH 2,24 осаждает  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ . Это дает основание предположить, что в растворе при pH 2,24 наряду с анионами парамолибдата  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (которые, кстати, не осаждаются 8-оксихинолином) находятся небольшие количества катионов  $\text{MoO}_2^{2+}$  [1230]. По мере осаждения  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  анионы парамолибдата переходят в ионы  $\text{MoO}_2^{2+}$ .

Некоторые системы, содержащие молибден, могут быть очень сложными, так как в них одновременно и независимо происходят два или более процесса, в результате чего получается смесь нескольких соединений. Природа образующихся соединений и их количества зависят иногда в значительной степени от температуры, концентрации, pH раствора, редокспотенциала, относительных количеств исходных веществ и других факторов.

Трехокись молибдена  $\text{MoO}_3^*$ , растворимые молибдаты щелочных металлов и галогениды молибдена образуют комплексные соединения с органическими компонентами, прежде всего с органическими кислород-, азот- и серусодержащими соединениями. Обзор таких комплексных соединений опубликован Шпенглером и Гензхеймером [1382]. Относительно лучше изучены соединения шестивалентного молибдена. О соединениях молибдена низших валентностей имеется сравнительно мало достоверных данных.

Соединения молибдена катализируют различные реакции окисления-восстановления. Это используется для обнаружения (стр. 101) и количественного определения (стр. 243) молибдена.

Сведения о химии молибдена и о многочисленных его применениях можно найти в справочнике Гмелина [742], монографии Килефера и Линца [917], а также в обзорных статьях [916].

По аналитической химии молибдена и ее отдельным вопросам имеется много обзоров [11, 12а, 22, 48, 55, 95, 134, 175, 211, 217, 218, 241, 273, 280, 282, 310, 341, 360, 390, 404, 406, 418—420, 426, 428, 441, 453, 468, 473, 558, 566, 583, 587, 605, 703, 715, 720, 733, 742, 822 843, 859, 877, 917, 929, 992, 1001, 1045, 1071, 1078, 1091, 1151, 1166, 1220, 1246, 1248, 1258, 1283, 1350, 1371, 1430, 1431, 1489] Опубликована библиография работ на русском языке за 1941—1952 гг. [53].

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Для обнаружения, отделения и количественного определения молибдена наибольшее значение имеют следующие его неорганические соединения: окислы молибдена; сульфиды молибдена; тиомолибдаты; молибдаты свинца, бария, стронция, кальция,

\* Обнаружение кислотных свойств  $\text{MoO}_3$  см. [671].

кадмия, одновалентной ртути, серебра; ферроцианиды молибдена; перекисные соединения шестивалентного молибдена; роданидные соединения пентавалентного молибдена.

Для экстракционных и хроматографических методов отделения молибдена от других элементов имеют значение его галогенидные соединения.

Молибден образует окислы в различных валентных состояниях. Свойства тех из них, которые используют в аналитической химии молибдена, описаны на стр. 155.

### ✓ Сероводород и сульфиды щелочных металлов

Молибден образует следующие сульфиды:  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  [742, 917]. Для аналитической химии имеет значение главным образом трисульфид  $\text{MoS}_3$ .

Шестивалентный молибден осаждают в форме трисульфида различными методами: сероводородом из слабокислых растворов под давлением или без давления; подкислением растворов тиомолибдатов; тритиокарбонатом натрия; тиосульфатом аммония; тиоацетамидом; тиоуксусной кислотой.

Осадок трисульфида молибдена легко растворяется в растворах сульфида аммония с образованием тиомолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ . Растворы сульфидов натрия и калия также легко растворяют трисульфид. Последний растворяется в растворах едких щелочей [456] с образованием тиомолибдатов, содержащих серу и кислород.

При подкислении растворов тиомолибдатов выделяются осадки [1434] различного состава:  $\text{MoO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MoOS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [1226],  $\text{MoS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [1434]. Состав осадков зависит от условия приготовления растворов тиомолибдатов и других факторов.

Дисульфид молибдена легко растворяется в растворах полисульфидов щелочных металлов с образованием соответствующих тиомолибдатов.

Анионы тиомолибденовой кислоты  $\text{MoS}_4^-$  осаждаются различными комплексными катионами и органическими основаниями (стр. 15 и 162). Небольшие количества сульфида молибдена извлекаются (флотируются) диэтиловым эфиром [481].

✦ Осаждение трисульфида молибдена сероводородом из подкисленных растворов. Имеются самые различные указания относительно условий количественного осаждения шестивалентного молибдена сероводородом из кислых растворов [95, 448, 517, 611, 665, 855, 929, 1001, 1107, 1147, 1204, 1402, 1412, 1457, 1468, 1529, 1552, 1553].

По мнению одних авторов [448, 1107, 1468], молибден количественно осаждается сероводородом только под давлением в

специальной толстостенной склянке; по данным других исследователей [95, 517, 929, 1001, 1412, 1529], удовлетворительные результаты получаются также при осаждении молибдена из слабосерноокислого, слабосоляноокислого или слабоазотнокислого растворов без применения давления, если через раствор пропускать сильную струю сероводорода. Однако в этом случае в растворе все же остаются небольшие количества молибдена вследствие его частичного восстановления сероводородом с образованием окрашенных в синий цвет соединений. Остающиеся следы молибдена можно выделить добавлением к фильтрату персульфата аммония и пропусканьем сероводорода [95]. Для того чтобы по возможности избежать восстановления молибдена, нужно пропускать сероводород в раствор при комнатной температуре [95, 1412].

Неполное осаждение трисульфида молибдена сероводородом из растворов молибдата может быть вследствие образования молибденовой сини; образования тиомолибдата в слабокислых растворах; растворения трисульфида при повышенной концентрации кислоты.

Оптимальные условия осаждения молибдена следующие: концентрация кислоты в анализируемом растворе должна быть в пределах 0,02—0,1 N относительно  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [1412]; концентрация молибдена — не выше 30 мг  $\text{MoO}_3$  на 100 мл раствора [1412]; раствор не должен содержать заметных количеств сильных окислителей, а также ионов мышьяковой и фосфорной кислот. Сероводород необходимо пропускать энергично в холодный раствор в течение 5—10 мин. Раствор объемом около 300 мл с осадком кипятят затем около 10 мин., не прерывая пропускание сероводорода, затем дают охладиться в течение 1 часа, и осадок трисульфида молибдена отфильтровывают [1412].

Рекомендуется [1402] осаждать трисульфид молибдена сероводородом из муравьинокислых растворов. Шестивалентный молибден полностью осаждается в виде сульфида в присутствии  $\text{HCOOH}$ , точно так же, как в присутствии минеральных кислот либо уксусной или щавелевой кислот [1402]. Для того чтобы получить хорошо отфильтровываемый осадок, следует добавлять муравьиную кислоту непосредственно перед осаждением сероводородом к холодному раствору. При осаждении на холоду не мешают  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ ; они даже благоприятствуют получению зернистого осадка. Сульфид, осажденный из муравьинокислого раствора, высушивают при  $250^\circ\text{C}$  в струе  $\text{CO}_2$  до постоянного веса, причем выделяется свободная сера и остается чистый  $\text{MoS}_3$ , который взвешивают (в бюксе).

Ягода и Фалес [1552] осаждали шестивалентный молибден из муравьинокислых растворов при  $0^\circ\text{C}$  с добавлением насыщенной сероводородной воды.

Мозер и Бер [1107] обнаружили, что в бутылки под давлением можно осадить практически любое количество молибдена сероводородом из 1 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, однако, если концентрация молибдена ниже 0,1 г (вычислено на MoO<sub>3</sub>) на 100 мл раствора, то осаждение нужно производить при более высокой концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Верц [1529] количественно осаждал небольшие количества молибдена из растворов в 3%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> пропусканием быстрого тока сероводорода в течение 15 мин. при 80—85°C.

По Файглю [665] добавление раствора иода в иодиде калия обеспечивает количественное осаждение шестивалентного молибдена пропусканием сероводорода при обычном давлении. Портер [1204] добавлял иодид аммония и осаждал сульфид молибдена сероводородом под давлением. Однако опыты показали, что добавление названных веществ не влияет на осаждение сульфида молибдена [1001, 1412].

В присутствии больших количеств нейтральных солей осаждается трисульфид молибдена из кислого раствора только после сильного разбавления и одновременной нейтрализации свободной кислоты [611].

Шестивалентный молибден количественно осаждается [1147] быстрым током сероводорода (5 мин.) при последующем оставлении раствора с осадком на ночь, если концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl или HF находится в пределах соответственно 1,0—1,7, 0,07—1,0 и 0,3—1,3 *N*.

Молибден осаждают сероводородом из раствора в смеси HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при анализе молибден-титановых сплавов [1147]. Полученный осадок сульфида молибдена переводят в MoO<sub>3</sub> прокаливанием при 500°C, а трехокись молибдена взвешивают. Весь молибден должен находиться перед осаждением сероводородом в шестивалентном состоянии (пяти- и трехвалентный молибден количественно не осаждается сероводородом из кислых растворов).

Шестивалентный молибден осаждают сероводородом из кислых растворов при его определении в сталях, ферромолибдене и металлическом молибдене [10, 340, 644, 1553].

Диацетилтолуол-3,4-дигиол или толуол-3,4-дигиол в следовых количествах ускоряет коагуляцию сульфида молибдена и сульфидов других металлов, полученных в кислых растворах [573]. В этом случае поверхность частиц осажденных сульфидов становится гидрофобной (вследствие образования меркаптидов). Сульфид молибдена быстро осаждается из горячего раствора при концентрации 0,003—0,03 *M* Mo и 0,3—0,4 *N* HCl после добавления триацетамида и нескольких капель этанольного раствора диацетилтолуол-3,4-дигиола (1—5 мг последнего растворяют в 0,5 мл этанола). Фильтрат бесцветен и не содержит молибдена уже через 3—5 мин.

При осаждении молибдена сероводородом осадок коагулирует заметно медленнее. Молибденовая синь не образуется,

фильтрат бесцветен и содержит через 4—6 мин. следы молибдена.

Добавление следов диацетилтолуол-3,4-дитиола заметно катализирует появление окраски (голубой, желтой или розовой) в среде горячей 0,3—0,4 *N* HCl вследствие восстановления шестивалентного молибдена [573].

Молибден не осаждается сероводородом из растворов, содержащих избыток аммонийной соли тиогликолевой кислоты [525].

Трисульфид молибдена, полученный осаждением сероводородом, изучали термогравиметрическим методом [636, 637, 642].

† **Осаждение трисульфида молибдена подкислением растворов тиомолибдатов.** Выделение 0,008—0,05 г Мо в форме трисульфида разложением тиосоли при помощи кислоты значительно проще, чем осаждением сероводородом. Шестивалентный молибден полностью осаждается в форме сульфида при добавлении избытка HCl к раствору сульфида молибдена в растворе сульфида аммония [1388, 1432—1434]. Вес полученного осадка соответствует формуле  $\text{MoS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [1434]. Условия осаждения см. на стр. 158.

Сульфид молибдена осаждают подкислением растворов тиомолибдата при анализе руд и минералов, молибденсодержащих свинцовых шламов, ферромolibдена, молибдата кальция и других технических материалов [466, 798, 1461, 1462].

**Осаждение трисульфида молибдена тритиокарбонатами.** Тритиокарбонат натрия или калия ( $\text{Na}_2\text{CS}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CS}_3$ ) количественно осаждает шестивалентный молибден в форме трисульфида [721, 885]. Тритиокарбонаты имеют некоторые преимущества по сравнению с  $\text{H}_2\text{S}$ : 1) меньшая продолжительность осаждения; 2) практически количественное выделение сульфида молибдена за один раз без применения давления; при этом не наблюдается голубого окрашивания фильтрата вследствие частичного восстановления шестивалентного молибдена; 3) допустимость изменения концентрации кислоты в сравнительно широком интервале. Полученный осадок легко отфильтровывается и промывается.

Оптимальная концентрация серной кислоты при осаждении сульфида молибдена тритиокарбонатом натрия составляет 0,6—2,0 *N* [721]. Изменение концентрации серной кислоты в этих пределах не влияет на полноту осаждения молибдена и сказывается только на морфологии осадка  $\text{MoS}_3$ . Оптимальная концентрация соляной кислоты составляет 0,5—1,3 *N*. В азотнокислых растворах удовлетворительные результаты не получаются.

При осаждении сульфида молибдена тритиокарбонатом натрия из щелочных растворов полученный осадок имеет слизистый характер и отфильтровывается с трудом [721].

**Осаждение трисульфида молибдена тиосульфатом аммония.** Сульфид молибдена удобно осаждать из кислых растворов при помощи тиосульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  при добавлении гипофосфита натрия [1244]. Полученный осадок сульфида молибдена прокаливают до  $\text{MoO}_3$ , последний взвешивают. Мешают  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ . Метод был успешно применен при определении молибдена в сталях и ферромolibдене.

**Осаждение трисульфида молибдена тиаоацетамидом.** Фляшка и Якоблевич [690, 691] количественно выделяли молибден в форме сульфида  $\text{MoS}_3$  из 1 N  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тиаоацетамидом  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , нагревая час при  $100^\circ\text{C}$  под давлением. Получаемый осадок очень легко отфильтровывают и промывают (тигель Гуча А2). Его прокаливают до  $\text{MoO}_3$ , последний взвешивают. Восстановление шестивалентного молибдена не наблюдается. Тиаоацетамид имеет несомненные преимущества по сравнению с сероводородом при осаждении молибдена.

Сульфид молибдена можно осаждать не только из растворов в 1N  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но также из слабощелочного раствора молибдата добавлением тиаоацетамида и последующим постепенным подкислением раствора (без применения давления). Однако получаемый при этом сульфид молибдена очень медленно отфильтровывается через тигель А2 (лучше отфильтровывать через бумажный фильтр).

При выделении молибдена из кислых растворов тиаоацетамидом получается плотный, легко отфильтровываемый и промываемый осадок  $\text{MoS}_3$  [1063].

Оптимальная концентрация серной кислоты при выделении сульфида молибдена тиаоацетамидов составляет приблизительно 1 N [1063].

Сульфид молибдена количественно выделяется без применения давления, если был взят 5- или 10-кратный избыток кристаллического тиаоацетамида [1063]. Фляшка и Якоблевич [690, 691] осадили  $\text{MoS}_3$  относительно небольшим избытком тиаоацетамида под давлением (из кислых растворов). В этом случае при однократном выделении молибдена без применения давления всегда получались низкие результаты. Одновременно наблюдается частичное восстановление шестивалентного молибдена.

Фляшка [689] изучал возможность применения тиаоацетамида для количественного осаждения молибдена и других элементов в форме сульфидов в микроанализе.

Комплексон III не маскирует молибдена при его осаждении тиаоацетамидом (из щелочной среды). Относительно поведения  $\text{Ag}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Se}$  в кислом, нейтральном и щелочном растворах в присутствии и отсутствие комплексона III см. [690].

Осаждение сульфида молибдена из кислых растворов при помощи тиаоацетамида [691]. К анализируемому раствору прибавляют  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до концентрации не более  $1\text{ N}$  (при концентрации  $1,5\text{--}2\text{ N}$   $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  молибден количественно осаждается за два приема). Затем прибавляют достаточное количество 2%-ного водного раствора тиаоацетамида (теоретически на каждые  $10\text{ мг}$   $\text{MoO}_3$  необходимо  $0,75\text{ мл}$  этого раствора), сосуд закрывают и нагревают на водяной бане, пока раствор над осадком не станет прозрачным. Даже при небольших количествах молибдена осаждение заканчивается менее, чем через час. По охлаждению сосуд открывают, причем запах  $\text{H}_2\text{S}$  указывает на то, что было взято достаточное количество тиаоацетамида. Осадок сульфида молибдена отфильтровывают через тигель Гуча А2 и промывают 1%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащим немного тиаоацетамида. Еще влажный осадок в тигле покрывают кружочком обеззоленной фильтровальной бумаги и прокаливают при  $500^\circ\text{C}$  до  $\text{MoO}_3$ . Последний взвешивают. При выделении  $25\text{--}250\text{ мг}$   $\text{MoO}_3$  таким путем были получены удовлетворительные результаты.

Осаждение сульфида молибдена из щелочных растворов при помощи тиаоацетамида [691]. К слабоаммиачному раствору молибдата прибавляют необходимое количество тиаоацетамида и нагревают до кипения (достаточно прибавлять 20—30%-ный избыток тиаоацетамида). Раствор окрашивается в желтый цвет. Нагревание прекращают и прибавляют по каплям разбавленную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; при этом раствор становится красным. Дальнейшее прибавление кислоты приводит к выделению черного осадка сульфида. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащим немного тиаоацетамида. Еще влажный фильтр озолотят, и осадок прокаливают при  $500^\circ\text{C}$ . При выделении  $25\text{--}250\text{ мг}$   $\text{MoO}_3$  получаются удовлетворительные результаты. Фильтрат иногда окрашен в слабо-голубой цвет, однако это не искажает результаты.

Мак-Нерни и Уагнер [1063] определяли молибден в его сплавах с титаном осаждением  $\text{MoS}_3$  при помощи тиаоацетамида.

**Осаждение трисульфида молибдена тиаоуксусной кислотой.** Херштейн [810, 811] осаждал  $\text{MoS}_3$  тиаоуксусной кислотой. При определении молибдена в его соединениях [810] осаждение производят из сильноокислого раствора. Определение заканчивают взвешиванием  $\text{MoO}_3$ . В качестве осадителя молибдена тиаоуксусная кислота не приобрела большого значения.

Трисульфид молибдена, полученный осаждением тиаоуксусной кислотой, изучали термогравиметрическим методом [636, 637, 642].

\* \* \*

Реакцию осаждения трисульфида молибдена используют для обнаружения (стр. 99) и отделения (стр. 113) молибдена от различных элементов, а также в некоторых случаях — для фотометрического определения [454, 704, 1055, 1079, 1523]. Трисульфид молибдена, полученный многими из рекомендуемых методов, не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к весовым формам (см. стр. 156). Высушенный осадок трисульфида обычно осторожно прокаливают при температуре около  $450^\circ\text{C}$  (стр. 156) и взвешивают полученную  $\text{MoO}_3$ . Метод перевода  $\text{MoS}_3$  в весовую форму  $\text{MoS}_2$  не имеет большого практического значения. Иногда осадок  $\text{MoS}_3$  целесообразно растворять в кислоте и заканчивать определение молибдена каким-либо титриметрическим или гравиметрическим методом.

**Осаждение тиомолибденовой кислоты органическими основаниями и комплексными катионами.** Г. Шпаку и сотрудники [1378] получили вполне устойчивые соли тиомолибденовой кислоты  $H_2[MoS_4]$  с различными основаниями: акридином  $2(C_{13}H_9N) \cdot H_2[MoS_4]$ , этилендиамином  $C_2H_8N_2 \cdot H_2[MoS_4]$ , уротропином  $2[(CH_2)_6N_4] \cdot H_2[MoS_4]$ , *o*-фенантролином  $2(C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O) \cdot H_2[MoS_4]$ , аминопиридином  $2(NH_2 \cdot C_5H_4N) \cdot H_2[MoS_4]$ , пиперазином  $[C_4H_{10}N_2 \cdot H_2[MoS_4]]$ . Названные соли несколько более устойчивы при осторожном подкислении, чем свободные ионы тиомолибденовой кислоты.

Получены различные соли тиомолибденовой кислоты с комплексными неорганическими катионами [1378]. Молибден количественно осаждается при определенных условиях в форме кристаллического соединения  $[Cr(NH_3)_5Cl][MoS_4]$  кирпично-красного цвета [1376, 1378, 1381]. Осадок незначительно растворим, легко отфильтровывается и промывается; он удовлетворяет требованиям, предъявляемым к формам выделения и взвешивания [1376, 1381]. Фактор пересчета на молибден составляет 0,2419. Метод описан на стр. 162.

Ацетат три-н. бутиламмония дает с  $(NH_4)_2[MoS_4]$  окрашенную в оранжевый цвет соль, экстрагируемую органическими растворителями [1577]. Существует параллелизм между экстрагируемостью тиомолибдата в присутствии три-н. бутиламина при помощи  $CH_2Cl_2$  и другими растворителями и адсорбцией тиомолибдата аммония на анисоните, например дауэкс I [1576].

### **Соли свинца, бария, стронция, кальция, кадмия, ртути, серебра**

**Осаждение молибдата свинца.** При добавлении раствора соли свинца к раствору молибдата образуется белый зернистый осадок. Реакцию осаждения ионов молибдата ионами свинца и свойства образующегося  $PbMoO_4$  изучали многие исследователи [334, 534, 637, 462, 1357, 1520, 1542].

Свежеосажденный молибдат свинца заметно растворим в  $HNO_3$  [1357, 1520] и других сильных кислотах [1520] и мало растворим в растворах ацетата аммония или натрия [1520]. Практически он не растворим в уксусной кислоте [1520]. Была изучена растворимость  $PbMoO_4$  при  $25^\circ C$  в растворах  $HNO_3$  и  $HClO_4$  различных концентраций, в присутствии и отсутствие  $Pb(NO_3)_2$  и молибдата натрия [1542]. Растворимость  $PbMoO_4$  в последних случаях очень мала; она составляет  $0,5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-6}$  мол/л. Растворимость в воде и  $0,1 N HNO_3$  составляет соответственно  $(5,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$  и  $(5,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$  мол/л [334]. Произведение растворимости равно  $2,5 \cdot 10^{-11}$  [334]. Осадок  $PbMoO_4$  настолько мало растворим в воде, что нет опасности потерять его при промывании разбавленным раствором  $NH_4NO_3$  [1520].

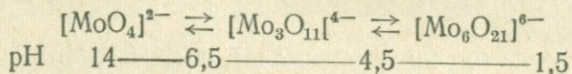
Молибдат свинца адсорбирует молибдат аммония из его раствора при осаждении [1520]. В случае объемистого осадка, полученного с ацетатом свинца как осадителем, адсорбция настолько велика, что осадок при умеренном прокаливании темнеет [1520].

Молибдат свинца был изучен термогравиметрическим методом [637, 642].

На осаждении  $PbMoO_4$  основаны гравиметрические (стр. 160) и титриметрические (стр. 167) методы определения молибдена, часто используемые на практике.

**Осаждение молибдата бария.** При добавлении раствора хлорида бария к холодному раствору молибдата натрия выделяется осадок молибдата бария [1357].

Рао, Пани и Сиркар [1231, 1234] изучали осаждение молибдата бария в зависимости от рН раствора. Как известно, состояние ионов молибденовой кислоты в растворе зависит от рН:



При рН 2,85 в растворе находятся главным образом ионы  $[Mo_6O_{21}]^{6-}$ , концентрация ионов  $[MoO_4]^{2-}$  ничтожно мала, а молибдат бария  $BaMoO_4$  не осаждается. При рН 4,18 начинается осаждение  $BaMoO_4$ . При этом значении рН концентрация ионов  $[MoO_4]^{2-}$  такова, что достигается величина произведения растворимости молибдата бария. При рН 6,5—14 в растворе находятся главным образом ионы  $[MoO_4]^{2-}$ , и молибдат бария осаждается количественно. Состав осадка, полученного при всех значениях рН, соответствует формуле  $BaMoO_4$  [1231, 1234]. Однако при определенных условиях образуется также  $Ba_2H_2Mo_6O_{21}$  [534].

На растворимость молибдата бария большое влияние оказывает рН раствора. Он полностью растворим в кислотах.

Сведения о растворимости молибдата бария в воде противоречивы. По опытам Смита и Бредбэри [1357], 1 ч. молибдата бария растворяется в 17 200 ч. воды при 25°С. По другим данным, 1 ч. молибдата бария растворяется в 14 000 ч. воды при 25°С [1524]. Растворимость молибдата бария в воде при 0, 20, 50, 80 и 100°С составляет соответственно 0,5, 0,7, 1,1, 1,7 и 2,1 мг Мо на 100 г раствора [229].

Рао [1225] определил произведение растворимости  $BaMoO_4$ , которое оказалось равным  $3,41 \cdot 10^{-8}$ .

Молибдат бария был изучен термогравиметрическим методом [637, 642].

На осаждении  $BaMoO_4$  основан гравиметрический метод определения молибдена (стр. 161). О титриметрическом определении молибдена в форме  $BaMoO_4$  см. стр. 171.

**Осаждение молибдата стронция.** Ионы молибдата количественно осаждаются в форме  $\text{SrMoO}_4$  при pH 6—8 [546, 547]. При более низких pH были выделены  $\text{Sr}_{10}\text{Mo}_9\text{O}_{37}$ ,  $\text{SrMo}_8\text{O}_{25}$  и  $\text{Sr}_6\text{Mo}_3\text{O}_{15}$ .

Осадок молибдата стронция внешне очень напоминает молибдат бария [1357]. 1 ч. молибдата стронция растворяется в 9 600 ч. воды при  $17^\circ \text{C}$  [1357]. Растворимость молибдата стронция в воде при 0, 20, 50, 80 и  $100^\circ \text{C}$  составляет соответственно 1,1; 1,2; 1,3; 1,4, и 1,5 мг Мо на 100 г раствора [229].

Молибдат был определен в форме  $\text{SrMoO}_4$  гравиметрическим методом (стр. 162).

**Осаждение молибдата кальция.** При добавлении раствора  $\text{CaCl}_2$  к холодному разбавленному раствору молибдата натрия осадка не образуется [1357]. При введении этанола или нагревании до кипения появляется белый зернистый осадок, частично растворимый в воде и практически не растворимый в этаноле. Добавление уксусной кислоты ( $1/3$  объема) полностью предотвращает образование осадка [1357]. Шестивалентный молибден количественно осаждается избытком  $\text{CaCl}_2$  в форме  $\text{CaMoO}_4$  из щелочного нагретого раствора.

Растворимость  $\text{CaMoO}_4$  в воде при 0, 20, 50, 80 и  $100^\circ$  составляет соответственно 2,1; 2,3; 2,8; 7,4, и 9,6 мг Мо на 100 г раствора [229, 286].

Молибдат кальция был изучен термогравиметрическим методом [637, 642, 1177].

Осаждение  $\text{CaMoO}_4$  применялось при гравиметрическом и непрямом комплексонометрическом определении молибдена (стр. 171). Показана возможность отделения небольших количеств Re от Mo (стр. 118).

**Осаждение молибдата кадмия.** Молибдат кадмия не растворим в воде, он выделяется в форме тяжелого зернистого осадка, растворимого в аммиаке, кислотах и растворе KCN [1357]. При гравиметрическом определении молибденовой кислоты осаждением и взвешиванием  $\text{CdMoO}_4$  были получены по одним данным [1357] большей частью несколько завышенные результаты, по другим [880] — удовлетворительные. Ионы  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$  мешают.

Молибдат кадмия был изучен термогравиметрическим методом [637, 641, 642].

**Осаждение молибдата одновалентной ртути.** Растворы солей одновалентной ртути при определенных условиях количественно осаждают ионы молибдата, что используется для выделения молибдена в случае анализа минералов и горных пород [492, 816, 868, 1466]. При проверке этого метода были получены большей

частью слишком высокие результаты, но иногда результаты были занижены [1524]. Метод не может быть рекомендован для практического использования.

Молибдат одновалентной ртути был изучен термогравиметрическим методом [636, 637, 642, 1570].

Исследовалась возможность титрования ионов молибдата растворами солей одновалентной ртути [284, 626, 781, 1310].

Кондуктометрическое, потенциометрическое и амперометрическое титрование раствора молибдата раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  [781] показывает, что во всех случаях образуется осадок  $\text{Hg}_2\text{MoO}_4$ , хотя при pH 4—6 в растворе находятся ионы тримолибдата. При титровании раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  раствором молибдата также образуется осадок  $\text{Hg}_2\text{MoO}_4$ .

Диккенс и Бренеке [626] титровали раствор молибдата раствором  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$  с применением пластинки из молибденовой жести в качестве индикаторного электрода. Растворы должны быть нейтральными. Молибденовый электрод в данном случае, по-видимому, функционирует как водородный электрод. Метод не имеет практического значения. Мешают хлориды и другие ионы, образующие малорастворимые соединения с ионами одновалентной ртути.

Амперометрическое титрование молибдата раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  можно проводить с использованием вращающегося платинового микроэлектрода [284]. Конечная точка на кривых титрования выражена хорошо. Реакция между растворами  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  и молибдата изучалась амперометрически, по току восстановления ионов  $\text{Hg}_2^{2+}$  на капающем ртутном катоде [1310]; при этом были получены воспроизводимые результаты (погрешность составляла 1%).

**Осаждение молибдата серебра.** При добавлении раствора  $\text{AgNO}_3$  к раствору молибдата натрия немедленно образуется белый творожистый осадок молибдата серебра\* [1357]. И. М. Кулешов [174] получал нормальный молибдат серебра сплавлением стехиометрических количеств  $\text{MoO}_3$  с  $\text{AgNO}_3$  (1 моль  $\text{MoO}_3$  и 2 моля  $\text{AgNO}_3$ ).

В 100 мл воды при 25° С растворяется 0,0044 г  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  [1056]. В разбавленных растворах  $\text{AgNO}_3$  растворимость  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  ничтожна [1056]. Вейнер и Борис [1515], используя концентрационную цепь, установили для растворимости величину 28 мг/л; произведение растворимости  $1,7 \cdot 10^{-12}$ .

Молибдат серебра легко растворим в  $\text{HNO}_3$  и в растворе KCN, разлагается едким натром.

\* Изучалось взаимодействие между растворами  $\text{AgNO}_3$  и молибдата натрия кондуктометрическим методом [1309] и растворами  $\text{AgNO}_3$  и молибдата стронция амперометрическим методом [782].

Точка плавления нормального молибдата серебра составляет  $483^{\circ}\text{C}$  [174]. В случае его прокаливании в течение 2 час. при  $1000^{\circ}\text{C}$  заметной убыли в весе и изменения состава не наблюдается [174]. При гравиметрических определениях  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  температура прокаливании должна быть  $250\text{--}500^{\circ}\text{C}$  [903].

Молибдат серебра был изучен термогравиметрическим методом [637, 642].

На осаждении ионов молибдата в форме  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  основаны гравиметрический (стр. 162) и титриметрический (стр. 171) методы определения молибдена. При попытке отделить молибдат от железа осаждением в форме  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  из ацетатного буферного раствора [1056] не удалось получить удовлетворительные результаты [469]. Осадок  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  всегда загрязнен железом [469].

### Перекись водорода

Соединения шестивалентного молибдена образуют с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кислом растворе желтое окрашивание [613, 1319]. Перекисное соединение шестивалентного молибдена устойчиво в среде  $1,5\text{--}18\text{ M H}_2\text{SO}_4$  [1156]. Максимум светопоглощения его растворов зависит от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [1156]. Максимум поглощения в хлорнокислых растворах находится при  $330\text{ мкк}$  [1442, 1571]; растворы подчиняются закону Бера в пределах  $0\text{--}150\text{ мкг/мл Mo}$  [1442], а по другим данным — в пределах  $1\text{--}10\text{ мг Mo на } 50\text{ мл}$  [1521]. Изменение концентрации  $\text{HClO}_4$  в широких пределах мало влияет на оптическую плотность. Заменять  $\text{HClO}_4$  другими кислотами не следует. При изучении взаимодействия молибденовой кислоты с перекисью водорода различными методами было установлено образование двух соединений [1253а].

Перекись водорода маскирует шестивалентный молибден [674].

Перекись водорода была рекомендована для обнаружения [152, 198, 457, 1447] и фотометрического определения молибдена [417, 702, 713, 1443, 1521], в частности в сталях [702, 1443], чугунах [1443], ферромолибдене [713], в сплавах с ураном [417] и других объектах [713]. Она применялась также при хроматографическом разделении молибдена, вольфрама и ванадия (стр. 133).

### Ферроцианид калия

Ферроцианид калия  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  дает с солями молибденовой кислоты в кислом растворе интенсивное бурое окрашивание [1068, 1251], которое исчезает при добавлении аммиака. Чувствительность  $1 : 50\ 000$  [1068]. Образующемуся соединению приписывают различные формулы:  $(\text{MoO}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  [1224],  $\text{Mo}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{MoO}_3$  [429],  $\text{H}_4[\text{MoO}_3 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6]$  [335]. Возможно, что состав соединений зависит от условий их образования.

Ферроцианид калия применяют для обнаружения молибдена [335, 449, 1003а, 1068], фотометрического [163, 335, 927, 1251] и титриметрического [119] определения молибдена.

## Роданиды

При добавлении к кислому раствору соединения шестивалентного молибдена раствора роданида и восстановителя, например  $\text{SnCl}_2$ , появляется желтое или оранжевое окрашивание. Эта реакция известна с 1863 г. [503] и в настоящее время широко используется для фотометрического определения небольших количеств молибдена в различных объектах (стр. 205), а также для его обнаружения (стр. 100) и экстракционного отделения от других элементов (стр. 140).

**Состав и устойчивость роданидных комплексов молибдена.** В окрашенных роданидных комплексах, используемых в аналитической химии, молибден находится в пятивалентном состоянии\* [25, 29, 117, 300, 307, 597, 817, 821, 944, 1158, 1483]. Состав образующихся роданидных соединений пятивалентного молибдена, по-видимому, зависит от условий их образования. Это обстоятельство частично объясняет противоречивые данные относительно их состава, опубликованные в литературе. При изучении состава образующихся в растворах соединений в большинстве случаев не принималась во внимание возможность образования многоядерных соединений.

Препаративным путем были получены [1483] следующие роданидные соединения:  $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$  и  $\text{K}_3[\text{MoO}(\text{SCN})_6]$ .

Хиски и Мелоч [817], А. К. Бабко [25] и Коллинг [944], используя различные варианты, фотометрического метода, определили молярное отношение  $\text{Mo}^V : \text{SCN}$  равным соответственно 1 : 3, 1 : 5 и 1 : 6\*\*.

По опытам Перина [1184] пятивалентный молибден образует ряд комплексных соединений с ионами роданида в среде 1 M HCl. В комплексе янтарного цвета, используемом в аналитической химии, молярное отношение  $\text{Mo} : \text{SCN} = 1 : 3$ . Комплекс не заряжен и, вероятно, имеет формулу  $\text{MoO}(\text{SCN})_3$ . Существует при более низкой концентрации комплекс желтого цвета с молярным отношением  $\text{Mo} : \text{SCN} = 1 : 2$ . Кроме того, предполагается существование бесцветного комплекса с молярным отношением 1 : 1. Три комплекса находятся в равновесии с пятивалентным молибденом и ионами роданида. В очень разбавленных рода-

\* Имеются явно ошибочные указания на то, что в окрашенных роданидных соединениях молибден находится в трехвалентном [668, 1069] или четырехвалентном [831] состояниях.

\*\* Потенциометрическим методом [228] обнаружено молярное отношение  $\text{Mo}^V : \text{SCN} = 1 : 2$ .

нидных растворах, содержащих избыток пентавалентного молибдена (при концентрации 1 М HCl, 60% ацетона), образуется комплекс  $\text{MoO}(\text{SCN})_2^+$  желтого цвета с максимумом абсорбции при 425 мк [1184].

Для роданидных комплексов пентавалентного молибдена спектрофотометрическим методом определены константы ассоциации в смеси 60% ацетона и 40% воды [1184]. Логарифмы констант ассоциации комплексов  $\text{MoOSCNCN}^{2+}$  (бесцветный),  $\text{MoO}(\text{SCN})_2^+$  (желтый) и  $\text{MoO}(\text{SCN})_3$  (янтарный) равны соответственно 3,02; 3,01 и 1,85 ( $\mu=1$ , 20—25° С). В случае водных растворов при  $20 \pm 1^\circ \text{C}$  логарифм константы ассоциации для  $\text{MoO}(\text{SCN})_3$  равен приблизительно 1,7 ( $\mu=1,65$ ).

Б. И. Набиванец [220] считает, что образование молибденроданидных соединений происходит путем ступенчатого внедрения ионов роданида во внутреннюю сферу комплекса; этот процесс происходит во времени. Наиболее интенсивно окрашены соединения с молярным отношением  $\text{Mo} : \text{SCN} = 1 : 5$  ( $E_{\text{макс}} \approx 15\,000$ ) и  $1 : 6$  ( $E_{\text{макс}} \approx 12\,600$ ). При значительном избытке ионов роданида в растворе доминирует анионный комплекс с отношением  $\text{Mo} : \text{SCN} = 1 : 6$ . Константа нестойкости:

$$K_{\text{нест}} = [\text{Mo}(\text{SCN})]_{\text{бесцв}} \cdot [\text{SCN}^-] / [\text{Mo}(\text{SCN})]_{\text{окр}} \approx 4,5 \cdot 10^{-2}.$$

При изучении влияния концентрации пентавалентного молибдена на образование роданидных соединений пентавалентного молибдена получены данные [220], которые позволяют считать, что в среде 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  пентавалентный молибден при концентрации около  $10^{-2}$  мол/л вступает в реакцию комплексообразования с ионами роданида в виде димерных форм. Понижение концентрации молибдена и повышение кислотности раствора приводит к деполимеризации катионов молибдена.

Предшествующая история раствора молибдата мало влияет на образование роданидных соединений пентавалентного молибдена [597]. В случае хранения в течение шести месяцев исходного нейтрального, щелочного или сильнокислого ( $>0,5$  М HCl или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) растворов не отмечаются какие-либо особенности при образовании роданидных соединений.

**Восстановление молибдена до пентавалентного состояния при получении окрашенных роданидных соединений.** Поскольку окрашенные роданидные соединения, представляющие интерес для аналитической химии, молибден образует только в пентавалентном состоянии, то одной из основных задач является количественное восстановление шестивалентного молибдена до пентавалентного состояния и стабилизация последнего. Величина и воспроизводимость оптической плотности получаемых растворов зависит от последовательности прибавления реагентов, а также

присутствия или отсутствия в анализируемом растворе солей железа или меди и от других факторов.

Относительно причин недостаточной воспроизводимости и уменьшения оптической плотности растворов роданидных соединений пятивалентного молибдена со временем при использовании  $\text{SnCl}_2$  как восстановителя имеются противоречивые суждения. Большинство исследователей склоняется к мысли о том, что эти эффекты вызваны восстановлением молибдена до валентности ниже пяти [200, 219]. Н. А. Тананаев и А. П. Лохвицкая [300] считают основной причиной нестойкости роданидных соединений пятивалентного молибдена чрезмерно высокую кислотность, что приводит эти соединения к разрушению с образованием  $\text{H}_2\text{S}$ .

Для повышения устойчивости и воспроизводимости окраски растворов и увеличения надежности результатов определения молибдена вместо  $\text{SnCl}_2$  были рекомендованы различные восстановители: тиомочевина [133], иодид калия в присутствии сульфата [96, 829], аскорбиновая кислота [183, 219, 1543], ацетон [183], сульфат гидразина [758, 1037], хлорид трехвалентного титана [325], соль Мора в присутствии пирофосфата [90] и другие вещества.

При сравнительном изучении [650] были получены достаточно устойчивые окрашенные растворы с использованием в качестве восстановителей бисульфита натрия, бисульфита натрия и метола или хлоргидрата гидроксилamina, а также камфоры или 1-амино-2-нафтол-4-сульфоокислоты в присутствии сульфита и метабисульфита натрия. Однако интенсивность окрашивания в каждом случае при одинаковом количестве молибдена была неодинаковой и недостаточной для того, чтобы можно было определять небольшие количества молибдена. Наиболее пригодным оказался ацетон. Его применение увеличивает чувствительность метода и предотвращает быстрое уменьшение интенсивности янтарно-желтой окраски растворов [650]. Окраска устойчива 48 час. при концентрации до 20 мкг/мл Мо.

Рекомендуется получать окрашенные роданидные соединения в водно-ацетоновой среде, применяя в качестве восстановителя  $\text{SnCl}_2$  [773]. При этом несколько увеличивается стабильность окраски, однако она все же изменяется довольно быстро [773]. Окраска быстро развивается и достигает максимального значения в среде 60%-ного ацетона, если в качестве восстановителя взят  $\text{SnCl}_2$  в 4 М  $\text{HCl}$  [597].

При сравнительном изучении  $\text{SnCl}_2$ , иодида калия в присутствии сульфита натрия, тиомочевины и аскорбиновой кислоты как восстановителей шестивалентного молибдена [32а, 219] при его фотометрическом определении выяснялось влияние концентрации  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также избытка восстановителя на окраску роданидных соединений. Было установлено, что окраска соединений в сернокислой среде более устойчива, чем в соляно-

кислой. Наилучший из исследованных восстановителей, обеспечивающий максимальное развитие окраски и ее устойчивость во времени,— аскорбиновая кислота, а также иодид калия в присутствии сульфита натрия. Оптимальные условия при конечной концентрации 0,3 мол/л роданида аммония следующие [219]: 0,5—8% аскорбиновой кислоты 3—7 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, E = 12 700 · 0,5—8% иодида калия, 2,5—7 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, E = 12 800. Для получения устойчивой во времени окраски концентрация SnCl<sub>2</sub> в конечном растворе должна составлять 0,08—0,5%. Концентрация тиомочевины может изменяться в пределах 1—3%. Большой избыток тиомочевины разрушает молибденроданидные соединения. См. также [264б].

При изучении кинетики реакции восстановления шестивалентного молибдена тиомочевинной в присутствии ионов роданида и двухвалентной меди выяснялась зависимость скорости реакции от концентрации ионов молибдена, тиомочевины, роданида и меди [265]. Скорость реакции пропорциональна концентрации меди.

По имеющимся данным [123], такие мягкие восстановители, как, например, аскорбиновая кислота, далеко не всегда обеспечивают получение достаточно устойчивых и воспроизводимых окрашенных растворов. Так, Ю. И. Добрицкая [123], применяя аскорбиновую кислоту при фотометрическом определении молибдена, наблюдала весьма быстрое уменьшение интенсивности окраски экстрактов и при этом получала мало достоверные для молибдена результаты.

По мнению ряда исследователей, экстракция роданидных соединений пятивалентного молибдена не смешивающимися с водой органическими растворителями способствует стабилизации этих соединений.

Устойчивость окраски растворов роданидных соединений пятивалентного молибдена зависит от многих еще недостаточно выясненных факторов, в том числе не только от природы восстановителя, но, вероятно, от трудно контролируемой степени полимеризации соединений пятивалентного молибдена в растворе.

**Влияние трехвалентного железа, нитратов и двухвалентной меди на образование окрашенных роданидных соединений молибдена.** Трехвалентное железо увеличивает в анализируемом растворе оптическую плотность водных растворов роданидных соединений пятивалентного молибдена, а также экстрактов в не смешивающихся с водой органических растворителях [86, 123, 353, 435, 623, 624, 883, 1059, 1182]\*. При получении роданидных

\* См. также [601, 773, 821, 1139].

соединений пентавалентного молибдена в этом случае в качестве восстановителя шестивалентного молибдена и трехвалентного железа использовали хлорид двухвалентного олова.

Одновременное добавление ионов трехвалентного железа и некоторого количества нитрата повышает выход окрашенного соединения пентавалентного молибдена и его устойчивость при использовании  $\text{SnCl}_2$  [435]. Нитраты стабилизируют окраску растворов роданидных соединений пентавалентного молибдена [264a]\*.

Ю. И. Добрицкая [123] подтвердила данные о благоприятном влиянии ионов нитрата на устойчивость окраски экстрактов роданидных соединений молибдена в изоамиловом спирте.

Ионы двухвалентной меди в анализируемом растворе также увеличивают, по опытам ряда исследователей [624], оптическую плотность получаемых растворов роданидных соединений пентавалентного молибдена при использовании в качестве восстановителя  $\text{SnCl}_2$ \*\*.

Для получения оптимальной оптической плотности экстрактов в изоамиловом спирте следует к водному раствору на каждые 4 грамм-атома молибдена прибавлять не менее 3 грамм-атомов двухвалентной меди [623].

При фиксированном количестве молибдена и одинаковых условиях оптическая плотность экстрактов роданидных соединений пентавалентного молибдена в изоамиловом спирте повышается на 65%, если в исходном водном растворе содержится достаточное количество соли трехвалентного железа [623, 624]. По мере увеличения количества железа в водной фазе оптическая плотность экстрактов увеличивается, пока не будет достигнуто молярное отношение  $\text{Mo} : \text{Fe} = 1 : 1$ , затем она остается практически постоянной [623, 624]. Оптическая плотность экстракта не изменяется длительное время [435].

Причины повышения оптической плотности растворов роданидных соединений пентавалентного молибдена в присутствии ионов трехвалентного железа или двухвалентной меди пока не выяснены. Вероятно, усиление окраски растворов в этих случаях зависит от образования многоядерных комплексов, содержащих молибден, железо (или медь) и роданид в молярном отношении  $\text{Mo} : \text{Fe}(\text{Cu}) = 1 : 1$  [32a, 219]. Ионы трехвалентного железа влияют на окраску растворов молибден-роданидных соединений только при восстановлении посредством  $\text{SnCl}_2$ . Однако олово не входит в состав образующегося многоядерного соединения. Если вместо иона трехвалентного железа к первоначальному раствору был прибавлен ион двухвалентного железа (в виде соли

---

\* По мнению многих исследователей, присутствие нитратов в растворе при фотометрическом определении молибдена недопустимо.

\*\* По данным некоторых исследователей, двухвалентная медь не влияет на оптическую плотность таких растворов.

Мора), то усиления окраски получаемых роданидных соединений в этом случае не наблюдается [219, 263]\*.

По мнению некоторых исследователей, трехвалентное железо [435] и двухвалентная медь [623] препятствуют восстановлению молибдена до валентности ниже пяти.

Результаты, полученные при изучении состава и устойчивости роданидных соединений пятивалентного молибдена в присутствии соли трехвалентного железа [236], требуют дополнительной экспериментальной проверки.

Максимумы светопоглощения растворов молибден-роданидных соединений, полученных в отсутствие и в присутствии трехвалентного железа, находятся практически при одних и тех же длинах волн [219, 623].

Ионы Na, Si, K, Ca, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Zn, As, Ag, Sn, Sb и Hg не увеличивают оптической плотности растворов роданидных соединений пятивалентного молибдена [623], как в случае трехвалентного железа.

Если при фотометрическом определении молибдена раствор для сравнения не содержит железа или меди, а раствор анализируемого материала содержит эти элементы, то для молибдена всегда получаются высокие результаты [623, 624]. Поэтому в стандартные растворы необходимо вводить соль железа [624, 1182]. При сравнительно высокой концентрации молибдена то количество железа, которое содержится в анализируемом растворе, может оказаться недостаточным для полного развития окраски роданидных соединений молибдена.

Известно большое число различных вариантов фотометрического роданидного метода определения молибдена (стр. 205), разработанных с целью обеспечения высокой чувствительности и получения надежных и воспроизводимых результатов. Роданидный метод дает удовлетворительные результаты только тогда, когда анализируемый и стандартный растворы приготовлены при совершенно идентичных условиях, что позволяет элиминировать влияние многочисленных факторов.

### ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Многочисленные органические реагенты, в молекулах которых содержатся две или более гидроксильные группы в опреде-

---

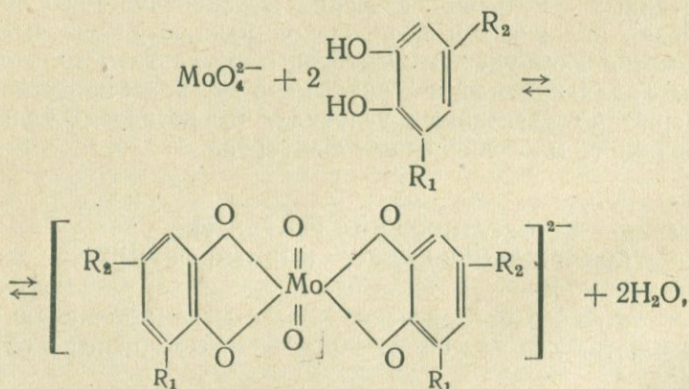
\* Увеличение оптической плотности также объяснялось [623, 624] образованием предполагаемого соединения  $\text{Fe}^{II}[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$ . В отсутствие железа в растворе находится, по мнению авторов [623, 624], менее интенсивно окрашенное соединение  $\text{Mo}_2\text{I}^{II}[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$ . Однако образование последнего соединения маловероятно при условиях определения молибдена.

ленном положении, с шести- и пентавалентным молибденом образуют окрашенные соединения\*.

**Ароматические оксисоединения.** Из ароматических оксисоединений интенсивно окрашенные комплексы с шестивалентным молибденом в разбавленных растворах образуют только те, которые содержат в молекуле две OH-группы в орто-положении относительно друг друга [16, 370а, 458]; из других фенолов одни вовсе не реагируют с солями молибдена, а некоторые образуют нехарактерные слабо окрашенные соединения. Так, пирокатехин, пирогаллол и галловая кислота дают характерно окрашенные соединения с ионами молибдата [370а], а фенол, *o*-крезол, резорцин, гидрохинон, флороглюцин, тимол, 1-нафтол и 2-нафтол не дают окрашенных соединений при pH 1,1—10,9 [370а, 1058]. Можно также назвать кофеиновую, гидрокофеиновую, фенантренгидрохинон и ретенгидрохинон, имеющие две гидроксильные группы в орто-положении друг к другу и дающие с раствором молибдата желтое окрашивание [1390].

Образование внутрикомплексных соединений при взаимодействии молибдата с различными фенолами (пирокатехин, 3,4-диоксibenзальдегид, 3,4-диоксibenзойная кислота, пирогаллол, галловая кислота) изучалось [793] методами ионного обмена, хроматографии на бумаге, электрофореза и спектрофотометрическим методом.

Методом непрерывных изменений установлено [793], что ион молибденовой кислоты взаимодействует со всеми названными веществами в молярном отношении 1:2. Взаимодействие, вероятно, происходит по уравнению



\* Изучалось комплексообразование при взаимодействии молибдата натрия и ациклических полиоксисоединений (сорбит, манит, 2-деоксисорбит и *d*-арабинол) в интервале pH 1—8 [499а]. Наибольшее комплексообразование наблюдается при pH 2.

где  $R_1$  — атом Н в пирокатехине и его замещенных; гидроксильная группа ОН в пирогаллоле и его замещенных;

$R_2$  — Н, СНО или СООН.

Небольшая часть ионов молибденовой кислоты взаимодействует в некоторых случаях в молярном отношении 1:1.

Константы образования внутрикомплексных соединений при взаимодействии анионов молибдата с рядом фенольных соединений были определены [793] фотометрическим методом (табл. 1).

Таблица 1

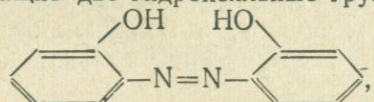
Константы образования фенольных комплексов шестивалентного молибдена

Лиганд	Максимум светопоглощения, ммк	$E_0$	$K \cdot 10^{-3}$ (среднее)
Пирокатехин . . . . .	412	3385	$1,881 \pm 0,027$
3,4-Диоксибензальдегид . . . . .	410	7728	$559,1 \pm 6,6$
3,4-Диоксибензойная кислота . . . . .	390	3793	$47,50 \pm 3,96$
Пирогаллол . . . . .	410	4383	$3,037 \pm 0,155$
3,4,5-Триоксибензойная (галловая) кислота	390	3126	$67,13 \pm 18,24$

Соммер [1368] отмечает, что большие количества ионов шестивалентного молибдена и ионов пятивалентного молибдена мешают обнаружению титана экстракцией хлороформом его соединений с различными полифенолами и ионом тетрафениларсония при рН 2,7. В условиях обнаружения четырехвалентного титана ионы шестивалентного молибдена дают экстракт желтого цвета. Ионы пятивалентного молибдена в среде 0,7 N  $H_2SO_4$  образуют осадок голубоватого цвета; осадок экстрагируется хлороформом. Эти реакции заслуживают дальнейшего изучения.

Раствор молибдата моноэтаноламина в этаноле дает с ортодифенолами красное окрашивание [1448]. Было испытано более 50 соединений.

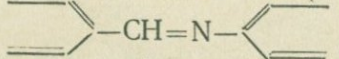
**Оксиазокрасители и оксиазометиновые соединения.** Азокрасители, содержащие две гидроксильные группы в орто-положении к азо-

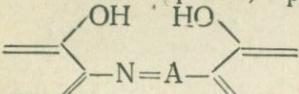
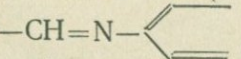
группе , в слабокислой среде дают характерно окрашенные соединения с молибдатами [74]. Среди

азокрасителей этой группы наиболее перспективными реагентами на молибдаты в отношении чувствительности и контрастности оказались 2,2',4'-триокси-5-хлор-(1-азо-1')-бензол-3-сульфо-кислота,

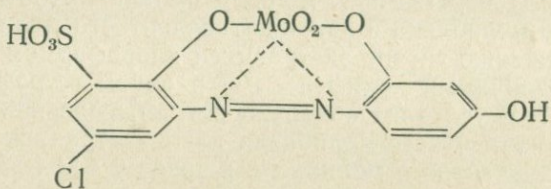
сульфонафтолазорезорцин и 2,2-диоксиазобензол, некоторые соловыхромовые азокрасители.

Если в реагенте заместить одну гидроксильную группу карбоксильной группой, или если реагент содержит только одну гидроксильную группу в ортоположении к азогруппе, то такие реагенты не дают характерно окрашенных соединений с молибдатом [74]. Исключение составляет прочный серый RA [912].

Салицилаль-*o*-аминофенол [74], в противоположность данным А. М. Лукина и Е. Д. Осетровой [194], тоже дает интенсивное окрашивание с молибдатом. В то же время соединения, имеющие группу атомов  $\text{—CH=N—}$  , не образуют характерно окрашенных соединений с молибдатом\*.

Таким образом, реагенты, содержащие группу атомов   $\text{—N=A—}$  , где  $\text{A—} = \text{—CH—}$  или  $\text{=N—}$ , дают характерно окрашенные соединения с молибдатами [74].

Молибдат взаимодействует с 2,2', 4'-триокси-5-хлор-(1-азо-1')-бензол-3-сульфокислотой при молярном отношении 1:1; продукт реакции очень устойчив и экстрагируется неполярными растворителями несмотря на наличие сульфогруппы [69]. Вероятно, происходит образование цикла



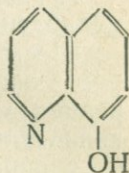
Аналогичные соединения, по-видимому, образуются и в случае других азокрасителей, а также азометиновых соединений, содержащих две гидроксильные группы в ортоположении к азогруппе или азометиновой группе.

Оксихлорид молибдена  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  в абсолютном эфире взаимодействует с азометиновыми соединениями (в неводных растворителях), образованными салициловым, 2-окси-1-нафтольным альдегидами и рядом ароматических аминов, в молярном отношении 1:2 [138]. Полученные при этом соединения не имеют значения для аналитической химии.

\* По данным А. М. Лукина и Е. Д. Осетровой [194], салицилаль-*o*-аминофениларсоновая кислота, салицилальантралиловая кислота и 2'-окси-нафтал-*o*-аминофенол не дают окрашивания (или оно едва заметно) с растворами молибдата (40—50  $\mu\text{г}/\text{мл}$  Mo). pH растворов не указано.

**Другие гидроксилсодержащие реагенты.** Шести- и пентавалентный молибден взаимодействует также с гидроксилсодержащими органическими веществами, в которых атом азота или кислорода находятся в положении, обеспечивающем возможность образования координационной связи. К таким соединениям относятся, например, 8-оксихинолин и хлораниловая кислота.

### 8-Оксихинолин и его производные. 8-Оксихинолин



может взаимодействовать как слабая кислота с константой диссоциации  $K = 4,2 \cdot 10^{-11}$  [1407] и как слабое основание с константой диссоциации  $K_b = 1 \cdot 10^{-10}$  [446]. С шестивалентным молибденом он взаимодействует только как кислота, а с пентавалентным — как основание и как кислота. В соответствии с этим получены два соединения пентавалентного молибдена, в значительной степени отличающиеся друг от друга по свойствам и составу.

Различные производные 8-оксихинолина образуют соединения с шести- и пентавалентным молибденом.

8-Оксихинолин как реагент на шестивалентный молибден. 8-Оксихинолин применяется для гравиметрического (стр. 163) и титриметрического (стр. 172) определения шестивалентного молибдена, для его отделения от ряда элементов и обогащения (стр. 119 и 153).

8-Оксихинолин количественно осаждает шестивалентный молибден из уксуснокислых растворов [424]. Состав осадка лимонно-желтого цвета после отфильтровывания, промывания и высушивания при  $130-140^\circ$  соответствует формуле  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  [694]. Это соединение отвечает требованиям, предъявляемым к формам осаждения и формам взвешивания.

По одним данным, шестивалентный молибден количественно осаждается 9-оксихинолином при pH 3,70—7,40 [694], по другим — при pH 3,3—7,6 [752]. Если  $\text{pH} < 0,7$  и  $\text{pH} > 13,1$ , то молибден не осаждается [752]. Осаждаемость шестивалентного молибдена 8-оксихинолином изучал Рао [1230].

8-Оксихинолин не осаждает шестивалентный молибден из уксуснокислых растворов, содержащих  $\text{H}_2\text{O}_2$  [674].

По наблюдениям Нирикера и Тредвела [1143], после добавления концентрированной ортофосфорной кислоты 8-оксихинолин не осаждает шестивалентный молибден.

Баланеску [424] и Ишимару [852] рекомендуют высушивать осадок 8-оксихинолината молибденила при температуре  $130-159^\circ \text{C}$ .

8-Оксихинолинат молибдена был изучен термогравиметрическим методом [497, 636, 637, 642]. На кривой термолиза [637, 642] имеется горизонтальный участок при температуре 40—270° С, который может быть использован для автоматического термогравиметрического определения молибдена.

Кривые поглощения растворов соединений шестивалентных молибдена и вольфрама с 8-оксихинолином см. [496, 599].

Шестивалентный молибден экстрагируется 1%-ным раствором 8-оксихинолина в хлороформе при pH 1,6—5,6 [726]. Экстракции мешают тартраты. Окраска экстрактов заметна при количествах более 200 мкг Мо. См. также [1109а, 1110].

Филипс и Дей [1190] изучали инфракрасные спектры 8-оксихинолинов 33 металлов ( $\text{MoO}_2\text{Ox}_2$ ,  $\text{GaOx}_3$ ,  $\text{InOx}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{VIOx}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и других, где  $\text{Ox} = \text{C}_6\text{H}_6\text{ON}$ ) в области 2—15 мк. Путем сравнения длин волн и интенсивности абсорбционных полос может быть установлено наличие и отсутствие воды у образующихся соединений. Отмечена возможность идентификации соединений вольфрама, урана, молибдена и титана с 8-оксихинолином.

8-Оксихинолин как реагент на пентавалентный молибден. 8-Оксихинолин образует различные соединения с пентавалентным молибденом [65, 1405, 1406].

В индивидуальном состоянии были выделены и проанализированы два соединения пентавалентного молибдена с 8-оксихинолином [65], отличающиеся друг от друга по свойствам и составу. Из растворов при комнатной температуре получен зеленовато-желтый осадок, а из горячего раствора при кипячении — черный. Состав последнего точно отвечает формуле  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Состав зеленовато-желтого соединения отвечает приблизительно формуле  $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

Соединение  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  растворимо в четыреххлористом углероде, хлороформе, изоамиловом, бутиловом и метиловом спиртах, ацетоне, метилэтилкетоне, циклогексаноне, мало растворимо в бензоле, не растворимо в диэтиловом эфире, циклогексане [65]. Некоторые из указанных растворителей могут применяться для экстракции соединения пентавалентного молибдена.

При добавлении ацетона к водной суспензии черного соединения пентавалентного молибдена  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  получается раствор красного цвета [65]. Это используют для фотогравиметрического определения молибдена.

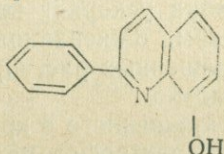
Соединение  $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  растворимо в хлороформе, изоамиловом, бутиловом и метиловом спиртах, ацетоне, метилэтилкетоне, циклогексаноне, мало растворимо в четыреххлористом углероде, не растворимо в диэтиловом эфире, бензоле, циклогексане [65].

Раствор  $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot (\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в хлороформе имеет два максимума поглощения — при 397,5 и 550 мкм [65]. Оптическая плотность растворов медленно уменьшается со временем, а через сутки окраска становится желтой. Коэффициент молярного погашения раствора  $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot (\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  равен 16 500 при 397,5 мкм и 9 500 — при 550 мкм.

Раствор  $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot (\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  в хлороформе имеет максимум поглощения при 395 мкм [65]. Коэффициент молярного погашения равен 18 200 при 395 мкм.

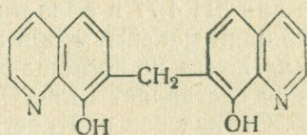
Производные 8-оксихинолина как реагенты на шести- и пентавалентный молибден. Изучалось осаждение шестивалентного молибдена при помощи 2-метил-8-оксихинолина [496]. Термогравиметрическое исследование образующегося соединения см. [498].

2-Фенил-8-оксихинолин



образует с шестивалентным молибденом соединение  $\text{MoO}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{ON})_2$  желтого цвета, не содержащее кристаллизационной воды [484]. Это соединение было изучено термогравиметрическим методом.

8,8'-Диокси-5,5'-дихинолметан



выделяет из слабосолянокислых растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$  (рН 2—3) оранжево-красный, по виду аморфный, осадок [65]. Состав образующегося соединения не установлен.

5,7-Дибром-8-оксихинолин количественно осаждает шестивалентный молибден из солянокислых растворов [222, 1227]. Осаждение производили из 1 N HCl [1227]. При осаждении из солянокислых растворов в присутствии ацетона получаемый осадок по составу соответствует формуле  $\text{MoO}_2 \cdot (\text{C}_9\text{H}_4\text{ONBr}_2)_2$ . Это было использовано для разработки титриметрического метода определения молибдена (стр. 173).

Был изучен термолиз 5,7-дибром-8-оксихинолината шестивалентного молибдена [1525].

5,7-Дибром-8-оксихинолин со слабосолянокислым раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$  (рН 2—3) дает осадок, окрашенный в оранжевый цвет [65]. При добавлении избытка щелочи осадок разлагается.

5,7-Диод-8-оксихинолин оказался непригодным для выделения шестивалентного молибдена из солянокислых растворов

[1227] при условиях, указанных для выделения молибдена 5,7-дибром-8-оксихинолином (см. стр. 31, 173).

7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфоокислота (феррон) дает со слабосолянокислым раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$  (рН около 2) интенсивное желто-оранжевое окрашивание [65]. При нагревании желто-оранжевого раствора окраска (при рН 3) не изменяется. Состав образующегося соединения не установлен.

8-Оксихинолин-5-сульфоокислота образует со слабосолянокислым раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$  (желтого цвета) при комнатной температуре растворимое соединение, окрашенное в оранжевый цвет [65]. Если к полученному раствору оранжевого цвета прибавить раствор щелочи, то осадок продуктов гидролиза не образуется. При длительном стоянии слабокислого раствора на воздухе оранжевая окраска переходит в интенсивно-красную. Нагревание раствора ускоряет появление красного окрашивания. Таким образом, 8-оксихинолин-5-сульфоокислота образует два различно окрашенных растворимых соединения с пятивалентным молибденом.

Образование окрашенного в красный цвет соединения позволило разработать спектрофотометрический метод определения небольших количеств молибдена после его восстановления до пятивалентного состояния солянокислым гидразином [70].

Кривая поглощения водного раствора соединения пятивалентного молибдена с 8-оксихинолин-5-сульфоокислотой красного цвета при рН 4,77 в области длин волн от 480 до 700 мкк имеет только один максимум при 540 мкк [70]. Растворы реагента при 540 мкк почти не поглощают света. Молярный коэффициент поглощения составляет 5180. Оптимальное значение рН составляет 3—4,5. Оптическая плотность красных растворов практически не изменяется в течение 3 час., через сутки окраска исчезает. Растворы подчиняются закону Бера при 540 мкк в пределах 3—13 мкг/мл Мо.

8-Оксихинолин-5-сульфоокислота благоприятствует количественному восстановлению шестивалентного молибдена солянокислым гидразином [70] при относительно низкой кислотности раствора (рН 3—4,5). Такой эффект объясняется большой устойчивостью соединения пятивалентного молибдена с 8-оксихинолин-5-сульфоокислотой. Образования молибденовой сини не наблюдается.

5- и 6-Трифторметил-8-оксихинолин образуют с шестивалентным молибденом осадки желтого цвета [440]. Открываемый минимум равен соответственно 64—32 мкг и 16—6,5 мкг/мл Мо. Эти реагенты несколько менее чувствительны, чем 8-оксихинолин.

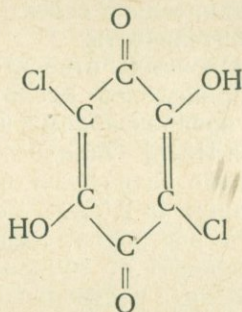
7-Трифторметил-8-оксихинолин не осаждает шестивалентного молибдена и не образует с ним растворимого соединения [440].

4'-Сульфобензил-⟨1'-азо-5⟩-8-оксихинолин, фенил-5-азо-8-оксихинолин, о-карбоксифенил-5-азо-8-оксихинолин и п-толил-5-

азо-8-оксихинолин, по имеющимся данным [785, 786], — мало-чувствительные реагенты на пентавалентный молибден. 8-Оксихинолиновые азосоединения были изучены как реагенты для капельного обнаружения шестивалентного молибдена [502].

Изучена экстрагируемость соединения шестивалентного молибдена с 8-оксихинальдином при помощи хлороформа [1109а].

**Хлораниловая кислота.** Хлораниловая кислота (2,5-дихлор-3,6-диокси-1,4-бензохинон



образует с молибдатом, а также с вольфрамом, висмутом, медью, трехвалентным железом, никелем и другими ионами окрашенные соединения [710]. При добавлении некоторого объема водного раствора хлораниловой кислоты (90 мг препарата на 100 мл воды) к нейтральному или кислому раствору молибдата немедленно наблюдается интенсивное окрашивание [1513]. Хлораниловая кислота представляет высоко чувствительный реагент на молибден.

Для получения воспроизводимой и устойчивой в течение нескольких часов окраски следует контролировать кислотность раствора.

Максимумы абсорбции растворов хлораниловой кислоты и ее соединения с шестивалентным молибденом находятся при длине волны меньше 350 мкм. Их положение точно не установлено. Наилучшие результаты для молибдена получают в случае измерения абсорбции при 350 мкм в 1,4 M хлорной кислоты, когда разница поглощения растворов соединения молибдена с хлораниловой кислотой и одной хлораниловой кислоты наибольшая [1513]. Между концентрацией молибдена и оптической плотностью растворов соблюдается прямопропорциональная зависимость. Молярный коэффициент погашения соединения молибдена составляет  $1,04 \cdot 10^4$ . Оптимальная концентрация хлораниловой кислоты в конечном растворе составляет  $1,3 \cdot 10^{-3}$  мол/л. Светопоглощение растворов соединения молибдена зависит от избыточной концентрации хлораниловой кислоты.

Методом непрерывных изменений установлено [1513], что шестивалентный молибден взаимодействует с хлораниловой

кислотой в молярном отношении 1:1 (в среде 1,4 М хлорной кислоты, суммарная концентрация  $4,0 \cdot 10^{-4}$  М).

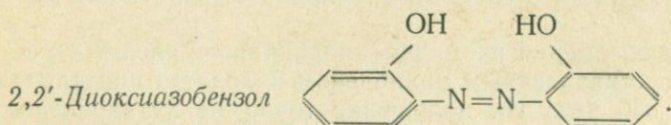
Оптическая плотность растворов соединения молибдена с хлораниловой кислотой зависит от концентрации кислоты в растворе [1513]. С уменьшением концентрации  $\text{HClO}_4$  от 3,5 до 0,07 М оптическая плотность возрастает, а при дальнейшем уменьшении концентрации  $\text{HClO}_4$  до нуля она заметно уменьшается. Молибден следует определять при концентрации 1,4 М  $\text{HClO}_4$ , когда реагент сравнительно селективен и имеет еще достаточно высокую чувствительность.

При оптимальных условиях относительно концентрации хлорной кислоты и хлораниловой кислоты оптическая плотность растворов хорошо воспроизводима и практически не изменяется несколько часов [1513]. Однако при стоянии наблюдается небольшое возрастание оптической плотности; за 15 час. она увеличивается в среднем на 2,5%.

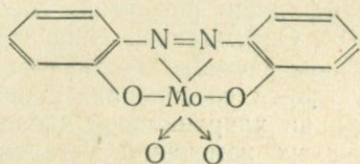
Оптическая плотность растворов соединения молибдена с хлораниловой кислотой зависит от температуры [1513]: при нагревании свежеприготовленных растворов до  $60-70^\circ$  она уменьшается примерно на 18%. Оптическую плотность измеряют при комнатной температуре в пределах часа после приготовления растворов.

Определение молибдена хлораниловой кислотой предусматривает его отделение от большинства сопутствующих элементов [1513]. Хлораниловую кислоту применяют для фотометрического определения молибдена в его сплавах с плутонием.

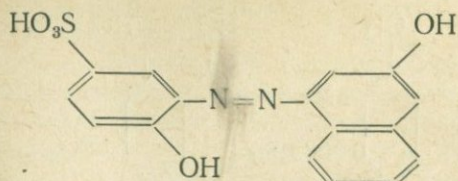
## 2,2'-Диокси- и 2-оксиазокрасители и родственные соединения



По опытам А. М. Лукина и Е. Д. Осетровой [194], 2,2'-диоксиазобензол образует с молибдатом ( $40-50$   $\mu\text{кг}/\text{мл}$  Мо, рН раствора не указано) окрашенное соединение. Каненива [892] синтезировал и изучил некоторые свойства образующегося соединения. Результаты определения углерода, водорода и азота хорошо соответствуют формуле

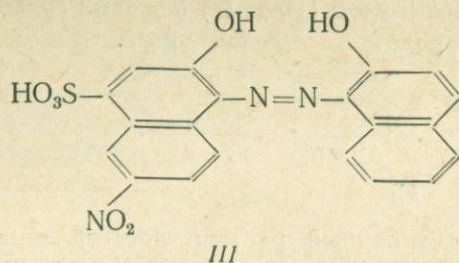
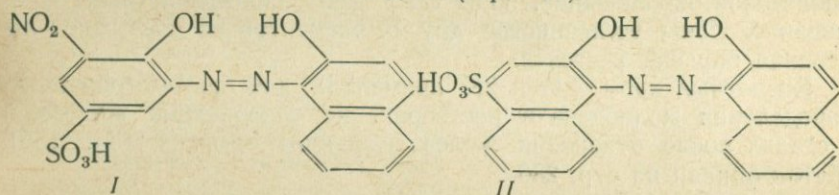


Солохром фиолетовый R (1-[3-окси-1-нафтилазо]-2-оксибензол-5-сульфоикслота)

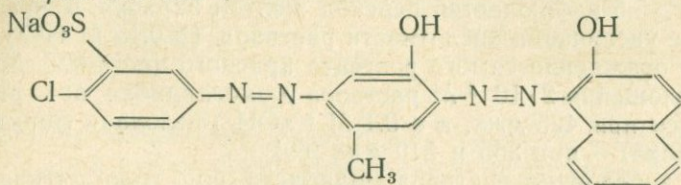


образует в слабосолянокислом растворе ( $\infty 0,1 N HCl$ ) с шестивалентным молибденом окрашенный в красный цвет комплекс [951]. Последний устойчив также в присутствии комплексона III, применяемого для маскировки циркония и других элементов. Реагент применяют для фотометрического определения молибдена (стр. 229).

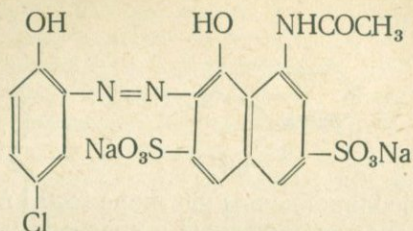
Солохромовый темно-голубой B (I), солохромовый темный RN (II) и солохромовый черный AS (III) при определенных условиях образуют с шестивалентным молибденом характерно окрашенные соединения [948a]; их применяют для фотометрического определения шестивалентного молибдена (стр. 229):



Солохром зеленый V



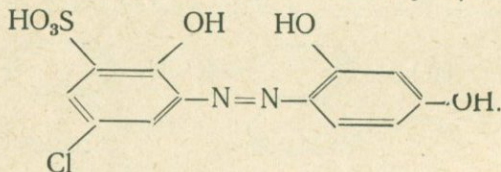
не дает характерного окрашивания с шестивалентным молибденом при pH 11 [405]. При других значениях pH реагент не исследован.



дает со слабокислыми растворами соединений шестивалентного и пятивалентного молибдена синевато-фиолетовое окрашивание [154]. Оптимальная интенсивность окрашивания наступает при pH 2—3. Цвет водного раствора реагента при pH 1—4,5—малиново-красный, при pH 4,5—7—фиолетово-красный, при pH 9—10,5—синий. Ионы  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{VI}$ ,  $V^V$  и  $Zr^{IV}$  в слабокислой среде обесцвечивают растворы реагента, ионы  $W^{VI}$  и  $Hg_2^{2+}$  вызывают слабое фиолетовое окрашивание, ионы  $Cu^{2+}$  дают сине-фиолетовое окрашивание. Ионы большинства других элементов не вызывают изменения окраски реагента.

Кислотный хром синий 2К применяли для фотометрического определения молибдена в растворах, не содержащих железа, и в сталях после отделения железа избытком аммиака [154, 155]. Метод описан на стр. 230.

2,2',4'-триокси-5-хлор-(1-азо-1')-бензол-3-сульфокислота (люмогаллион)



Разбавленный водный раствор люмогаллиона ( $4 \cdot 10^{-4}$  M) имеет интенсивно желтый цвет в слабокислой среде (pH 1—5,5). При pH > 5,5 наблюдается переход желтой окраски в красную. В случае увеличения кислотности раствора (> 0,15 M HCl) происходит осаждение самого реагента красного цвета [69]. Максимум поглощения  $2 \cdot 10^{-5}$  M раствора люмогаллиона при pH 3,1 находится при 425 мкм, а в 0,1 M NaOH (щелочная форма люмогаллиона) — при 365 и 510 мкм [69].

При добавлении раствора молибдата или соли пятивалентного молибдена к раствору люмогаллиона в слабокислой среде появляется интенсивно-красное окрашивание и наблюдается также смещение максимума светопоглощения в сторону более длин-

ных волн, что указывает на образование соединения молибдена с люмогаллионом [69].

На кривой поглощения растворов соединения шестивалентного молибдена с люмогаллионом при рН 3,1 имеется два максимума — при 355 и 503 мк [69]. Кривые светопоглощения соединения шестивалентного, а также пентавалентного молибдена с люмогаллионом при рН 1 в присутствии избытка последнего имеют максимум при 510 мк (в интервале от 440 до 620 мк).

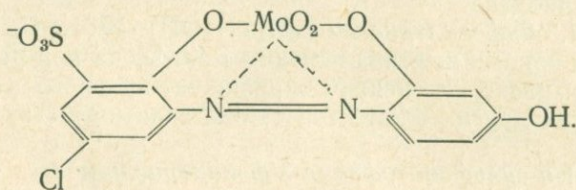
Соединение пентавалентного молибдена с люмогаллионом не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с соединением шестивалентного молибдена для фотометрического определения молибдена [69].

Соединение шестивалентного молибдена с люмогаллионом полностью экстрагируется: изоамидовым и бутиловым спиртом, циклогексаном, метилэтилкетон; неполностью экстрагируется амилацетатом, этилацетатом и совсем не экстрагируется диэтиловым эфиром, хлороформом, четыреххлористым углеродом и бензолом [69]. Окраска водного раствора и экстракта в изоамидовом спирте при стоянии не изменяется. Оптимальное значение кислотности раствора для фотометрического определения молибдена находится в широких пределах рН — от 1 до 5,0; при этом оптическая плотность не зависит от рН раствора [69].

В случае рН 1—6 шестивалентный молибден взаимодействует с люмогаллионом при молярном отношении 1 : 1. Образующееся соединение, вероятно, представляет мономер [69].

Окрашенное в красный цвет соединение шестивалентного молибдена подвергается электролитической диссоциации в водном растворе при рН 5,1 и 0,05 М НСl. Опыты по электрофорезу показывают, что шестивалентный молибден в окрашенном соединении находится в форме аниона [69].

На основании всех полученных результатов можно считать, что при взаимодействии молибдата с люмогаллионом образуется следующий внутрикислотный анион:



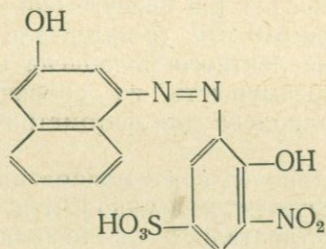
Окрашенное соединение существует только в кислой среде (рН < 6); при рН > 6 резко уменьшается оптическая плотность из-за разложения комплекса [69].

Молярный коэффициент погашения растворов соединения шестивалентного молибдена с люмогаллионом [69], установлен-

ный по методу Камаря в слабокислой среде (рН 1,55—4,1), в среднем из пятнадцати определений равен  $(1,13 \pm 0,19) \cdot 10^4$ .

Люмогаллион позволяет осуществить фотометрическое определение следов молибдена (стр. 228).

**Прочный серый RA** (1-азо-м-оксинафтил-2-окси-3-нитробензол-5-сульфокислота,  $C_{16}H_{11}O_7N_3S$ )



Азокраситель прочный серый RA дает с кислым раствором молибдата аммония (0,02—0,1 М  $HNO_3$  или  $HCl$ ) яркое пурпурное окрашивание [912]. Оптимальная окраска наблюдается, когда на 10 мл раствора молибдата прибавляют 2 мл 0,05 М кислоты. Максимум поглощения находится при 570 мкм. Водный раствор азокрасителя имеет темно-фиолетовый цвет, при его довольно сильном подкислении окраска изменяется в слабо-оранжевую.

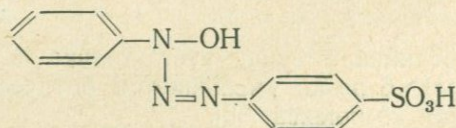
Этанол при концентрации до 40% практически не влияет на образование окрашенного соединения. В водно-ацетоновых растворах (при концентрации ацетона до 40%) наблюдается ясно выраженное увеличение интенсивности окраски. Ацетон добавляют для получения прозрачных растворов в присутствии некоторых посторонних элементов [912].

Оптическая плотность растворов соединения молибдена практически не зависит от температуры в пределах 15—30°.

Прочный серый RA применяют для фотометрического определения молибдена.

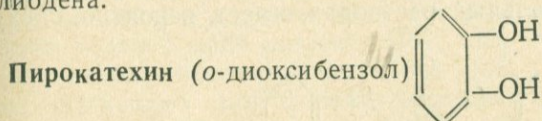
3-Окси-1,3-дифенилтриазен  $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot N : N \cdot C_6H_5$  взаимодействует с ионами шестивалентного молибдена при рН 2,0—3,5, образуя комплекс интенсивного оранжево-красного цвета [136]. Ионы многих других элементов также взаимодействуют с этим реагентом.

3-Окси-1-п-сульфонатофенил-3-фенилтриазин



образует с молибденом оранжево-желтое растворимое в воде комплексное соединение [638]. Максимум абсорбции находится

при 416 мк и не зависит от относительных количеств взятых реагентов. Это показывает, что в данном случае образуется только одно соединение. Методом непрерывных изменений Жоба, методом отношения наклонов и методом молярных отношений установлено, что в образующемся при рН 3,2 соединении на 1 моль молибдена приходится 3 моля реагента. Молярный коэффициент погашения равен  $7,5 \cdot 10^3$  при 425 мк. Константа диссоциации при 25°C равна  $1,34 \cdot 10^{-13}$ , а свободная энергия образования соединения равна 17,55 ккал/моль [638]. Окраска развивается полностью через 23 мин., затем три часа остается без изменения. Образование окрашенного соединения может быть использовано для фотометрического определения молибдена.



Пирокатехин образует с шестивалентным молибденом при определенных условиях растворимые интенсивно окрашенные соединения [1390, 1517]. Образование заметных количеств окрашенного соединения наблюдается уже при рН 1; оптическая плотность растворов медленно возрастает с увеличением рН до 4, после этого растет очень быстро, при рН 6 достигает максимального значения (для постоянного количества пирокатехина) и затем в случае дальнейшего повышения рН не изменяется [34]. В сильнощелочной среде (рН 13) растворы обесцвечиваются [34]. Окрашивание от пирокатехинатного соединения исчезает при нагревании или встряхивании с диэтиловым эфиром, который экстрагирует пирокатехин [1058]. Окрашенные соединения с пирокатехином не образуются в присутствии щавелевой кислоты [667].

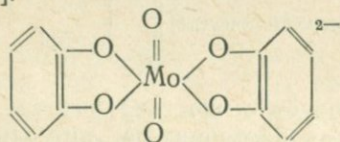
Соединения, образующиеся при взаимодействии пирокатехина и шестивалентного молибдена, были изучены препаративным методом [680, 742, 1516—1518] и методом изомолярных серий [34, 519, 789, 1058]. Препаративным путем получены соединения, в которых на один атом шестивалентного молибдена приходится одна, две или три молекулы пирокатехина. Обзор образующихся соединений имеется в справочнике Гмелина [742]. Эти соединения дают соли с различными органическими основаниями — пиридином, гуанидином, пиперидином, анилином.

Методом изомолярных серий установлено, что пирокатехин образует с шестивалентным молибденом в зависимости от рН раствора два различных соединения [34, 789]. В литературе имеются противоречивые данные относительно рН, при котором образуются отдельные соединения молибдена с пирокатехином. При рН около 6 образуется соединение с молярным отношением

молибден: пирокатехин, равным 1 : 2, а при рН около 2 — с отношением 1 : 1 [789]. По другим данным [519], шестивалентный молибден взаимодействует с пирокатехином при рН 2—5 в отношении 1 : 2. А. К. Бабко и Т. Н. Рычкова [34] показали, что в кислых растворах (до рН 6) 1 моль пирокатехина взаимодействует с 1 *g*-ионом молибдата. При рН выше 6 1 моль молибдата взаимодействует с 2 молями пирокатехина. Изучением сдвига равновесия при избытке реагирующих компонентов установлено, что в образовании соединения принимает участие только мономерная форма иона молибдата.

При смешивании растворов молибдата и пирокатехина рН практически не изменяется [34].

Соединение шестивалентного молибдена с пирокатехином, образующееся в нейтральных растворах, имеет, вероятно, следующее строение [789]:



Константа диссоциации иона  $\text{MoO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2^{2-}$ , образующегося при рН выше 6, равна [34]:

$$K = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]^2}{[\text{MoO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2^{2-}]} = 3 \cdot 10^{-5}.$$

О другом значении константы диссоциации см. [789].

Растворы соединений, образующихся при рН около 6 и рН около 2, имеют максимумы поглощения соответственно при 400 и 350 мк [789]. Молярный коэффициент погашения растворов соединения молибдена с пирокатехином при их отношении 1 : 2 (рН 6) равен  $5,56 \cdot 10^3$ , а соединения состава 1 : 1 (рН 2) —  $4,35 \cdot 10^3$  [789]. Эти величины определены для длин волн, соответствующих максимумам поглощения. Молярный коэффициент погашения, найденный при различных концентрациях молибдата и 50-кратном количестве пирокатехина при 465 мк (светофильтр № 7 фотометра Пульфриха), оказался равным  $3,2 \cdot 10^3$  [34].

Пирокатехин применяют для обнаружения (стр. 109) и фотометрического (стр. 230) определения шестивалентного молибдена. Для определения молибдена наиболее пригодно соединение с молярным отношением 1 : 2, образующееся в нейтральных растворах [789].

Пирокатехин образует окрашенные соединения с пентавалентным молибденом, однако возможность их использования в аналитической химии не изучалась. Литература об этих соединениях приведена в справочнике Гмелина [742].

**Протокатеховая (3,4-диоксибензойная) кислота, протокатеховый альдегид (3,4-диоксибензальдегид) и другие родственные вещества.** Протокатеховая кислота дает с раствором молибдата желтое окрашивание [1390]. В аналитической химии молибдена она не использовалась.

Протокатеховый альдегид (водный раствор) взаимодействует с молибдатом при рН 6,6—7, давая при больших концентрациях молибдена оранжевое, а при малых концентрациях — бледно-желтое окрашивание раствора [357]. Обнаруживаемый минимум равен 0,2 мкг/мл. Мо при предельном разбавлении 1 : 5 000 000 [357]. Протокатеховый альдегид образует окрашенные соединения с трехвалентным железом, а также с ванадатом и трехвалентным церием. Молибденовая кислота образует с протокатеховым альдегидом соединения, в которых на 1 моль  $\text{MoO}_3$  приходится 1 или 2 моля реагента [681, 742]. Растворы соединения молибдена подчиняются закону Бера [357]. Протокатеховый альдегид применяют для фотометрического определения молибдена в сталях [357].

4-Нитро-1,2-диоксибензол и 4-амино-1,2-диоксибензол дают с шестивалентным молибденом в слабосолянокислой среде окрашивания соответственно желтого и бурого цвета [167].

Гваякол (1-окси-2-метоксибензол)  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ , ванилин (4-окси-3-метоксибензальдегид)  $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$  и ванилиновая (4-окси-3-метоксибензойная) кислота  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$  дают с молибдатом желтое окрашивание [1367]. Названные реагенты не были использованы в аналитической химии молибдена.

Куркумин, содержащийся в водно-этанольном (1 : 1) экстракте корней куркумы, образует с шестивалентным молибденом характерно окрашенное соединение и применяется для его обнаружения (стр. 109).

О пирокатехиновом фиолетовом см. на стр. 54.

**Пирокатехин-3,5-дисульфокислота.** Динатриевая соль пирокатехин-3,5-дисульфокислоты (тайрон)  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  образует с ионами молибдата окрашенные в желтый цвет соединения [1367, 1557, 1558]. Окрашивание появляется немедленно и устойчиво более трех недель [1299, 1539, 1559]. Оно значительно увеличивается в первые шесть часов, но затем остается постоянным.

Пирокатехин-3,5-дисульфокислота образует с шестивалентным молибденом два различных соединения в зависимости от рН и относительных количеств реагирующих веществ [73а]: одно — при рН 3,5—4,5 (максимум поглощения при 322 мкм), а другое при рН 6—8 (максимум поглощения при 390 мкм). Молярный коэффициент погашения растворов соединения шестивалентного молибдена, образующегося при рН 6,5—7,0 в присут-

ствии 500-кратных количеств реагента, равен  $6,5 \cdot 10^3$ , а соединения, образующегося при рН 2,8, равен  $2,6 \cdot 10^3$  (390 мк). При взаимодействии молибдата с пирокатехин-3,5-дисульфокислотой в кислой или нейтральной средах валентность молибдена, по-видимому, не изменяется.

Шестивалентный молибден взаимодействует с пирокатехин-3,5-дисульфокислотой при рН 6,6—6,8 в молярном отношении 1 : 2, а при рН 2,8 — в отношении 1 : 1 [73а]. Константа диссоциации соединения шестивалентного молибдена, образующегося при рН 2,8, равна

$$K_1 = [\text{MoO}_2^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{R}] / [\text{MoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{R}] = 3 \cdot 10^{-4},$$

а соединения, образующегося при рН 6,5—7,0, равна

$$K_2 = [\text{MoO}_2^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{R}]^2 / [\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{R}] = 7 \cdot 10^{-6},$$

где  $\text{H}_2\text{R}$  — молекула пирокатехин-3,5-дисульфокислоты. Оптическая плотность растворов достигает максимального и постоянного значения только после добавления более 250-кратных молярных количеств реагента.

Молибден в пятивалентном состоянии также образует с пирокатехин-3,5-дисульфокислотой окрашенные соединения. Максимум поглощения растворов находится при 332 мк, молярный коэффициент погашения равен 4200. При рН 2 и стоянии соединение пятивалентного молибдена постепенно переходит в соответствующее соединение шестивалентного молибдена.

Растворы соединения шестивалентного молибдена с пирокатехин-3,5-дисульфокислотой подчиняются закону Бера [1299, 1539, 1559] в пределах 0,2—10 мг/мл Мо при 390 мк. Обычно работают в области концентраций 3—10 мг/мл Мо [1539, 1559]. Сарма [1299] отмечает возможность фотометрического определения 0,2—40 мг/мл Мо с максимальной погрешностью  $\pm 2\%$ .

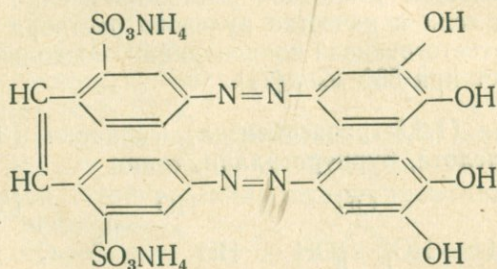
Пирокатехин-3,5-дисульфокислота представляет недостаточное селективный реагент на шестивалентный молибден [1539], поэтому последний нужно отделять осаждением  $\alpha$ -бензоиноксимом. Сарма [1299] рекомендует восстанавливать трехвалентное железо дитионатом  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  или аскорбиновой кислотой. Шестивалентный хром восстанавливают сернистым газом, подкисленной перекисью водорода или аскорбиновой кислотой.

Окрашенные растворимые соединения ниобия и тантала с пирокатехин-3,5-дисульфокислотой не мешают фотометрическому определению молибдена, если оптическую плотность растворов измерять при определенной длине волны [1299].

Применение пирокатехин-3,5-дисульфокислоты для фотометрического определения молибдена подробно описано на стр. 232. Реагент иногда также применяют для обнаружения молибдена (стр. 109).

**Пирокатехиновые азосоединения.** Производные фенилазопирокатехина  $3,4-(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}$  ( $\text{R} - \text{H}$ ,  $n\text{-NO}_2$  или  $n\text{-CH}_3$ ) дают с ионами шестивалентного молибдена характерные окрашивания [806] и применяются для его обнаружения (см. стр. 109).

Диаммонийная соль стильбен-2,2'-дисульфокислоты-4,4'-бис- [ $\langle$ азо-1 $\rangle$ -3,4-диоксибензол]



известная под названием «стильбазо», дает в сильноокислой среде с шестивалентным молибденом, а также с четырехвалентным цирконием, сине-фиолетовое или фиолетовое окрашивания [170]. При таких условиях другие ионы ( $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Fe}$ ) также дают окрашивания. Раствор стильбазо в сильноокислой среде окрашен в желтый цвет.

Более детальные опыты показали [71], что молибден в шестивалентном и пятивалентном состояниях дает с 0,1%-ным водным раствором стильбазо интенсивное фиолетовое окрашивание при рН 2. Окрашивание наступает уже при небольшой концентрации молибдена. Реагент взаимодействует с шести- и пятивалентным молибденом, вероятно, за счет имеющихся оксигрупп в орто-положении друг к другу. Оптимальные значения рН раствора для образования окрашенного соединения шестивалентного молибдена со стильбазо находятся в интервале 1,7—2,3 [71].

Кривая поглощения растворов соединения шестивалентного молибдена при рН 2,25 имеет два максимума, один — при 340, другой — при 555 мк [71]. В случае рН 9,64 кривая поглощения имеет один максимум при 320 мк [71]. В присутствии большого избытка реагента при рН 2 максимум поглощения находится при 600 мк.

Окрашенное соединение шестивалентного молибдена со стильбазо в присутствии ацетатов при рН 2 и избытке реагента заметно не экстрагируется хлороформом, четыреххлористым углеродом, дихлорэтаном, амилацетатом, изоамиловым спиртом, диэтиловым эфиром, бензолом и циклогексаном [71].

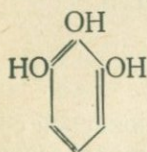
Окрашенное соединение пятивалентного молибдена со стильбазо не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с соединением шестивалентного молибдена при его фотометрическом

определении [71]. В присутствии больших количеств восстановителя  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  окраска неустойчива, часто образуется муть.

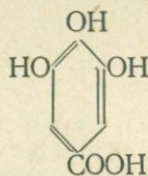
Соединение шестивалентного молибдена со стильбазо сильно диссоциировано при pH 2, максимальная оптическая плотность наблюдается только в присутствии большого избытка реагента [71].

Спектрофотометрическое определение шестивалентного молибдена с помощью стильбазо возможно в слабокислой среде при 560 мкм, если в качестве нулевого раствора взят раствор стильбазо соответствующей концентрации, поскольку он немного поглощает свет при 560 мкм [71].

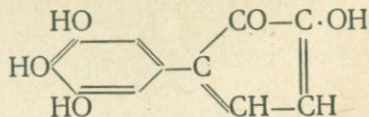
**Пирогаллол (1,2,3-триоксибензол), галловая (3,4,5-триоксибензойная) кислота, пурпурогаллин, танин**



I



II

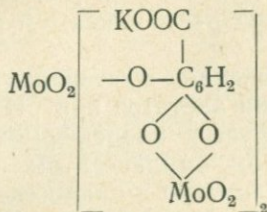
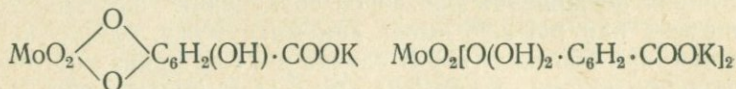


III

*Пирогаллол (I)* дает с раствором молибдата аммония желтое окрашивание [1390]. Оно не появляется в присутствии щавелевой кислоты [667]. Пирогаллол применяют для обнаружения [1042] и фотометрического определения (стр. 236) молибдена. Состав образующихся соединений точно не установлен.

*Галловая кислота (II)* дает с раствором молибдата аммония желтое окрашивание [1390]; ее применяют для обнаружения [1211] и фотометрического определения молибдена.

Фернандес [679] получил три различных соединения с молярными отношениями 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 0,66 при взаимодействии галлата калия и трехокси молибдена:



Методами изомолярных серий, молярных отношений, наклона прямой установлено [1492], что галловая кислота взаимодей-

ствуется с шестивалентным молибденом при рН 4,2 в молярном отношении 1 : 1. Позже методом изомолярных серий было найдено [519] молярное отношение 2 : 1 при рН 4—7. Спектрофотометрические исследования показывают [1492], что в растворе существует не более одного соединения, а если и образуются два или более соединений, то они характеризуются близким светопоглощением.

Максимум поглощения [1492] растворов находится при 305 мкм (рН 4,2). Соединение в растворе сильно диссоциировано ( $K_{\text{дисс}} = 0,6(\pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ ).

Галловую кислоту применяли для фотометрического определения молибдена (стр. 237).

Изучалось отношение *пурпурогаллина* (III) к растворам молибдата при разных значениях рН [1235] и к большому числу других элементов. Пурпурогаллин еще не применяли в аналитической химии молибдена.

Водный раствор *танина* дает со слабоуксуснокислым раствором молибдата аммония желтое окрашивание еще при разбавлении 1 : 400 000 [1317]. При высоких концентрациях молибдата появляется красное окрашивание. Танин применяли для установления конечной точки титрования ионов молибдата раствором ацетата свинца (стр. 167).

О взаимодействии танина с шестивалентным молибденом в присутствии ионов оксалата см. [667, 823].

Танин осаждает молибден, а также ванадий, титан, бериллий из слабокислого раствора в присутствии ацетата аммония, нитрата аммония и уксусной кислоты [395]. Шестивалентный молибден не осаждается танином из среды 2 N HCl [1092]. Ниобий при таких условиях осаждается количественно. Однако разделять молибден и ниобий таким путем не удастся, так как осадок ниобия всегда загрязнен молибденом. При рН 3,0 и 1,5 (ацетатный буферный раствор) танин осаждает соответственно 80 и 3% Mo [1092].

Танин применяют для обнаружения [1090] и фотометрического определения молибдена (стр. 236).

**Госипол** образует в среде HNO<sub>3</sub> или HCl окрашенное в красный цвет соединение [1500]. Состав его не установлен.

Госипол применяют для обнаружения [1500, 1501] и фотометрического определения молибдена.

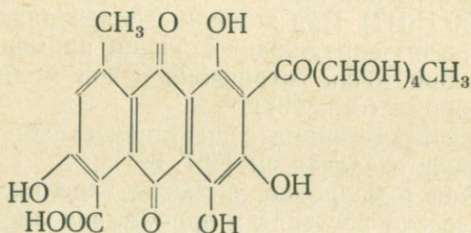
**Полиоксиантрахиноны.** Ализарин [1390] и ализарин S [223, 1160] образуют с молибденовой кислотой окрашенные соединения.

При добавлении раствора молибдата аммония к окрашенным растворам ализарина, пурпурина, антрагаллола и рufigалловой кислоты (1, 2, 3, 5, 6, 7-гексаоксиантрахинон) наблюдается значительное усиление окраски [1390].

Ализарин образует с молибдатом натрия при рН 2—5 хорошо растворимое в воде окрашенное в коричнево-красный цвет соединение при молярном отношении 1 : 1 [223]. Оно представляет собой продукт присоединения одной молекулы ализарина к мономерному иону молибдата и имеет формулу  $\text{MoO}_4^{2-} \cdot (\text{HO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ . При рН 4 в растворе существует окрашенный комплексный анион. Молибдатоализариновый комплекс в  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворе, полученный смешиванием компонентов в молярном отношении 1 : 1, при разбавлении в 10 раз практически не диссоциирует (рН 3). Растворы соединения подчиняются закону Бера [150, 223]. Окрашенный комплекс разрушается оксалатами, цитратами и тартратами [223]. Добавление фторидов не вызывает изменения окраски.

Ализарин S может быть применен для фотометрического определения молибдена [150, 223], в том числе в сталях [150], не содержащих вольфрама. Окраска растворов развивается практически мгновенно и не изменяется 10 час.

*Карминовую кислоту*



и содержащую ее тинктуру кошенили применяют для флуоресцентного обнаружения молибдена (стр. 109).

Тинктуру алканны применяли для обнаружения молибдена [698].

**Хромотроповая кислота** образует с ионами шестивалентного молибдена окрашенное соединение при рН 4—7 желтого цвета [370, 1047], при рН 7,9—10,5 — красного цвета [370]. Максимальная оптическая плотность наблюдается при рН 6—9. При стоянии она увеличивается. Реагент характеризуется высокой чувствительностью на молибден, но малой селективностью.

**Салициловая (о-оксibenзойная), сульфосалициловая, нитрозосалициловая кислоты и некоторые родственные вещества.** Салициловая кислота,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , дает с ионами молибдата желтое окрашивание [1519]. Некоторые соединения были получены препаративно [1519]. В растворе при рН 7,5 находится соединение с молярным отношением 1 : 6 [137]. Салициловая кислота взаимодействует с молибденовой, вероятно, за счет гидроксильной и карбоксильной групп.

*m*- и *p*-Оксибензойная кислота не взаимодействует с молибденовой кислотой [1519]. Изучалось взаимодействие салициловой кислоты с тиомолибденовой [682]. Выделены окрашенные соединения пентавалентного молибдена с салициловой кислотой [1275].

Получены соединения 1-оксинафтойной и молибденовой кислот.

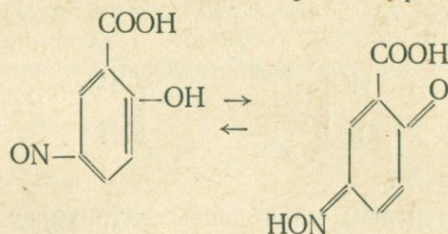
Сульфосалициловая кислота  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$  дает желтое окрашивание с ионами молибдата [225, 1366] при pH 2—6 [225]. Наиболее интенсивное окрашивание наблюдается при pH 3—5.

Интенсивность окрашивания в значительной степени зависит от pH раствора [225]. Методом изомолярных серий установлено, что молибдат взаимодействует с сульфосалициловой кислотой при молярном отношении 1 : 3 [pH 2]. Молибден в образующемся соединении находится в анионе. Кроме того, возможно образование бесцветного комплекса с меньшим содержанием сульфосалициловой кислоты. Растворы окрашенного соединения молибдена (в присутствии большого избытка сульфосалициловой кислоты) не подчиняются закону Бера. Образующееся соединение сильно диссоциировано, для подавления диссоциации необходимо добавлять большой избыток сульфосалициловой кислоты.

Фотометрическое определение посредством сульфосалициловой кислоты [225] возможно при концентрации выше 4 мкг/мл Mo (фотометр ФМ-1, голубой светофильтр, кювета с толщиной слоя 5 см).

Окрашенное в желтый цвет соединение молибдена с сульфосалициловой кислотой после добавления ацетата три-*n*. бутил-аммония экстрагируется хлороформом [1578].

5-Нитрозосалициловая кислота, образующаяся при взаимодействии салициловой кислоты и нитрита натрия



дает с молибдатом, а также ванадатом и ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  красное или желтое окрашивание [179]. Нагревают раствор, содержащий молибдат, нитрит натрия и салициловую кислоту. Для образования окрашенного соединения необходимо наличие фенольного гидроксила и карбоксильной группы в орто-положении друг к другу; взаимодействие идет, вероятно,

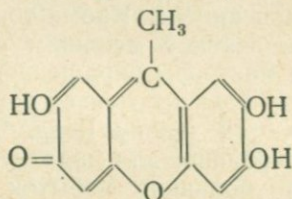
с хиноксимной формой. Какие-либо данные относительно химизма взаимодействия молибдата с реагентом отсутствуют. По опытам Чжан Фаня чувствительность составляет 5 мкг/мл Мо. Пятивалентный молибден при аналогичных условиях образует окрашенное соединение.

3- и 5-Оксиминметилсалициловая кислота дает с ионами молибдата в щелочном растворе желтое окрашивание [1243].

Ионы молибдата уменьшают интенсивность красного окрашивания раствором соединения трехвалентного железа с 6-фенилсалициловой кислотой [1338].

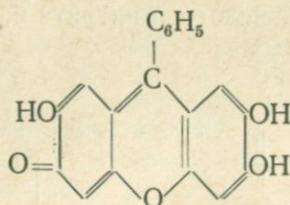
**Полиоксифлуороны.** Многочисленные замещенные флуорона, содержащие гидроксильные группы, образуют с шестивалентным молибденом окрашенные соединения [118, 735—737, 1093].

9-Метил-2, 3, 7-триокси-6-флуорон (метилфлуорон)



дает с шестивалентным молибденом в солянокислой среде (1 N HCl) красное окрашивание [735, 736]. При этих условиях четырехвалентные германий и олово не взаимодействуют с реагентом. Трехвалентная сурьма дает окрашивание. В присутствии перекиси водорода в солянокислой среде окрашивание, вызванное молибденом, исчезает. Отмечается возможность обнаружения молибдена капельным методом.

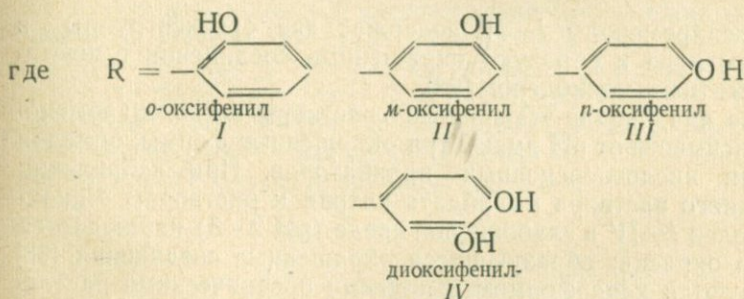
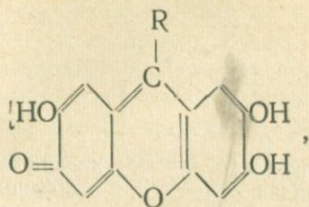
9-Фенил-2, 3, 7-триокси-6-флуорон (фенилфлуорон)



дает с шестивалентным молибденом пурпурное окрашивание [735, 737].

Изучено [735] отношение следующих производных флуорона к ионам шестивалентного молибдена и ряда элементов: 9-фенил-2, 2', 3, 7-тетраоксифлуорон (о-оксифенилфлуорон) (I); 9-фенил-2, 3, 3', 7-тетраоксифлуорон (т-оксифенилфлуорон) (II); 9-фенил-2, 3, 4', 7-тетраоксифлуорон (п-оксифенилфлуорон) (III); 9-фенил-2, 3, 3', 4, 7-пентаоксифлуорон (диоксифенилфлу-

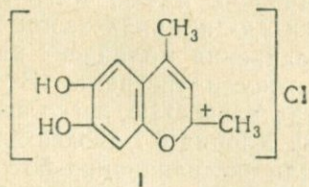
орон) (IV). Названные производные флуорона взаимодействуют в среде 1 N HCl только с Mo, Sb, Sn, Ge, V, Fe, Ti и Zr [735].



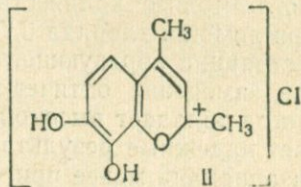
Природа заместителя в положении 9 существенно не влияет на селективность и чувствительность замещенных флуорона [118]. В присутствии 2—3 N HCl обнаружение шестивалентного молибдена капельным методом весьма селективно (кроме молибдена окрашивание дают только Sb<sup>III</sup> и Ge<sup>IV</sup>). Предельное разбавление составляет 1 : 10<sup>6</sup>—1 : 10<sup>7</sup> для всех изученных производных флуорона. При понижении концентрации HCl селективность обнаружения молибдена резко уменьшается.

Для обнаружения шестивалентного молибдена капельным методом рекомендуется [735] применять o-оксифенилфлуорон (9-фенил-2,2', 3, 7-тетраоксифлуорон). Для фотометрического определения молибдена, в том числе в сталях и минералах, применяли 2, 3, 7-триокси-9-фенил-6-флуорон [470, 1025, 1411].

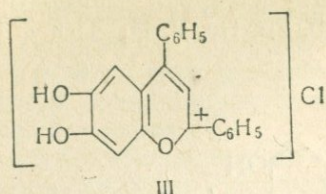
#### o-Диоксихроменолы:



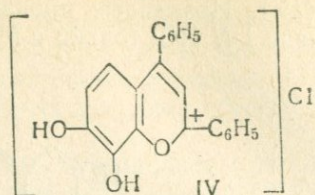
хлорид 6,7-диокси-2,4-диметилбензопирилия



хлорид 7,8-диокси-2,4-диметилбензопирилия



хлорид 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия



хлорид 7,8-диокси-2,4-дифенилбензопирилия

*o*-Диоксихроменолы I—IV содержат две ортоксигруппы в бензольном ядре и образуют окрашенные соединения с шести- и пентавалентным молибденом [68].

Водные или водно-этанольные растворы *o*-диоксихроменолов в зависимости от pH имеют три окрашенные формы, обладая свойствами кислотноосновных индикаторов. При добавлении разбавленного раствора молибдата натрия к растворам *o*-диоксихроменолов I—IV в слабокислой среде (pH 2—3) наблюдается изменение окраски; образующиеся окрашенные соединения [68] экстрагируются хлороформом и другими органическими растворителями. Наиболее чувствительным реагентом оказался хлорид 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия [68], который образует с молибдатом в слабокислой среде соединение интенсивно красного цвета.

Окрашенные соединения молибдена с диметильными производными хроменолов растворимы в воде, с дифенильными производными — не растворимы в воде и выпадают в осадок, а при малых количествах молибдата образуются коллоидные растворы [68]. Указанные реагенты аналогично взаимодействуют с раствором солей пентавалентного молибдена [68].

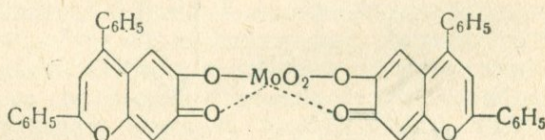
Определять молибден при помощи *o*-диоксихроменолов изменением оптической плотности водных растворов нецелесообразно, так как приходится брать не менее, чем четырехкратный относительно молибдена избыток реагента, окраска которого частично накладывается на окраску образующегося соединения молибдена [68].

Микрограммовые количества молибдена лучше всего определять при помощи хлорида 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия путем экстракции образующегося соединения молибдена хлороформом и измерения оптической плотности экстракта. В этом случае метод обладает высокой чувствительностью, легко выполняется и дает надежные результаты [68]. Хлорид 6,7-диокси-2,4-диметилбензопирилия менее пригоден для экстракционно-фотометрического определения молибдена, так как оптическая плотность экстракта в хлороформе в этом случае сильно зависит от pH водной фазы [68]. При pH < 1 получают пониженные результаты

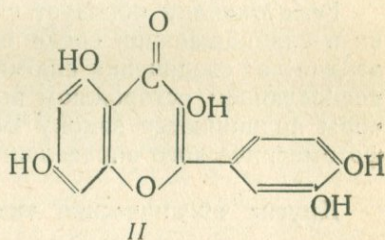
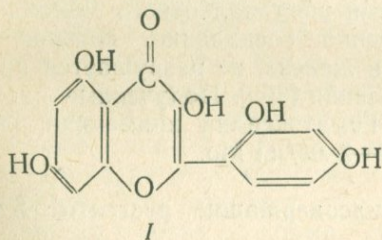
из-за неполноты экстракции молибдена. При  $\text{pH} > 6,5$  наблюдается резкое уменьшение оптической плотности.

Кривая светопоглощения  $8 \cdot 10^{-6}$  M растворов хлорида 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия в смеси 1:1 воды и ацетона при  $\text{pH}$  2,1 относительно воды имеет максимум при 450 мкм. Кривая поглощения хлороформного экстракта соединения молибдена с реагентом имеет максимум при 535 мкм [68]. При 535 мкм хлороформный экстракт самого реагента тоже поглощает свет. Поэтому следует измерять оптическую плотность при фотометрическом определении молибдена относительно экстракта реагента одинаковой концентрации [68]. Молярный коэффициент погашения экстракта соединения молибдена в хлороформе при 535 мкм в присутствии избытка реагента ( $1,0 \cdot 10^{-4}$  M) в водной фазе составляет  $(5,04 \pm 0,03) \cdot 10^4$  [68].

Ионы молибденила и 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия взаимодействуют в молярном отношении 1:2. Таким образом, вероятно, образуется устойчивое соединение:



### Морин и кверцетин



Морин (I) образует с шестивалентным молибденом окрашенное в буроватый цвет комплексное соединение, экстрагируемое из водного раствора н.бутанолом [400]. Хотя морин также образует окрашенные соединения со многими катионами, этот реагент позволяет обнаруживать ионы молибдата в присутствии очень большого числа элементов, если соединения молибдена с морином экстрагировать н.бутанолом из кислых растворов, содержащих комплексон III и фторид натрия (стр. 104). Соединение молибдена с морином обладает способностью флуоресцировать в ультрафиолетовом излучении [753]; ионы многих других элементов мешают.

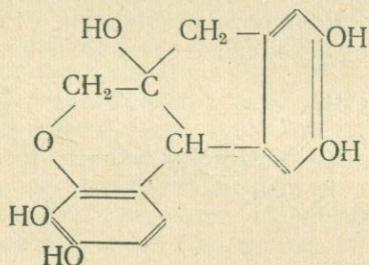
Кверцетин (II) и глюкозид кверцитрин дают с раствором молибдата аммония желтое окрашивание [1390]. Шестивалентный

молибден взаимодействует с кверцетином в молярном отношении 1 : 1 [744]. Константа неустойчивости равна  $1,1 \cdot 10^{-5}$ .

Морин и кверцетин применяют для обнаружения молибдена (стр. 104).

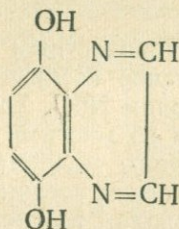
Разработан спектрофотометрический метод быстрого определения молибдена в двуокиси тория, содержащей уран и продукты коррозии (железо, никель, хром), в растворах сульфата уранила и в сталях (стр. 235). Метод основан на экстракции шестивалентного молибдена раствором  $\alpha$ -бензоиноксима в хлороформе, добавлении к полученному экстракту раствора кверцетина в этаноле и измерении оптической плотности образовавшегося кверцетинового комплекса молибдена при 420 мк. Метод высоко селективен, мешают только вольфрамат и ванадат [744].

### Гематоксилин

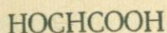


Гематоксилин образует с ионами шестивалентного молибдена в слабощелочной среде окрашенное соединение, которое, в отличие от соединений алюминия и железа, не разрушается при последующем осторожном подкислении [309]. Полученные растворы подчиняются закону Бера. Гематоксилин применяли для фотометрического определения 0,3—2 мг/мл Мо.

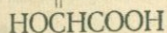
### Другие органические гидроксилсодержащие реагенты. 5,8-



Диоксихиноксалин (ацетоновый раствор) дает с шестивалентным молибденом при pH 4,5—7,5 красное окрашивание, с шестивалентным вольфрамом — желтое окрашивание [392, 906, 907]. Реагент дает окрашивания или осадки с ионами ряда других металлов.



Диоксималеиновая кислота



дает с ионами мо-

либдата желтое окрашивание и применяется для их обнаружения [272].

*Апоморфин* дает с раствором молибдата желтое окрашивание [1390].

*Аскорбиновая кислота* при добавлении к раствору молибдата образует интенсивно окрашенное комплексное соединение [1422].

*Алкалоиды*, содержащие фенольный гидроксил, а также некоторые алкалоиды, содержащие алкоксигруппу, дают окрашивание с молибдатом натрия или аммония и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [708]. Различные фенолы дают с молибдатом натрия или аммония и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окрашивания [103, 1369].

**Ацетилацетон (2,4-пентандион).** Ацетилацетон  $\text{CH}_3\text{COCH}_2 \cdot \text{COCH}_3$  образует с ионами многих металлов внутрикомплексные электронейтральные соединения, которые экстрагируются избытком ацетилацетона и другими органическими растворителями. Состав соединения шестивалентного молибдена с ацетилацетоном отвечает формуле  $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  [888, 1059, 1105]. Шестивалентный молибден целесообразно экстрагировать смесью (1:1) хлороформа и ацетилацетона; у этой смеси способность к образованию эмульсии понижена, а плотность — более единицы [1059]. Она характеризуется такой же экстрагирующей способностью, как и один ацетилацетон.

Совместно с шестивалентным молибденом экстрагируются смесью (1:1) ацетилацетона и хлороформа [1061] алюминий, железо, ванадий и титан. Гидратированные ионы трехвалентного хрома не взаимодействуют с ацетилацетоном и не экстрагируются. Это позволяет отделять молибден, алюминий, железо, ванадий и титан от хрома. Отделение производят при pH водной фазы 2,0.

После восстановления металлическим цинком молибден не экстрагируется смесью (1:1) ацетилацетона и хлороформа [1060].

Ацетилацетон применяют для экстракционного (стр. 143) и хроматографического (стр. 135) выделения молибдена при анализе различных материалов. Отмечается возможность фотометрического определения повышенных количеств молибдена путем измерения оптической плотности экстракта ацетилацетоната молибденила в смеси (1:1) хлороформа и ацетилацетона [1059]. Максимум светопоглощения находится при 352 мк ( $E=1630$ ).

**2-Теноилперфторбутирилметан** образует с большим числом ионов внутрикомплексные соединения [445]. С ионами молибдата

появляется желтое окрашивание. Обнаруживаемый минимум составляет 500 мкг  $\text{MoO}_4^{2-}$  (капельный метод).

2-Фурилперфторбутирилметан позволяет обнаруживать капельным методом 15 мкг  $\text{MoO}_4^{2-}$  по появлению оранжевого окрашивания [445].

### ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

**Алюминон** (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты [212, 557], хромоксан чисто голубой Б [146], чисто голубой БЛД [146], синий Р [146], фиолетовый Р [146], фиолетовый Б [146], фиолетовый Б5 [146], зеленый ГГ [146], эриохромцианин [1370], хромазуrol S [1370], эриохромгераниол R [1370], нафтохром голубой [1370], пирокатехиновый фиолетовый [565, 1018], пирогаллосульфонфталеин [1505], бромпирогрalloвый красный [876], ксиленоловый оранжевый [1219] взаимодействуют с ионами молибдата при определенных условиях с образованием окрашенных соединений. Пирокатехиновый фиолетовый применялся для обнаружения менее 0,1 мкг шестивалентного молибдена и большого числа ионов других элементов на хроматограммах на бумаге [1018].

Метилловый фиолетовый взаимодействует с шестивалентным молибденом как основание [стр. 64].

### АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Молибден в шести- и пятивалентном состоянии образует соединения с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты — комплексом III [63, 64, 920, 987, 1175, 1232]. Шестивалентный молибден ( $\text{MoO}_2^{2+}$ ) образует соединение с комплексом III при молярном отношении 2 : 1 и pH 2,5 [64], pH 6 [1175] \*. Пятивалентный молибден также взаимодействует в молярном отношении 2 : 1 [986, 987, 1175].

Препаративным путем были получены [1175] следующие соединения с комплексом III при pH 6:  $\text{Na}_4\text{Mo}_2\text{O}_{14}\text{H}_{12}\text{C}_{10}\text{N}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (для  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ) и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}\text{H}_{12}\text{C}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (для  $\text{Mo}$ ).

Полярнографический метод также показывает образование соединений молибдена с комплексом III [278, 1175, 1212]. Введение комплексона III в электролит, на фоне которого производится полярнографическое определение молибдена, сдвигает потенциал полуволны в сторону отрицательных значений и улучшает характер полярнографической волны [278, 677, 1175, 1212].

На относительно сильную диссоциацию образующегося соединения шестивалентного молибдена с комплексом III ука-

\* Данные Кинунена и Венерстранда [920] о том, что моль молибдата взаимодействует с молем комплексона III, несомненно, ошибочны.

зывает возможность применения последнего для маскировки сопутствующих элементов при гравиметрическом определении молибдена 8-оксихинолином [1028, 1213], фотометрическом определении молибдена в виде роданидных соединений [450, 451] и др.

Молярные коэффициенты погашения растворов соединения пятивалентного молибдена, полученных в присутствии избытка комплексона III при различной кислотности [63], приведены в табл. 2.

Таблица 2

Молярные коэффициенты погашения растворов соединения  $\text{Mo}^{\text{V}}$  с комплексом III при различной кислотности

(19,34 мг Мо, 387,5 мк)

Кислотность раствора	Молярный коэффициент	Кислотность раствора	Молярный коэффициент
Н 9,30	107,8	pH 1,48	117,2
pH 9,08	116,1	0,24 М HCl	120,0
pH 9,10	115,6	0,24 М HCl	115,3
pH 8,70	107,6	0,48 М HCl	115,8
pH 7,89	114,6	0,48 М HCl	116,6
pH 7,81	114,8	0,48 М HCl	111,1
pH 6,80	115,8	0,75 М HCl*	92,26
pH 5,33	115,8	0,96 М HCl*	64,91
pH 2,67	108,6	1,44 М HCl*	14,23
pH 1,81	114,6	1,92 М HCl*	4,493

\* Комплексон III взаимодействует с пятивалентным молибденом при такой кислотности полностью.

А. Е. Клыгин и сотрудники [147] нашли константу комплексообразования для соединения пятивалентного молибдена  $(\text{MoO}_2)_2\text{H}_2\text{Y}$  равной  $(1,75 \pm 0,52) \cdot 10^{11}$ .

Соединение пятивалентного молибдена с комплексом III диссоциирует значительно меньше, чем соединение шестивалентного молибдена [63, 986]. Оно устойчиво как в кислой, так и в щелочной среде [63, 986]. При нагревании пятивалентный молибден образует соединение с комплексом III в широком интервале кислотности — от 0,5 М HCl до pH 10; при этом реакция комплексообразования протекает количественно [63]. В присутствии избытка комплексона III пятивалентный молибден не осаждается при добавлении щелочи [63, 986]. Пятивалентный молибден в соединении с комплексом III стабилизирован относительно окисления [987].

Из раствора соединения меди с комплексом III пятивалентный молибден вытесняет эквивалентное количество ионов меди



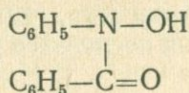
Купферон, N-бензоилфенилгидроксиламин,  $\alpha$ -бензоиноксим, гидроксамовые кислоты, альдоксимы, фенилгидразин и некоторые его замещенные взаимодействуют с молибдатами, образуя малорастворимые или окрашенные соединения. О взаимодействии аминов см. на стр. 62. Состав образующихся соединений в большинстве случаев еще не установлен. Из реагентов этой группы наибольшее практическое значение имеет  $\alpha$ -бензоиноксим.

**Купферон и N-производные фенилгидроксиламина.** Шестивалентный молибден образует с *купфероном*  $C_6H_5N(NO) \cdot ONH_4$  [413] два соединения  $SrMoO_3$  и  $Sr_2MoO_3$ , где Sr — молекула купферона. Первое соединение растворимо в этаноле, но не растворимо в бензоле; второе соединение очень хорошо растворимо в бензоле и хлороформе. Оба соединения образуются в кислом растворе.

При определенных условиях шестивалентный молибден количественно осаждается купфероном, и образующееся соединение экстрагируется органическими растворителями. Это позволяет отделять молибден от ряда сопутствующих элементов (стр. 125).

Различные ароматические N-производные фенилгидроксиламина не осаждают шестивалентного молибдена из нейтральных или подкисленных растворов [1014]. Они также не дают окрашивания с ионами молибдата.

#### N-Бензоилфенилгидроксиламин



образует с шестивалентным молибденом желтовато-белый осадок [1349]. Осадок немного растворим в горячей воде (при  $80^\circ C$  и выше), в концентрированных кислотах при комнатной температуре и в этаноле. Результаты химического анализа осадка соответствуют формуле  $MoO_2(C_{13}H_{10}O_2N)_2$ . Осадок разлагается при  $165-166^\circ C$ .

Шестивалентный молибден осаждается количественно, если избыток реагента составляет 0,03%, осаждение производится при температуре ниже  $70^\circ C$ ; кислотность раствора находится в пределах 0,01—2,5 N HCl.

Реагент применяют для гравиметрического определения молибдена (стр. 166).

**$\alpha$ -Бензоинноксим (купрон).**  $\alpha$ -Бензоинноксим  $C_6H_5 \cdot SNOH \cdot C(:NOH) \cdot C_6H_5$  количественно осаждает шестивалентный молибден из уксуснокислого раствора, содержащего ацетаты, и из холодных минеральнокислых растворов, содержащих до 20% серной кислоты по объему [935]. Желательно, чтобы раствор, из которого производится осаждение молибдена, содержал 5% серной кислоты (по объему), хотя молибден количественно осаждается и из 20%-ной серной кислоты. Молибден можно также количественно осадить из растворов 5%-ной соляной, азотной или ортофосфорной кислот. Молибден осаждается неполностью из растворов, содержащих винную или фтористоводородную кислоту.

Осаждение следует проводить из охлажденных растворов для того, чтобы избежать восстановления части шестивалентного молибдена  $\alpha$ -бензоинноксимом [935]. После добавления  $\alpha$ -бензоинноксима прибавляют бромную воду до появления слабого окрашивания.

Недавно были найдены условия осаждения шестивалентного молибдена  $\alpha$ -бензоинноксимом (см. стр. 165), при которых получается осадок, соответствующий по составу формуле  $MoO_2(C_{14}H_{12}O_2N)_2$  [819]. После промывания и высушивания при  $105^\circ C$  осадок взвешивают. Он содержит 16,51% Мо.

Осадок, образуемый шестивалентным молибденом с  $\alpha$ -бензоинноксимом, изучали термогравиметрическим методом [636, 637, 642, 854].

Соединение шестивалентного молибдена с  $\alpha$ -бензоинноксимом при определенных условиях количественно экстрагируется хлороформом (стр. 143).

$\alpha$ -Бензоинноксим применяют для выделения и гравиметрического определения молибдена (стр. 122), а также для микрогетерометрического титрования последнего [479].

**Гидроксамовые кислоты.** Гидроксамовые кислоты существуют

в двух таутомерных формах:

$$R-C \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{NHOH} \end{array} \rightleftharpoons R-C \begin{array}{l} \text{OH} \\ // \\ \text{NOH} \end{array}$$

Ароматические гидроксамовые кислоты с раствором молибдата дают интенсивное окрашивание желтого цвета [460].

Калиевая соль бензогидроксамовой кислоты  $C_6H_5C(:NOH)OK$  дает с нейтральным или слабоаммиачным раствором молибдата золотисто-желтое окрашивание [780, 1348]. Ионы ряда других элементов также образуют окрашенные соединения. Чувствительность капельного обнаружения молибдена составляет 1 мкг Мо, предельное разбавление — 1 : 200 000 [780, 1348].

*Салицилгидроксамовая кислота*  $C_6H_4(OH)C(:O)NOH$  образует с почти нейтральным раствором молибдата кристаллический осадок ярко-желтого цвета [459]. При добавлении щелочи образующееся соединение разлагается, при добавлении разбавленной кислоты — остается без изменений. Салицилгидроксамовая кислота образует окрашенные осадки или растворы с рядом других ионов.

Максимум абсорбции растворов соединения молибдата с салицилгидроксамовой кислотой при рН 6,3—7,02 остается постоянным в интервале длин волн 410—440 мкк [460]. Оптическая плотность растворов зависит от концентрации реагента в некоторых пределах, пока не будет достигнута оптимальная величина.

При избытке реагента растворы подчиняются закону Бера в случае измерения оптической плотности с фиолетовым светом. Чувствительность 0,2 мкг Мо,  $\rho D=6,7$ .

С концентрированным раствором молибдата салицилгидроксамовая кислота образует при рН < 3 кристаллическое соединение ярко-желтого цвета [460, 461]. Состав выделяющегося соединения соответствует формуле  $H_2[MoO_2X_2]$ , где X —  $C_7H_5O_3N$  [461]. Соединение растворимо в ряде органических растворителей, не смешивающихся с водой [460]. В разбавленных растворах при тех же условиях методом Жоба доказано существование соединения иного состава —  $H_2[MoO_3X]$  [461]; при более высоких значениях рН в растворах образуется соединение  $H_2[MoO_2X_2]$  [461].

Салицилгидроксамовую кислоту применяют для фотометрического определения молибдена (стр. 241).

Водный раствор *оксалогидроксамовой кислоты* дает пурпурное окрашивание с железом, оранжевое — с ураном, желтое — с молибденом, титаном и ванадатом [621].

*Никотингидроксамовая* [639] и *изоникотингидроксамовая* [640] кислоты дают с ионами молибдата желтое окрашивание. Максимумы поглощения получаемых растворов находятся в ультрафиолетовой области спектра. Максимальная оптическая плотность наблюдается при рН 6,5—7,8. Оптическую плотность растворов измеряют при 380 или 390 мкк. Растворы подчиняются закону Бера при концентрации 4—20 мкг/мл Мо. Для получения максимальной оптической плотности следует взять не менее, чем 80-кратный молярный избыток реагента. Методом непрерывных изменений установлено, что шестивалентный молибден взаимодействует с обоими реагентами в молярном отношении 1:2 при рН 6,5—8,0.

Фотометрическому определению молибдата мешает большое число катионов и анионов вследствие собственного поглощения или образования осадков гидроокисей. Оптическую плотность нужно измерять относительно растворов реагентов.

**Альдоксимы.** Салицилальдоксим  $C_6H_4(OH)(CH:NOH)^*$  [459], салициламидоксим  $C_6H_4(OH)[C(NH_2):NOH] \rightleftharpoons C_6H_4(OH) \cdot [C(:NH) \cdot NHOH]$  [425], *o*-оксиацетофеноноксим  $C_6H_4(OH) \cdot [C(CH_3):NOH]$  [1197] дают с ионами молибдата в слабокислой среде желтое окрашивание. При нагревании смеси салицилальдоксима (т. пл. около  $57^\circ C$ ) и небольших количеств молибдата аммония до  $100^\circ C$  после охлаждения наблюдается характерное оранжевое окрашивание плава [1152]. 5-Хлорсалициламидоксим  $ClC_6H_3(OH)[C(:NOH)(NH_2)]$  образует с раствором молибдата осадок [532].

Альдоксимы, насколько известно, не были использованы в аналитической химии молибдена.

**Фенилгидразин и его замещенные.** Фенилгидразин  $C_6H_5 \cdot NHNH_2$  при определенных условиях взаимодействует с молибдатами с образованием интенсивно красного окрашивания или осадка [1385]. Взаимодействие молибдата с фенилгидразином сильно зависит от кислотности среды, избытка реагента и продолжительности нагревания [130, 204, 314].

Реакция между фенилгидразином и молибдатом лучше всего протекает в среде  $0,3 N H_2SO_4$  при нагревании в течение 15 мин. на песчаной бане [130]. Окрашивание с фенилгидразином не наступает в присутствии избытка щавелевой кислоты [667]. Химизм взаимодействия молибдата с фенилгидразином изучен недостаточно.

Для образования окрашенного соединения необходимо, чтобы молибден в исходном растворе находился в шестивалентном состоянии [415]. После восстановления шестивалентного молибдена хлоридом двухвалентного олова красного окрашивания не появляется [415].

Ф. Г. Жаровский и Э. Г. Гаврилова [130] показали, что при добавлении к раствору соли пентавалентного молибдата, полученного восстановлением молибдата амальгамой висмута, сернокислого раствора фенилгидразина и нагревании никаких внешних изменений не наступает. Однако при добавлении раствора соли пентавалентного молибдена к продукту окисления фенилгидразина (полученному смешиванием раствора ванадата аммония и подкисленного серной кислотой раствора фенилгидразина) сразу же возникает ярко-красное окрашивание. Раствор молибдата с продуктом окисления фенилгидразина такого окрашивания не дает. Сопоставление результатов этих опытов позволяет сделать предположение о том, что реакция протекает следующим образом. Сначала фенилгидразин восстанавливает шести-

\* По опытам Флега и Фурмана [688] салицилальдоксим, 5-хлорсалицилальдоксим и 5-нитросалицилальдоксим не образуют окрашенных соединений или осадков с шестивалентным молибденом в нейтральном, слабокислом и аммиачном растворах.



Очищенный дифенилкарбазид не образует окрашенных соединений с шести- и пентавалентным молибденом [28a]. Ранее применявшиеся препараты дифенилкарбазида [159, 993] содержали примесь дифенилкарбазона и поэтому давали окрашивание с ионами молибдата. Загрязненный дифенилкарбазид применяли для обнаружения молибдена [159, 993], в том числе в сталях [159].

## ОРГАНИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ

Шестивалентный молибден в присутствии ионов галогенидов, а также в их отсутствие, образует малорастворимые соединения с различными органическими веществами основного характера (аминами, основными красителями и др.). Полученные соединения представляют соли кислородсодержащих галогенокислот или соли различных полимолибденовых кислот. Некоторые из них экстрагируются органическими растворителями.

Пентавалентный молибден в форме роданидных кислородсодержащих и иных соединений также образует с органическими основаниями соединения, которые могут представлять интерес для аналитической химии. Однако они изучены еще недостаточно.

**Уротропин**  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ . При определенных условиях образует с соединениями шестивалентного молибдена в отсутствие или в присутствии ионов роданида характерные кристаллы [50, 157, 1041, 1245, 1503], используемые для микрокристаллоскопического обнаружения молибдена.

**Хлоргидрат этилендиамина**  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$  при pH 3—6 образует с молибдатом аммония в среде 80%-ного этанола белую муть; реагент применяют для фотометрического определения молибдена [619].

**$\alpha, \alpha'$ -Дипиридил** [1233], **пиридин** [1229], **хинолин** [1229], **диметиламин** [1229]. Эти реагенты при определенных условиях образуют осадки  $[(\text{Viu} \cdot \text{H}_2)_2(\text{H}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24})]$ ,  $(\text{PuH})_3\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $(\text{Quin} \cdot \text{H})_3 \cdot \text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  и  $(\text{Dimeth} \cdot \text{H})_3 \cdot \text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . Хинолин применяют для микрокристаллоскопического обнаружения молибдена (стр. 109).  $\alpha, \alpha'$ -Дипиридил взаимодействует иначе с ионами молибдата в присутствии восстановителей (см. стр. 105).

**8-Толухинальдин и 6-толухинальдин.** Эти реагенты образуют осадки при добавлении к солянокислым растворам молибдата [102]. Они осаждают также вольфраматы и бихроматы. Из сернокислых растворов указанные реагенты не осаждают шестивалентного молибдена. Можно создать такую концентрацию

HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при которой вольфрам будет количественно осаждаться, а шестивалентный молибден полностью оставаться в растворе.

**β-Нафтохиолин** с шестивалентным молибденом образует осадок белого цвета в нейтральной или слабосолянокислой среде [101]. При определенных условиях молибден осаждается количественно. β-Нафтохиолин применяют для разделения молибдена и вольфрама (стр. 127) и выделения молибдена при его гравиметрическом определении в сталях (стр. 158).

**Акридин**  $C_6H_4 \cdot \underline{CN} \cdot C_6H_4N$  при определенных условиях количественно осаждают ионы молибдата, а также ванадата, хромата и вольфрамата [683]. При добавлении раствора акридина в CH<sub>3</sub>COOH к разбавленному раствору молибдата выделяется кристаллический осадок желтого цвета, практически не растворимый в растворе, содержащем 0,5% акридина и 5% CH<sub>3</sub>COOH. Состав осадка, полученного из кипящего раствора, соответствует формуле  $4H_2MoO_7 \cdot 3C_{13}H_9N$ , а полученного при комнатной температуре —  $8H_2MoO_4 \cdot 3C_{13}H_9N$ . Осадок прокаливают на воздухе до MoO<sub>3</sub>, последний взвешивают. Хорошие результаты получают также при взвешивании осадка после его высушивания при 120°С до постоянного веса.

**8-Оксихиолин** при определенных условиях взаимодействует с соединениями пятивалентного молибдена как основание [65] (см. стр. 30).

Комплексные ионы **двухвалентного железа** с α,α'-дипиридиллом выделяют из уксуснокислых или минеральнокислых растворов молибдатов красный осадок [674]; в присутствии перекиси водорода этот осадок не образуется [674].

Комплексные ионы **цинка** с **1,10-фенантролином** осаждают анионы молибденовой кислоты при концентрации более 0,0001 M [959].

При поисках новых гравиметрических методов для молибдена были приготовлены и проанализированы [1380] следующие соединения:  $[Nien_3][MoO_4]$ ,  $[Cuen_2][Mo_4O_{13}]$ ,  $[Co(NH_3)_5CO_3]_2[Mo_6O_{19}] \cdot H_2O$ ,  $[Coen Cl_2]_2[Mo_4O_{13}] \cdot 2H_2O$ ,  $[Co(NH_3)_5Cl][Mo_3O_{10}] \cdot 7H_2O$ ,  $[Co(NH_3)_6][Mo_7O_{24}] \cdot 12H_2O$ ,  $[Coen_3]_2[Mo_7O_{24}] \cdot 12E_2O$ ,  $[Cgen_3]_2[Mo_7O_{24}] \cdot 12H_2O$ .

Роданидное соединение пятивалентного молибдена в 3 M HCl в присутствии хлорида **тетрафениларсония** экстрагируется хлороформом [944]. Рений экстрагируется в виде перрената тетрафениларсония хлороформом при pH 8—9, молибден остается в водной фазе [1474, 1475]. Таким путем удается отделять следы рения от молибдена (до Re : Mo = 1 : 10<sup>7</sup>) при анализе молибденита.

Соединения  $(C_6H_5)_4AsCl$ ,  $(C_6H_5)_4PCl$ ,  $(C_6H_5)_4SbCl$ ,  $(C_6H_5)_4SCl$ ,  $(C_6H_5)_4SeCl$ ,  $(C_6H_5)_4TeCl$  образуют с ионами молибдата суспензию [1048].

Роданидный комплекс пятивалентного молибдена в кислом растворе количественно осаждается **цинхонином** [882]. Состав образующегося осадка красного цвета непостоянен; он был изучен термогравиметрическим методом [637, 642].

**Продукт конденсации ванилина и бензидина** количественно осаждает шестивалентный молибден из уксуснокислых растворов [834]. Этот реагент был применен для выделения молибдена при гравиметрическом определении (стр. 158). Возможно, что продукт конденсации взаимодействует не как основание, а как фенол.

**Хлорид гексаметилен-бис-(триметиламмония)**, называемый хлоридом гексаметония, а также соль декаметония при определенных условиях осаждают шестивалентный молибден [1575].

**Диметилфенилбензиламмонийхлорид**  $(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)NCl$  [1287], 4-амино-4-хлордифенил [1340], диметиламинодифенилантипирилкарбинол [131] образуют с шестивалентным молибденом малорастворимые соединения. Два испытанных аминопроизводных трифенилметана оказались не пригодными для определения молибдена [1574].

**Родамин В** дает со слабосолянокислым раствором молибдата ясное фиолетовое окрашивание [647].

**Метилловый фиолетовый** взаимодействует с шестивалентным молибденом неодинаково в отсутствие и присутствии ионов галогенидов\*.

Ионы молибденовой кислоты образуют с метиловым фиолетовым при pH 1,3—7 соединение, не экстрагируемое толуолом [245]. В присутствии тартратов или оксалатов при pH соответственно 3,3—7 и 5,3—7 реакция не протекает.

Метиловый фиолетовый взаимодействует с шестивалентным молибденом в присутствии ионов брома и хлора [952]. Шестивалентный молибден количественно соосаждается еще при разбавлении 1:10<sup>9</sup> с осадком роданида метилового фиолетового из растворов в 0,2 N HCl [172]. На каждые 100 мл такого раствора прибавляют 2 г роданида аммония и 10 мл 2%-ного водного раствора метилового фиолетового. Вместе с молибденом осаждаются более или менее полно Fe<sup>III</sup>, W, Zn, Cu, Cd, Co, Sb, Bi, Sn, U и некоторые другие элементы. Метод подробно описан на стр. 151.

\* О возможности выделения молибдена с использованием двух трифенилметановых красителей см. [1574].

Химизм сосаждения молибдена метиловым фиолетовым в присутствии роданида изучали А. К. Бабко и П. В. Марченко [30]. В условиях сосаждения молибден может находиться в нескольких анионных формах (анионы молибдата или комплексного соединения шестивалентного молибдена с роданидом), которые образуют с метиловым фиолетовым малорастворимые соединения, способные сосаждаться с роданидом метилового фиолетового. Можно также предположить образование роданидных соединений пятивалентного молибдена в результате восстановления шестивалентного молибдена ионами роданида.

Для выяснения роли ионов роданида при осаждении молибдена метиловым фиолетовым [30] были выполнены опыты в присутствии бромидов и иодидов, которые, как и роданид, образуют с реагентом малорастворимые соединения и могут функционировать как сосаждители. Однако опыты показали, что в присутствии ионов роданида, иодида или бромида степень осаждения молибдена соответственно равна 100, 64 и 27%. В отсутствие названных ионов при осаждении молибдена метиловым фиолетовым с использованием фенолфталеина как коллектора выделяется всего 16—37% Мо. Из сопоставления результатов указанных опытов можно сделать вывод о том, что молибден осаждается главным образом не в форме молибдата метилового фиолетового. Вероятно, образуется малорастворимое тройное комплексное соединение, в которое входят шестивалентный молибден, роданид и метиловый фиолетовый. Пятивалентный молибден из 0,2 М раствора роданида и 0,06—0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> осаждается менее полно (на 86%) метиловым фиолетовым, чем шестивалентный молибден.

Следы шестивалентного молибдена можно выделить сосаждением при помощи танина и метилового фиолетового \* [172].

К каждому 100 мл раствора молибдата в 0,2 N HCl прибавляют по 2,5 мл 2%-ного раствора танина и далее по каплям при перемешивании — по 5 мл 2%-ного раствора метилового фиолетового, осадок отфильтровывают, промывают, озолжают в муфеле при температуре не выше 500°С. Молибден сосаждается на 97—100% даже при разбавлении 1:10<sup>9</sup> (1 мкг Мо в 1 л раствора). Вместе с молибденом выделяются W, Zr, Ta, Nb, Hf, Sn, Bi и другие элементы. Метод подробно описан на стр. 151.

При добавлении водного 0,25—0,5%-ного раствора метиленовой голубой к раствору MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в HCl немедленно образуется осадок фиолетово-синего цвета, содержащий 79,56% H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> [1167]. То же наблюдается при добавлении реагента к раствору молибдата аммония в HNO<sub>3</sub>. Ионы многих других элементов также образуют осадки.

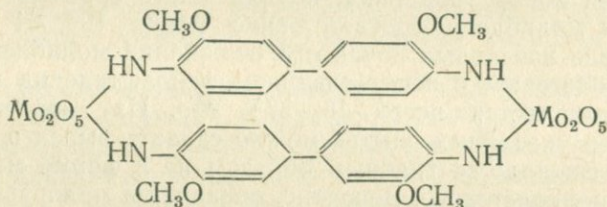
\* Ср. [166].

Ховорка [833] качественно изучал взаимодействие многочисленных замещенных бензидина с ионами  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

Шестивалентный молибден осаждается *o,o'*-дианизидином (4,4'-диамино-3,3'-диметоксифенил) [528].

Раствор реагента готовят следующим образом. К 0,5 г *o*-анизидина прибавляют 8 мл концентрированной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 8–10 мл дистиллированной воды, кипятят, охлаждают, разбавляют до 200 мл; при этом выделяется осадок. В качестве реагента применяют раствор над осадком. Для получения соединения шестивалентного молибдена растворяют 3 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл воды, прибавляют каплю раствора метилового оранжевого, нейтрализуют, медленно прибавляют раствор реагента из бюретки до прекращения образования желтого осадка, оставляют стоять на 10–15 мин., прибавляют избыток 40–60% реагента, дают стоять 3 часа. Осадок желтого цвета отфильтровывают, промывают водой и высушивают при 80° С.

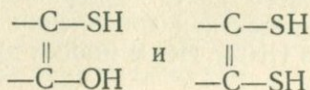
По данным анализа, осадок содержит 1,79% Мо и, вероятно, представляет пиромолибдат:



Таким путем можно определять молибден гравиметрическим методом [528]. Чувствительность образования желтого осадка составляет 1 : 60 000. Образующийся осадок был изучен термогравиметрическим методом [636, 637, 642]. Титриметрический метод основан на гидролизе осадка стандартизированным кипящим раствором едкой щелочи [528].

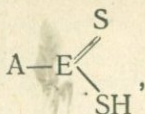
### ОРГАНИЧЕСКИЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ РЕАГЕНТЫ

Органические серусодержащие вещества различных классов взаимодействуют с молибдатами с образованием окрашенных растворимых или не растворимых в воде соединений. Е. В. Анкудинова [16] на основании сопоставления реакционной способности ряда органических соединений по отношению к молибдену пришла к выводу о том, что функционально-аналитическими группировками на этот элемент являются следующие:



Эти группировки входят в состав ароматического яд-

ра. Л. М. Кульберг и А. Г. Ковалева [178] считают функционально-аналитической группой на молибден комбинацию атомов



где E = C, P; A = R<sub>2</sub>N, RO; R = H, алкил, арил.

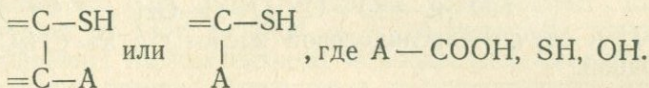
По внешним признакам дитиокарбаминаты, ксантогенаты и дитиофосфаты взаимодействуют с шестивалентным молибденом примерно одинаково, образуя соединения красного или розового цвета.

А. И. Бусев [51] показал, что соединения, содержащие группу атомов  $\begin{array}{c} -\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{O} \quad \text{SH} \end{array}$ , при взаимодействии с молибдатами в

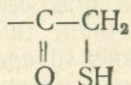
кислых растворах образуют интенсивно окрашенные соединения, пригодные для его обнаружения.

С шести- и пятивалентным молибденом дают окрашенные соединения в слабокислой или умереннокислой среде алифатические или ароматические реагенты [75], содержащие одну сульфгидрильную группу и карбоксильную или гидроксильную группу в таком положении, чтобы в результате реакции мог образоваться пятичленный (или шестичленный) цикл. С шести- и пятивалентным молибденом взаимодействуют также алифатические соединения, содержащие две сульфгидрильные группы в таком положении, которое обеспечивает возможность образования устойчивого цикла.

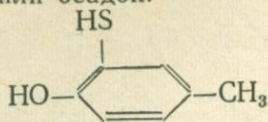
Сопоставление взаимодействия различных серусодержащих реагентов с шести- и пятивалентным молибденом позволяет сделать вывод о следующих функционально-аналитических группах для этого элемента:



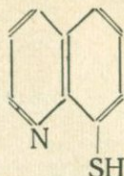
Эти группы могут находиться в соединениях ароматического или алифатического ряда. С молибденом также взаимодействуют реагенты, содержащие группу атомов



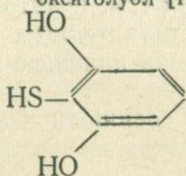
Следующие меркаптосоединения дают с молибденом окрашивание или осадок:



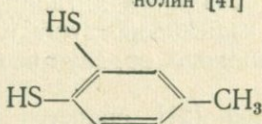
3-меркапто-4-окситолуол [122]



8-меркаптохинолин [41]



тиопирогаллол [121]

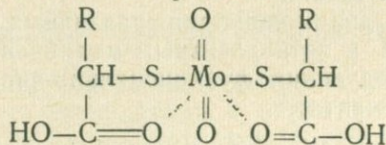


4-метил-1,2-димеркаптобензол (дитиол) [399, 464, 794, 1194, 1522]

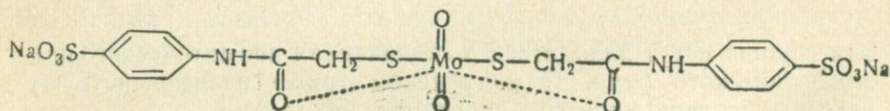
Из них дитиол и 8-меркаптохинолин успешно применяли для фотометрического определения молибдена. Хиноксалин-2,3-дитиол не дает с раствором молибдата при различной концентрации кислоты осадка или окрашивания.

Шести- и пятивалентный молибден взаимодействуют с тиогликолевой, тиояблочной, димеркаптопропионовой кислотами, унитиолом, *n*-(меркаптоацетамид)-бензолсульфокислотой при молярном отношении  $Mo : R = 1 : 2$ . Таким образом, стехиометрическое отношение между молибденом и реагентом не зависит от числа имеющихся сульфгидрильных групп.

Строение образующихся соединений в случае шестивалентного молибдена может быть представлено следующим образом:



где  $R=H$  в случае тиогликолевой кислоты и  $R=CH_2COOH$  — тиояблочной.



*n*-(меркаптоацетамид)-бензолсульфокислота

Тиогликолевая, тиояблочная, димеркаптопропионовая кислоты и унитиол в умереннокислой среде восстанавливают шестивалентный молибден до пятивалентного состояния, который за-

тем взаимодействует с избытком реагентов, образуя окрашенные соединения. Названные вещества представляют высокоселективные реагенты на молибден в кислой среде.

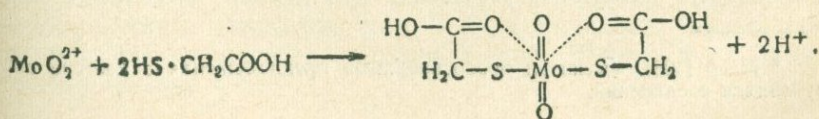
Наличие двух сульфгидрильных групп в молекуле может усиливать восстановительные свойства реагента относительно шестивалентного молибдена и приводит к повышению кислотности среды, при которой происходит образование окрашенного соединения. В случае димеркаптопропионовой кислоты и тиола оптимальная кислотность достигает 5 M HCl, в то время как в случае тиояблочной и тиогликолевой кислоты — около 0,3 M HCl, а в случае *n*-(меркаптоацетиамидо)-бензолсульфо кислоты (натриевая соль) —  $pH \sim 3$ .

**Тиогликолевая кислота** (меркаптоуксусная кислота, тиоэтаноловая кислота, тиолуксусная кислота,  $HS \cdot CH_2COOH$ ) дает с раствором молибдата желтое или оранжевое окрашивание [525, 794, 1254, 1427, 1540]. Она образует характерно окрашенные соединения с молибденом как в пяти-, так и в шестивалентном состоянии [66].

Тиогликолевая кислота взаимодействует с ионами пятиявалентного молибдена при  $pH$  1—6 [66]. При этом появляется желтое устойчивое окрашивание, несколько менее интенсивное по сравнению с тем, которое появляется с раствором молибдата аммония одинаковой молярной концентрации. При определенных условиях ( $pH$  2,5—6) тиогликолевая кислота образует окрашенное в желтый цвет соединение, в котором молибден находится в шестивалентном состоянии [66], несмотря на то, что реагент обладает ясно выраженными восстановительными свойствами. Тиогликолевая кислота, а также дитиогликолевая кислота не взаимодействуют с ионами трехвалентного молибдена при  $pH$  1—4 с образованием соединений, окрашенных в желтый цвет [66].

При  $pH < 3$  шестивалентный молибден количественно восстанавливается избытком тиогликолевой кислоты до пятиявалентного состояния. При этом молярный коэффициент погашения уменьшается от 4300 до 2500, т. е. до величины, характерной для соединения пятиявалентного молибдена. В отсутствие большого избытка реагента соединение шестивалентного молибдена достаточно устойчиво при  $pH$  2,5—6 [66].

Шестивалентный молибден при  $pH$  3,6 и пятиявалентный молибден в среде 0,02 M HCl взаимодействуют с тиогликолевой кислотой в молярном отношении 1:2 [66]. В случае шестивалентного молибдена, вероятно, происходит следующая реакция:



Пятивалентный молибден образует, по-видимому, соединение  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SCH}_2\text{COOH})_4$ .

Шестивалентный молибден в среде 0,02 М НСl взаимодействует с тиогликолевой кислотой при молярном отношении 1:3 [66]. Очевидно, в этом случае моль тиогликолевой кислоты расходуется на восстановление моля шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния, а затем два моля тиогликолевой кислоты расходуются на образование окрашенного соединения пятивалентного молибдена\*.

Окрашенные соединения шести- и пятивалентного молибдена с тиогликолевой кислотой (при кислотности соответственно рН 5,1 и 0,1 М НСl) перемещаются к аноду, т. е. молибден образует с тиогликолевой кислотой анионные комплексы [66]. Эти результаты опытов по электрофорезу согласуются с наблюдениями [1580] относительно сильной сорбируемости соединений молибдена с тиогликолевой кислотой при рН 1—6 на анионитах дауэкс I и дауэкс II.

Растворы соединения шестивалентного молибдена с тиогликолевой кислотой при рН 4 имеют максимум поглощения при 365 мк [66, 1540]. Молярный коэффициент погашения равен 4400 при 365 мк [66]. Растворы соединения пятивалентного молибдена при рН 0,55 и 1,8 имеют максимум поглощения при 352,5 мк [66]. Молярный коэффициент погашения при рН 0,5—0,8 и в среде 0,3 М НСl равен 2400 [66].

Растворы соединения молибдена с тиогликолевой кислотой подчиняются закону Бера в пределах 4—15 мг/мл Мо при 365 мк [1540]. Максимальная оптическая плотность наблюдается при рН 3—5 [1540]. Концентрация ацетатного буферного раствора (рН 4) практически не влияет на оптическую плотность [1540]. Растворы имеют максимальную оптическую плотность, когда на моль молибдена приходится около 500 молей тиогликолевой кислоты [1540]. При дальнейшем увеличении концентрации реагента оптическая плотность уменьшается [1155].

Изучалась экстрагируемость бутиловым спиртом соединения, образующегося при взаимодействии молибдата с избытком тиогликолевой кислоты [1534].

При добавлении к раствору молибдата аммония тиогликолевой кислоты, а затем соли три-н. бутиламмония образующееся окрашенное соединение количественно экстрагируется различными органическими растворителями, например хлористым метилом, хлороформом [1577, 1578]. Молибден экстрагируют при рН 1,5 и вплоть до слабощелочной среды при помощи хлорис-

---

\* Меер [1081] высказал необоснованные предположения о составе образующихся соединений.

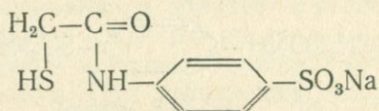
того метилена [1579]. Ванадий экстрагируют при рН 2,7—9. Для отделения молибдена от ванадия экстракцию производят при рН 1,5—2,0.

Тиогликолевая кислота как реагент на молибден обладает достаточно высокой селективностью; ее применяют для обнаружения молибдена [525, 794, 1540] и его фотометрического определения (стр. 238) в различных объектах. Тиогликолевую кислоту используют также при хроматографическом и экстракционном отделении молибдена от ряда элементов; ее применяют как восстановитель шестивалентного молибдена в среде 2*N* HCl при его обнаружении роданидным методом [1088].

*Ацетилтиогликолевая кислота* (ацетилмеркаптоуксусная кислота)  $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{COOH}$  с молибдатом в кислом растворе дает такое же желтое окрашивание [1540], как и тиогликолевая кислота. Механизм реакции не выяснен.

*Дитиодигликолевая кислота*  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$  не образует окрашенных соединений с пяти- и шестивалентным молибденом при значениях рН соответственно 1—4 и 1—7 [66].

#### ***n*- (Меркаптоацетамид)бензолсульфонат натрия**



Реагент дает с молибдатом в кислой среде желтое окрашивание, которое при стоянии переходит в зеленое, а затем в голубое [783]. Реагент образует окрашенные соединения с рядом ионов других элементов.

*n*- (Меркаптоацетамид)бензолсульфонат натрия образует окрашенные соединения как с пяти-, так и с шестивалентным молибденом [75a].

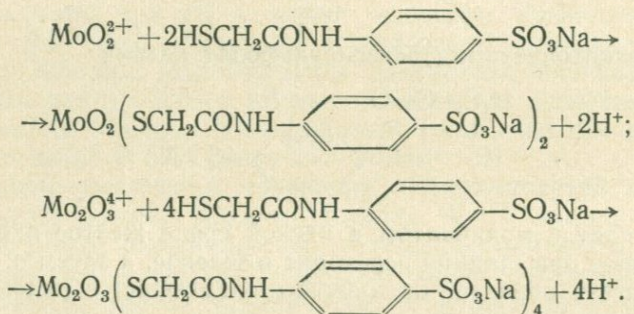
Реагент взаимодействует с шестивалентным молибденом в широком интервале кислотности — от 1 *M* HCl до рН 6,6, однако максимальное и постоянное значение оптической плотности наблюдается в очень узком интервале рН — от 3 до 4 [75a]. Реагент взаимодействует с пятивалентным молибденом при кислотности от 0,2 *M* HCl до рН 6; постоянное и оптимальное значение оптической плотности растворов наблюдается при рН 1,4—3,6 (конечная концентрация пятивалентного молибдена  $1,22 \cdot 10^{-4}$  мол/л, концентрация реагента  $10^{-2}$  мол/л).

При относительно большом избытке реагента (начиная с двухсоткратного) оптическая плотность растворов соединения шестивалентного молибдена при рН 3—4 не зависит от избытка реагента; она становится постоянной через 10 мин. и не изменяется в течение 2 час.

Кривая поглощения раствора соединения шестивалентного молибдена в случае стократного количества реагента при pH 3,6 имеет максимум при 365—370 мк [75a]. Молярный коэффициент погашения равен 3800. Кривые поглощения растворов соединения пентавалентного молибдена при pH 3,6 и 1,4 имеют максимум при 340—350 мк [75a]. Молярный коэффициент погашения равен 2500.

Растворы подчиняются закону Бера в пределах концентрации молибдена от 3,8 до 48 мкг/мл, при концентрации ниже 10 мкг/мл с отклонением ~2%, концентрации выше 10 мкг/мл — с отклонением ~5% [75a].

Методом наклона прямой установлены молярные отношения при взаимодействии пяти- и шестивалентного молибдена с *n*- (меркаптоацетамид) бензолсульфокислотой [75a]. Шестивалентный молибден взаимодействует с реагентом при pH 3,86 в молярном отношении 1 : 2, а пентавалентный молибден — в молярном отношении 1 : 2,3. Реакции, по-видимому, протекают в соответствии со следующими уравнениями:



В кислой среде (0,95 и 0,5 М HCl) происходит постепенное восстановление шестивалентного молибдена избытком реагента до пентавалентного состояния с образованием соответствующего окрашенного соединения. При pH 3,6 шестивалентный молибден практически не восстанавливается. Соединение пентавалентного молибдена с реагентом устойчиво в широком диапазоне кислотности. Так, оно не окисляется при pH 4,6. Обычные соединения пентавалентного молибдена имеют тенденцию к гидролизу и окислению при повышении pH раствора.

А. И. Бусев, Чжан Фань и З. П. Кузьева [75a] показали возможность фотометрического определения небольших количеств молибдена в присутствии различных элементов.

*n*- (Меркаптоацетамид) бензолсульфокислота (натриевая соль) не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с тиогликолевой кислотой и другими серусодержащими органическими реагентами на молибден [75a].

**2,3-Димеркаптопропанол и  $\alpha$ -тиоглицерин.** 2,3-Димеркаптопропанол  $\text{CH}_2\text{SH} \cdot \text{CHSH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  дает с шестивалентным молибденом желтое окрашивание [75]. При рН 3 через 30 мин. после смешивания растворов появляется помутнение. Максимум светопоглощения растворов находится при 375 мк (рН 3). См. также [526, 527].

$\alpha$ -Тиоглицерин с водным раствором молибдата аммония дает апельсиново-желтое окрашивание [525]. Чувствительность характеризуется величиной  $D = 10^{-5,3}$ , предельное разбавление составляет 1 : 200 000. Окрашенные соединения образуют ионы ряда других элементов.

2,3-Димеркаптопропанол и  $\alpha$ -тиоглицерин пока не используются в аналитической химии молибдена.

О взаимодействии меркаптоэтанола с ионами молибдата см. [526, 527].

**Тиояблочная (меркаптоянтарная) кислота.** Тиояблочная кислота  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHSH} \cdot \text{COOH}$  представляет высокоселективный реагент на молибден при рН 2—6, дающий с ним интенсивно-желтое окрашивание при комнатной температуре или в нагретом растворе [67, 396, 397, 527, 1300]. Шестивалентный вольфрам не дает окрашивания, а образует с реагентом белый осадок. Желтое окрашивание устойчиво на воздухе, когда присутствует избыток тиояблочной кислоты. Окрашивание развивается практически моментально. При добавлении минимальных количеств тиояблочной кислоты к 0,1 М раствору молибдата (рН 4) желтое окрашивание неустойчиво и через 5—10 мин. переходит в голубое (образуется молибденовая синь).

Пятивалентный молибден в форме  $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_5$  при кислотности от 0,5 М  $\text{HCl}$  до рН 7 взаимодействует с тиояблочной кислотой; в присутствии избытка последней появляется желтое окрашивание [67]. При рН > 7 окрашивание уменьшается, а при рН > 9 раствор бесцветен. Если такой раствор подкислить до рН 3—5, то снова появляется интенсивное желтое окрашивание.

Избыток тиояблочной кислоты препятствует гидролизу пятивалентного молибдена в щелочной среде, раствор при этом остается прозрачным при всех значениях рН.

Молибден в трехвалентном состоянии в форме  $(\text{NH}_4)_2\text{MoCl}_5$  (солянокислый раствор) не образует характерно окрашенных соединений в случае добавления избытка тиояблочной кислоты при рН 1—4 [67].

Кривая поглощения растворов соединения шестивалентного молибдена с тиояблочной кислотой при рН 3,52 имеет максимум при 365 мк [67]. Молярный коэффициент погашения при этой длине волны равен 5250 (рН 4,0—4,5).

Кривая поглощения растворов соединения пятивалентного молибдена с тиояблочной кислотой при рН 1,48 имеет максимум

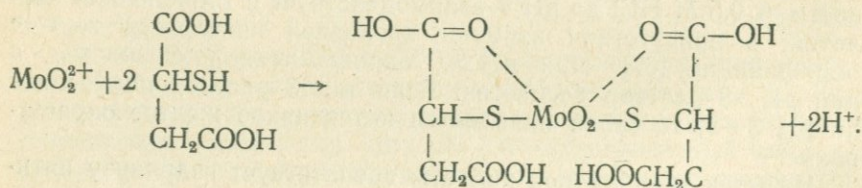
при 352,5 мкм [67]. Молярный коэффициент погашения равен 2600 (т. е. в два раза меньше, чем для соединения шестивалентного молибдена).

Оптимальная оптическая плотность растворов соединения шестивалентного молибдена с тиояблочной кислотой наблюдается при рН 3—5 [67]. При повышении рН от 6 до 8 происходит быстрое уменьшение интенсивности зеленовато-желтой окраски. При рН < 3 тоже наблюдается уменьшение оптической плотности вследствие восстановления шестивалентного молибдена тиояблочной кислотой и образования относительно менее интенсивно окрашенного в желтый цвет соединения пятивалентного молибдена с тиояблочной кислотой.

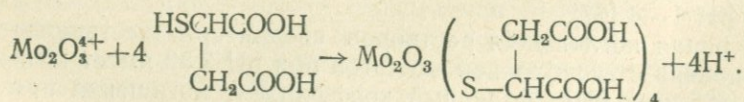
Соединение пятивалентного молибдена с тиояблочной кислотой устойчиво при кислотности от 0,3 М НСl до рН 7,5 [67]. Максимальная оптическая плотность наблюдается при рН 4,5—6,5. В случае повышения рН до 10 и выше раствор соединения пятивалентного молибдена с тиояблочной кислотой в присутствии избытка последней остается прозрачным и бесцветным (тогда как из раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_5$  выделяется осадок при относительно небольшом повышении рН); при этом пятивалентный молибден количественно окисляется до шестивалентного состояния.

Соединения молибдена в шести- и пятивалентном состоянии в присутствии избытка тиояблочной кислоты вполне устойчивы во времени при рН 3,6 [67].

Шестивалентный молибден взаимодействует с тиояблочной кислотой при рН 3,6 в молярном отношении 1 : 2 [67]. Реакция протекает по следующему предполагаемому уравнению:



Пятивалентный молибден взаимодействует с тиояблочной кислотой в среде 0,04 М НСl также в молярном отношении 1 : 2 [67]. Реакция, вероятно, протекает по уравнению:



Шестивалентный молибден взаимодействует в среде 0,04 М

HCl с тиояблочной кислотой в молярном отношении 1:3 [67]. По-видимому, в этом случае моль тиояблочной кислоты расходуется на восстановление шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния, а затем два моля тиояблочной кислоты реагирует с молем пятивалентного молибдена.

Опыты по электрофорезу показывают, что окрашенные в желтый цвет соединения шестивалентного молибдена при pH 5,1 и пятивалентного молибдена в среде 0,2 M HCl перемещаются к аноду, т. е. тиояблочная кислота образует с молибденом окрашенные анионные комплексы [67].

Окрашенное в желтый цвет соединение, образующееся при взаимодействии соли шестивалентного молибдена с тиояблочной кислотой, не экстрагируется уксусноэтиловым эфиром, диэтиловым эфиром,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  и  $C_6H_6$  [397].

Тиояблочную кислоту применяют для обнаружения [67] и фотометрического определения молибдена [67]. Как реагент тиояблочная кислота примерно равноценна тиогликолевой.

Сен Сарма [1300] отмечает непригодность тиояблочной кислоты как индикатора при комплексонометрическом титровании шестивалентного молибдена. Образующееся желтое соединение молибдена с тиояблочной кислотой при добавлении комплексона полностью не обесцвечивается.

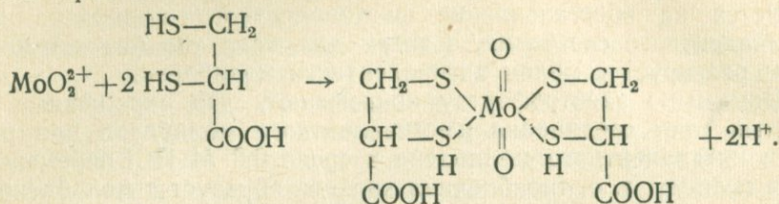
**2,3-Димеркаптопропионовая кислота**  $CH_2(SH) \cdot CH(SH) \cdot COOH$ . Этот реагент взаимодействует с раствором молибдата натрия при кислотности от pH 6 до 6 M HCl. При этом немедленно появляется зеленовато-желтое окрашивание [72]. Пятивалентный молибден образует с реагентом при pH 3 или в 0,2 M HCl окрашенное в желтый цвет соединение.

Максимальная оптическая плотность после достижения постоянства в случае соединения шестивалентного молибдена наблюдается при pH 3,5—5,0, в случае соединения пятивалентного молибдена — при pH 1,4—4,7 (взяты десятикратный молярный избыток 2,3-димеркаптопропионовой кислоты).

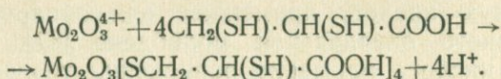
В присутствии относительно небольшого избытка 2,3-димеркаптопропионовой кислоты (например, 10-кратного в молях) постоянная оптическая плотность растворов соединений шестивалентного и пятивалентного молибдена ( $\sim 10^{-4}$  мол/л Mo или Mo<sup>V</sup>) при pH 1,3—4 достигается очень медленно, примерно через 1 час 30 мин. В присутствии большого избытка реагента (например, 100-кратного и более в молях) постоянная оптическая плотность устанавливается уже через 10 мин. в интервале кислотности от pH до 5 M HCl и не изменяется более 3 час. [72].

Методом изомолярных серий установлено, что шестивалентный молибден при pH 0,92—4,84 взаимодействует с 2,3-димеркаптопропионовой кислотой в молярном отношении 1:2, вероят-

но, по следующему уравнению (оптическая плотность измерялась через 10 мин. после смешивания):



Ион пентавалентного молибдена взаимодействует с 2,3-димеркаптопропионой кислотой также при pH 0,92 в молярном отношении 1:2 по предполагаемому уравнению:



Молярные отношения между шестивалентным молибденом и 2,3-димеркаптопропионой кислотой после длительного стояния растворов (24 часа) оказались равными 2:5 при pH 4,84. Очевидно, в этом случае шестивалентный молибден восстанавливается до пентавалентного, причем на два моля шестивалентного молибдена расходуется моль 2,3-димеркаптопропионой кислоты, а затем два моля пентавалентного молибдена реагируют с четырьмя молями 2,3-димеркаптопропионой кислоты, образуя соединение в молярном отношении 1:2 (суммарное молярное отношение будет равно 2:5).

Кривая поглощения раствора соединения шестивалентного молибдена с 2,3-димеркаптопропионой кислотой при pH 4,8 через 20 мин. имеет максимум при 360 мк [72]. Через сутки тот же раствор имеет максимум поглощения при 330 мк; он совпадает с максимумом поглощения растворов соединения пентавалентного молибдена при pH 1,4. Раствор 2,3-димеркаптопропионой кислоты практически не поглощает света при 360 и 330 мк.

Максимум поглощения и величина кажущегося молярного коэффициента погашения растворов, полученных смешиванием соединений пяти- и шестивалентного молибдена с 2,3-димеркаптопропионой кислотой, при pH 1 и в среде 3 M HCl практически совпадают [72]. Молярный коэффициент погашения составляет около  $4.4 \cdot 10^3$ . Это дает основание высказать предположение о том, что при pH 1 и в среде 3 M HCl избыток реагента восстанавливает шестивалентный молибден до пентавалентного состояния, а затем пентавалентный молибден образует с ним окрашенное соединение. При pH 4,8 шестивалентный молибден заметно не восстанавливается реагентом в течение не-

которого времени; при этом образуется устойчивое окрашенное соединение шестивалентного молибдена.

2,3-Димеркаптопропионовая кислота применяется для фотометрического определения молибдена.

О взаимодействии 2-меркаптопропионовой кислоты  $\text{CH}_3\text{CHSHCOOH}$  с ионами молибдата см. [526].

**Унитиол (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия)**  $\text{CH}_2\text{SH} \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ . Этот реагент взаимодействует с пяти- и шестивалентным молибденом (в последнем случае при кислотности от pH 4 до 0,5 M HCl), давая в обоих случаях желтое окрашивание [73]. Оно появляется немедленно при большом избытке реагента. Максимальная окраска развивается только при некотором стоянии. В нейтральной и щелочной средах пяти- и шестивалентный молибден не образует окрашенных соединений.

Оптимальная оптическая плотность растворов при концентрации молибдата  $10^{-4}$  мол/л и унитиола  $10^{-3}$  мол/л наблюдается при pH 1,5—2,7 [73].

Кривая поглощения растворов соединения пятивалентного молибдена имеет максимум при 335 мк [73]. Кажущийся молярный коэффициент погашения равен 7000 (pH 2).

Методом изолярических серий установлено [73], что пятивалентный молибден взаимодействует с унитиолом в молярном отношении 1:2 (pH 2). При этом, вероятно, образуется соединение  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na})_4$ .

Шестивалентный молибден взаимодействует с унитиолом при pH 2 в молярном отношении 2:5 [73]. По-видимому, два моля шестивалентного молибдена восстанавливаются молекул унитиола до пятивалентного состояния, а затем четыре моля унитиола взаимодействуют с двумя молями образовавшегося пятивалентного молибдена. Шестивалентный молибден восстанавливается унитиолом до пятивалентного состояния, и устойчивым является окрашенное соединение пятивалентного молибдена [73].

Унитиол как реагент на молибден обладает высокой селективностью. Хром и двухвалентная ртуть в кислой среде не дают окрашивания с унитиолом, одновалентная ртуть при pH 2 образует осадок черно-коричневого цвета, свинец — осадок желтого цвета.

Унитиол, несомненно, представляет собой перспективный реагент на молибден.

**Анилиды тиокислот, тиосемикарбазоны и некоторые другие серусодержащие реагенты.** Различные анилиды тиогликолевой кислоты  $\text{RNHCOCH}_2\text{SH}$  [1426] и тиомолочной кислоты [1095], получаемые конденсацией соответственно тиогликолевой или тиомолочной кислоты с ароматическими аминами, образуют с молибдатом при определенных условиях окрашенные осадки

или растворы. Названные реагенты не нашли практического использования.

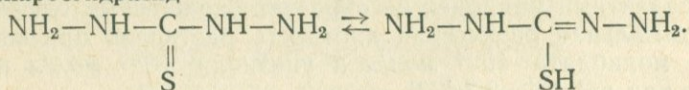
*o*-(Меркаптоацетамид)-*p*-нитрофенол дает при pH 5 с молибдатом даже при разбавлении 1:10<sup>4,7</sup> осадок и желто-зеленое скрашивание, которое затем переходит в голубое [524].

Тиосемикарбазоны ряда альдегидов и кетонов дают с раствором молибдата окрашивания [462, 1094].

Тиодифенилкарбазид C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH·NHC(:S)NH·NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, получаемый взаимодействием фенолгидразина и сероуглерода, образует с шестивалентным молибденом окрашенный в бурый цвет раствор [1164].

Димеркаптотиодиазол осаждает ионы шестивалентного молибдена и многих других элементов [696].

#### Тиокарбогидразид



При добавлении 0,5 — 1%-ного водного раствора тиокарбогидраза к раствору молибдата аммония (при pH 2) образуется осадок каштаново-розового цвета [463, 643]. Состав осадка неизвестен. Молибден осаждается также в форме фосформолибдата (образуется осадок шоколадного цвета) [463, 643]. Возможно, что тиокарбогидразид может взаимодействовать как кислота и как основание. Вольфраматы при любых значениях pH не осаждаются реагентом и не дают окрашивания. Предельное разбавление рD при обнаружении молибдена, равное 4,6 не изменяется в присутствии вольфрама [643].

Не осаждаются и не дают окрашивания [463, 643] щелочные и щелочноземельные металлы, Be, Mg, Au, Sn<sup>II</sup> (в форме оксалата), Al, Cr<sup>III</sup>, Cr<sup>II</sup>, Nb, Ta, Sc, Y, PЗЭ (включая Ce<sup>III</sup>), Ga, In, Zr, Hf, Os, U<sup>IV</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, SCN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>. Окрашенные осадки образуют Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, U<sup>VI</sup>, Ti<sup>IV</sup>, Ce<sup>IV</sup>, Zr<sup>IV</sup>, Th<sup>IV</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup> (оранжевый осадок), Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup> (в виде нитрата одновалентного таллия, желтовато-белый осадок) Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>IV</sup>, As<sup>III</sup>, As<sup>V</sup>, Sb<sup>V</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, TeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (красный осадок элементарного селена и черные осадки элементарного теллура), Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>. Маскирующих веществ для повышения селективности тиокарбогидраза не применяли.

Осадок, образуемый тиокарбогидразидом с молибдатом аммония, легко растворяется в смеси 1:2 ацетона и *n*-бутанола [643]. Полученный бурый раствор устойчив несколько дней и подчиняется закону Бера при 400 мкм. Фотометрическим методом можно определять молибден при его концентрации выше 15 мкг/мл [643]. Верхняя граница концентрации растворов, при которой соблюдается закон Бера, не указана. Точность фотометрического метода определения молибдена неизвестна.

Тиокарбогидразид позволяет отделять молибден от вольфрама и урана осаждением (или экстракцией) [643].

Шестивалентный молибден осаждают [643] при комнатной температуре и рН 2 добавлением 1%-ного водного раствора тиокарбогидразида с таким же значением рН. При рН 2 уран не осаждается. Отфильтрованный осадок промывают 1%-ным раствором HCl, прокаливают при 500°С до MoO<sub>3</sub>, которую и взвешивают. В случае определения 70—80 мг Мо в присутствии вольфрама и урана ошибка колеблется в пределах от —1,3 до +0,2%.

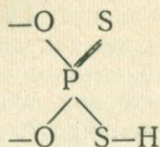
Осадок молибденового соединения был изучен термогравиметрическим методом [463, 643].

Экстракционный метод отделения молибдена от вольфрама и урана не разработан.

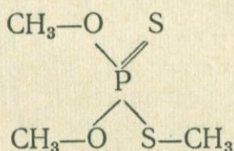
**Диалкил- и диарилдитиофосфорные кислоты.** Диэтилдитиофосфорная кислота и многочисленные ее производные взаимодействуют в сильносолянокислой среде с соединениями шестивалентного молибдена [51, 52, 57]. Во всех случаях наблюдалось появление характерной малиновой или красной окраски. Образующиеся окрашенные соединения имеют, по-видимому, характер внутрикомплексных соединений. На это указывает их интенсивная окраска, нерастворимость в воде и хорошая растворимость в неполярных органических растворителях.

Растворы соединений других элементов взаимодействуют со всеми производными дитиофосфорной кислоты следующим образом. Белый осадок вольфрамовой кислоты, образующийся при добавлении соляной кислоты к раствору вольфрамата натрия, медленно восстанавливается всеми реагентами до вольфрамовой сини, а желтый солянокислый раствор ванадата аммония довольно быстро переходит в зеленый. Соли уранила и титана не дают реакций окрашивания. Серебро, двухвалентная ртуть, свинец, одновалентный таллий, кадмий, мышьяк выделяются в виде белых, а висмут и олово — желтых аморфных осадков. Сурьма образует осадки желтого или слабо-желтого цвета. Одновалентная ртуть и трехвалентное железо дают черные, а медь желто-зеленые осадки. Соли никеля образуют муть сиреневого цвета, растворимую в этиловом эфире с образованием красно-фиолетового раствора. Соли кобальта образуют соединения грязно-оранжевого цвета, растворимые в эфире с образованием оранжевого раствора. Соли многих других элементов не дают осадков или окрашивания. Таким образом, большинство изученных производных дитиофосфорной кислоты можно считать селективными реагентами на молибден, поскольку при определенных условиях они образуют с молибденом характерное малиновое или красное окрашивание.

Селективность производных дитиофосфорной кислоты как реагентов на молибден, очевидно, связана с наличием в их молекулах атомной группы



Связь между серой и водородом здесь носит, по-видимому, электровалентный характер. Замещение одних радикалов другими не отражается на селективности реагентов при условии сохранения этой атомной группы. Следует отметить, что сульфгидрильная группа —SH в атомной группе оказывает существенное влияние на образование характерного малинового соединения молибдена, так как при замещении водорода этой группы, например в диметилдитиофосфорной кислоте, на метильную группу полученный эфир



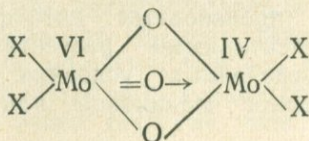
утрачивает способность давать цветную реакцию с молибденом.

Увеличение молекулярного веса реагентов не повышает чувствительности реакции на молибден. Наоборот, вероятно, в связи с уменьшением растворимости реагентов в воде имеет место во многих случаях небольшое понижение чувствительности.

Большинство производных дитиофосфорной кислоты можно применять для обнаружения молибдена (стр. 106). Наиболее доступны диэтилдитиофосфорная, диизоамилдитиофосфорная и диметилдитиофосфорная кислоты.

**Ксантогенаты.** Ксантогенаты при определенных условиях взаимодействуют с молибдатом, образуя интенсивно окрашенные соединения [359]. Малатеста [1026] получил препаративным путем соединения молибдена с этилксантогенатом  $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CS}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , метилксантогенатом  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{CS}_2\text{OCH}_3)_4$ , изопропилксантогенатом  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{CS}_2\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , пропилксантогенатом и н.бутилксантогенатом  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{CS}_2\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ .

Строение названных соединений, вероятно, следующее [1026]:



По данным А. Т. Пилипенко и Г. И. Гридчиной [244], в окрашенном соединении, образующемся при взаимодействии молибдата с этилксантогенатом в солянокислой среде, молибден находится в пятивалентном состоянии. В нем на один моль пятивалентного молибдена приходится два моля этилксантогената. Вероятная формула  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{CS}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . В других валентных состояниях молибден не образует окрашенных соединений с этилксантогенатом. При добавлении этилксантогената к солянокислому раствору молибдата происходит восстановление шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния (при этом на моль молибдата расходуется моль ксантогената), а затем пятивалентный молибден взаимодействует с избытком ксантогената.

Молибденксантогенатное соединение устойчиво в среде 0,03—4,8 N HCl [244]. Экстракцию соединения дихлорэтаном необходимо производить не раньше, чем через 2 мин. после прибавления всех реагентов. Оптическая плотность экстракта в дихлорэтане не изменяется 20 мин. Анионы винной и щавелевой кислот разрушают окрашенное соединение молибдена. Некоторое уменьшение оптической плотности экстрактов вызывают ионы уксусной и фосфорной кислот. Ксантогенаты применяют для обнаружения (стр. 107), а также фотометрического определения (стр. 240) молибдена и отделения его от рения (стр. 145).

**Дитиокарбаминаты** \*. Дитиокарбаминат аммония  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CSSNH}_4$  [177, 1165], этиленбисдитиокарбаминовая кислота  $\text{HSSCNH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHSSNH}$  [180], диэтилдитиокарбаминат натрия  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa}$  \*\* [178, 349, 485, 965, 1030], гексаметилендитиокарбаминат калия  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{NCSSK}$  [162] и боль-

шое число других производных дитиокарбаминовой кислоты [56, 161, 349, 487, 719, 740, 1031, 1052] при добавлении к растворам молибдата дают при определенных условиях окрашенные соединения.

Диэтилдитиокарбаминат натрия дает при добавлении к раствору молибдата очень характерное окрашивание при pH 2—6 [1030]; по другим данным — при pH 1,5—3 [349]. В 5—10%-ной или 18%-ной HCl появляется слабое окрашивание без помутнения [349]. Образующийся при определенных условиях осадок растворяется в хлороформе [1030], этилацетате [349]. Осадок количественно не извлекается четыреххлористым углеродом [1030].

\* Необходимо отметить, что при выполнении исследований не всегда обращали должного внимания на контроль чистоты используемых препаратов замещенных дитиокарбаминовой кислоты.

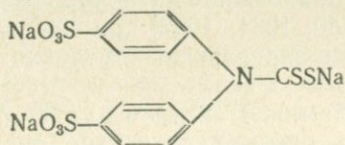
\*\* См. также [606].

При экстракции шестивалентного молибдена 0,04%-ным раствором диэтиламмоний диэтилдитиокарбамината из среды 0,1—10 *N* HCl, 0,1—10 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при pH 1—12 Боде и Неуман [487] получали только часть взятого молибдена. Шестивалентный молибден практически количественно экстрагируется 0,04%-ным раствором реагента в смеси 4 ч. CCl<sub>4</sub> и 1 ч. амилового спирта при pH 1—4,5 и из среды 0,1—2 *N* HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Экстракция шестивалентного молибдена происходит и из среды 2—10 *N* HCl при H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При экстракции шестивалентного молибдена в отсутствие восстановителя полученный экстракт имеет желтый цвет. Если же молибдат сначала восстановить сульфатом гидразина до пятивалентного состояния, то получается продукт красно-фиолетового цвета, который частично растворяется в CCl<sub>4</sub> или смеси CCl<sub>4</sub> и амилового спирта. Относительно экстракции молибдена раствором диэтиламмонийдиэтилдитиокарбамината из солянокислых и сернокислых растворов см. также [1012, 1052].

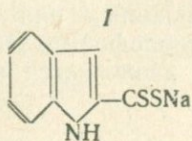
Дизамещенные дитиокарбаминовой кислоты, приготовленные из диметиланилина, диэтиланилина, пиперидина, пиrolлидина, пиперазина, морфолина и тиазина (в форме натриевых солей) осаждают Mo<sup>VI</sup>, V<sup>IV,V</sup>, Nb, Cr<sup>III</sup>, U<sup>VI</sup>, Ga, Sn<sup>IV</sup>, As<sup>III</sup>, Se<sup>IV</sup> и многие другие элементы из ацетатного раствора при pH 5, содержащего тартрат [740]. Не осаждаются щелочноземельные и редкоземельные металлы, Ti<sup>III,IV</sup>, Zr, Th, U<sup>IV</sup>, Ta, W, Re, Be, Al. Продукты реакции шестивалентного молибдена с дизамещенными дитиокарбаминовой кислоты окрашены в интенсивный фиолетовый цвет. Названные органические соединения пригодны для обнаружения следов молибдена.

Дизамещенные дитиокарбаминовой кислоты, приготовленные из ацетанилида [1031], фталъимида [1031] и пиrolлидина [1031], взаимодействуют с шестивалентным молибденом, давая фиолетовое окрашивание. Производные из ацетанилида и фталъимида осаждают молибден при pH 2—3, производные пиrolлидина — при pH 2—6. Чувствительность обнаружения молибдена на капельной пластинке первыми двумя реагентами характеризуется величиной *pD*=6,3.

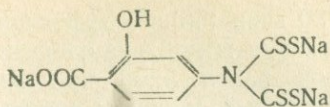
Натриевые соли следующих производных дитиокарбаминовой кислоты [1030]



(из дифениламин-4,4'-дисульфокислоты)



(из индола)  
II



(из аминосолициловой кислоты)

### III

дают в случае добавления к раствору молибдата очень характерные окрашивания при pH 2—6. Осадки с II и III растворяются в хлороформе при встряхивании, с I — не растворимы. Осадки количественно не извлекаются четыреххлористым углеродом. Соли вольфрамовой кислоты реагируют только при pH 1—2. Реакции с большим числом других ионов см. [1030].

*o*-Аминофенилдитиокарбаминат аммония ( $o\text{-NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCSSNH}_4$ ) образует с раствором молибдата при pH 1 буро-красный, при pH 5 — светло-бурый хлопьевидный осадок [719]. Оба осадка легко отфильтровываются, растворимы в этаноле и экстрагируются хлороформом. Молибден осаждается количественно. Полученный при pH 5 осадок при нагревании становится грубохлопьевидным и переходит в  $\text{MoS}_3$  только при кипячении, в то время как полученный при pH 1 осадок переходит в  $\text{MoS}_3$  уже при нагревании. *m*-Аминофенилдитиокарбаминат аммония ( $m\text{-NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCSSNH}_4$ ) образует с раствором молибдата аммония в ацетатной среде красно-бурый объемистый осадок, растворимый в большом количестве этанола с красно-фиолетовым окрашиванием [719]. В сильноокислой среде (pH 1) также образуется красно-бурый осадок, который собирается в хлопья при нагревании. Молибден осаждается количественно, осадки растворимы в хлороформе.

*p*-Аминофенилдитиокарбаминат аммония ( $p\text{-NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCSSNH}_4$ ) образует с уксуснокислым и солянокислым растворами молибдата осадки соответственно бурого и темного винно-красного цвета [719]. Молибден осаждается количественно, осадки легко отфильтровываются, они не растворимы в этаноле, растворяются в хлороформе и не изменяются при нагревании, растворяются в кипящей разбавленной минеральной кислоте.

Таким образом, положение аминогруппы в ядре влияет на свойства реагента.

Относительно осаждаемости большого числа ионов других элементов *o*-, *m*- и *p*-аминофенилдитиокарбаминатом аммония см. [719].

Дитиокарбаминаты пиразолинового ряда осаждают при pH ~5 (тарtrat натрия и уксусная кислота)  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Ga}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Se}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  и другие элементы [161]. При более детальном изучении установлено [56], что все пиразолиндитиокарбаминаты в нейтральной и слабоокислой средах (pH 6,7) образуют с шестивалентным молибденом осадки желтого цвета. В кислой и слабоокислой среде постепенно образуются осадки красного цвета. Присутствие винной и щавелевой кислот в больших количествах препятствует появлению красной окраски. В интервале pH 0—5,5 красные соединения молибдена со всеми изученными карбаминатами пиразолинового ряда хорошо экстрагируются хлороформом, но устойчивость окраски во времени для различных соединений и ее оттенок различны [56]. Наиболее устойчивую окраску дает с молибденом 5-фенилпиразолин-1-дитиокарбаминат натрия [56]. Наименее устойчивая окраска хлороформных экстрактов соединения молибдена с 3,5-дифенил-1-дитиокарбаминатом натрия

сохраняется около 30 мин. [56]. Коэффициент молярного погашения растворов соединения молибдена с 5-фенил пиразолин-1-дитиокарбаминатом натрия равен 3200 при максимуме поглощения 530 м.мк [56]. Открываемый минимум составляет 0,6 мкг/мл Мо

При взаимодействии в кислых растворах различных дитиокарбаминатов с молибдатами всегда образуются вещества, не растворимые в воде и отличающиеся окраской красного цвета разных оттенков [278]. В зависимости от природы дитиокарбамината эти продукты характеризуются различной способностью растворяться в неводных растворителях. Продукты реакции незамещенных дитиокарбаминатов с молибдатами экстрагируются лучше, чем продукты взаимодействия с дитиокарбаминатами, в состав которых входят длинные алифатические радикалы.

Устойчивость продуктов реакции довольно четко определяется природой дитиокарбамината, причем во всех случаях в результате самопроизвольного разложения постепенно образуется молибденовая синь [178]. Появление молибденовой сини необычайно ускоряется при экстрагировании соединений молибдена неводными растворителями. В некоторых случаях получающийся окрашенный в красный цвет экстракт практически мгновенно изменяет окраску на сине-зеленую.

Л. М. Кульберг и А. Г. Ковалева [178] высказывают предположение о том, что процесс взаимодействия дитиокарбаминатов с молибдатами протекает в две стадии: сначала шестивалентный молибден восстанавливается до пентавалентного состояния реагентом, затем пентавалентный молибден взаимодействует с избытком реагента, образуя окрашенные соединения.

По-видимому, молибден может образовывать соединения с карбаминатами как в шести-, так и в пентавалентном состоянии. В образующихся в нейтральной или очень слабокислой среде соединениях желтого цвета молибден находится в шестивалентном состоянии.

Малатеста [1027] получил препаративным путем соединения шестивалентного молибдена с диметил-, диэтил- и ди-н.бутилдитиокарбаминатом  $\text{MoO}_2[\text{CS}_2\text{N}(\text{R})_2]_2$ , (где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n.C}_3\text{H}_7$ ), соединение пентавалентного молибдена с диэтилдитиокарбаминатом  $\text{Mo}_2\text{O}_3[\text{CS}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$  и ряд производных последнего.

Л. М. Кульберг и А. Г. Ковалева [78] установили, что при взаимодействии диэтилдитиокарбамината натрия с молибденом образуются в зависимости от кислотности и температуры два различных по внешнему виду (цвету) осадка, имеющих, однако, один и тот же состав, приблизительно соответствующий предполагаемой формулой  $\text{MoO}_3[\text{HSSC} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ . Так, если сливать концентрированные водные растворы молибдата аммония и диэтилдитиокарбамината натрия в нейтральной или слабокислой среде, то преимущественно получается желтая форма. Ког-

да водный раствор молибдата аммония нагрет на водяной бане до 60—70°С и раствор сильно подкислен 1 *N* HCl, получается главным образом фиолетово-малиновая форма. Оба образующихся соединения очищались экстракцией дихлорэтаном, однако нет уверенности в том, что были получены действительно чистые препараты.

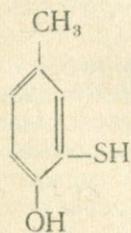
При использовании 5-фенилпиразолин-1-дитиокарбамината натрия, содержащего радиоактивный изотоп S<sup>35</sup>, методом радиометрического титрования, удалось показать, что в нейтральных растворах при образовании соединения желтого цвета один моль молибдена взаимодействует с двумя молями реагента [56].

Относительно состава соединений молибдена с производными дитиокарбаминовой кислоты красного или красно-фиолетового цвета, образующихся в кислых растворах, достоверные данные отсутствуют. Молибден в этих соединениях, несомненно, находится в пятивалентном состоянии. Если молибден восстановить солянокислым гидросиламином до пятивалентного состояния, то при добавлении дитиокарбаминатов пиразолинового ряда медленно появляется красное окрашивание [56].

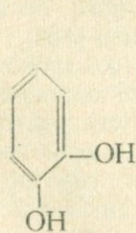
Диэтилдитиокарбаминат натрия [1480] и 5-фенилпиразолин-1-дитиокарбаминат натрия [56] применяли для фотометрического определения молибдена в присутствии вольфрама. Различные замещенные дитиокарбаминовой кислоты применяют для обнаружения молибдена, а также его обогащения.

По данным Бодэ [485], диэтилдитиокарбаминат натрия непригоден для обнаружения, определения и отделения шестивалентного молибдена. Опыты, видимо, были проведены при неблагоприятных условиях. О непригодности диэтилдитиокарбамината для экстракционно-фотометрического определения молибдена см. [965].

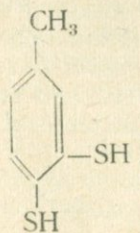
**3-Меркапто-4-окситолуол и 2-тиопиригаллол.** 3-Меркапто-4-окситолуол (*o*-меркапто-*p*-крезол) (I) как аналитический реагент занимает до некоторой степени промежуточное положение между пирокатехином (II) и толуол-3,4-дителиолом (III) [122]:



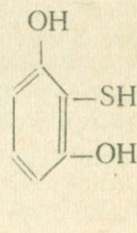
I



II



III



IV

3-Меркапто-4-окситолуол дает в среде приблизительно 6 N HCl с молибдатом коричневато-розовое окрашивание; его применяют для обнаружения молибдата [122]; с перренатом он дает сначала желтое окрашивание, затем желтовато-коричневое и примерно через 5 мин. — темно-коричневое; с селенитом — светло-желтое; с теллуридом — желтое; с четырехвалентной платиной — светло-желтое [122]. Образующиеся окрашенные соединения извлекают смесью хлороформа с изобутиловым спиртом. Пятивалентный ванадий образует неустойчивое соединение, окрашенное в голубой цвет, которое не экстрагируется смесью хлороформа и изобутилового спирта. Окрашивания не дают  $W^{VI}$ ,  $Bi$ ,  $Sn^{II,IV}$ ,  $Ti$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni$ ,  $Hg^{II}$ ,  $As^{III}$ ,  $Pb$ ,  $In$ .

При подкислении концентрированной соляной кислотой образовавшееся окрашенное соединение молибдена разрушается, а коричневое соединение рения остается [122].

В сернокислой среде (9N  $H_2SO_4$ ) молибдат дает розово-коричневое окрашивание [122] (извлекается изобутиловым спиртом, петролейным эфиром, несколько хуже — бензолом). Перренат дает сначала коричневое, затем устойчивое темно-зеленое окрашивание. Шестивалентный вольфрам и двух- и четырехвалентное олово не дают окрашивания. Медь дает осадок серо-фиолетового цвета.

В слабокислой среде (0,1N  $H_2SO_4$  или 0,1N  $HNO_3$ ) и в среде ацетатного буферного раствора (pH 5,2) молибдаты дают красно-вато-фиолетовое или сине-фиолетовое окрашивание [122] (извлекаются изобутиловым спиртом, хлороформом, бензолом и бензином). Висмут дает окрашиваемое в желтый цвет соединение, извлекаемое, изобутиловым спиртом. Большое число ионов ( $Cu^{II}$ ,  $Pb$ ,  $Fe^{II,III}$ ,  $Ag$ ,  $Hg^{II}$ ,  $Re^{VII}$ ,  $Sb^{III}$ ,  $As^{III}$ ) образует при этом осадки.

В щелочной среде молибдаты не дают видимого эффекта.

В слабокислой среде в присутствии пиридина молибдат дает коричневато-розовое окрашивание (извлекается изобутиловым спиртом, хлороформом, бензолом) [122]. Большое число ионов дает осадки или окрашивание.

3-Меркапто-4-окситолуол при взаимодействии с шестивалентным молибденом в кислых средах сначала, вероятно, восстанавливает последний до более низшего валентного состояния, а затем уже образует с ним окрашенное соединение [122].

Водный раствор 2-тиопирогаллола (2,6-диокситиофенол) (IV) дает в кислой среде (0,1N HCl или  $HNO_3$ ) с шестивалентным молибденом окрашенное в сине-фиолетовый цвет соединение, извлекаемое изобутиловым спиртом [121]. Другие элементы дают следующие окрашивания: висмут — желто-оранжевое, серебро — оранжевое, двухвалентная ртуть — желтое, четырехвалентная платина — желто-оранжевое (соединение извлекается изобутиловым спиртом), шестивалентный вольфрам — розовое (соединение извлекается изобутиловым спиртом). В этих условиях двухвалентная медь образует

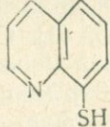
сине-черный осадок, растворимый в избытке реактива с образованием светло-желтого раствора.

В среде ацетатного буферного раствора (рН 5,2) шестивалентный молибден образует соединение буровато-фиолетового цвета, извлекаемое изобутиловым спиртом [121]. Другие элементы дают следующие окрашивания: шестивалентный вольфрам — оранжево-желтое, серебро — желто-оранжевое, четырехвалентный титан — буро-красное, четырехвалентный ванадий — сине-зеленое, ниобий — зеленовато-желтое, висмут — желто-оранжевое соединение (извлекается изобутиловым спиртом), четырехвалентный селен — желтое, двухвалентное железо — темно-зеленое, трехвалентное железо — розовое. Осадки образуют двухвалентная медь (сине-черный), кадмий (белый), двухвалентная ртуть (желто-бурый, переходящий в белый от избытка реактива), таллий (буро-коричневый), свинец (ярко-желтый).

2-Тиопирогаллол не дает видимых продуктов реакции в кислой среде и в среде ацетатного буферного раствора со щелочными, щелочноземельными и редкоземельными элементами, цинком, марганцем, алюминием, индием, цирконием, торием, германием, оловом (II, IV), мышьяком (III), сурьмой (III, V), ураном (VI).

Сопоставление 2-тиопирогаллола и пирогаллола как аналитических реагентов на молибден и другие элементы (в среде ацетатного буферного раствора) показывает некоторые их различия. Если пирогаллол дает оранжево-красное окрашивание с шестивалентным молибденом, то 2-тиопирогаллол дает буровато-фиолетовое окрашивание [121].

### 8-Меркаптохинолин (тиооксин) и его галоидозамещенные.

8-Меркаптохинолин  взаимодействует с молибдатом как

в слабо-, так и в сильнокислых растворах с образованием мало-растворимых соединений различной окраски [1, 2, 35, 37, 41, 100]. В зависимости от кислотности образуются различные по составу и свойствам соединения молибдена [1, 2, 41]. При рН 2—3, а также и в более кислых растворах 8-меркаптохинолин взаимодействует с ионами молибдата с образованием аморфного коричневого осадка, который при наличии избытка 8-меркаптохинолина становится зеленым [41]. Соединение зеленого цвета имеет состав, соответствующий формуле  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  \* [41] В среде 6 M HCl 8-меркаптохинолин образует осадок

\* В более ранней работе Ю. А. Банковский [35] для этого соединения предлагает формулу  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которая, по-видимому, не отражает правильно существа дела.

коричневого цвета иного состава, растворимый в  $\text{HCl}_3$  с бурым окрашиванием [41]. Из растворов в концентрированной  $\text{HCl}$  выделяется кристаллический осадок зеленого цвета [41].

Вопрос о составе и природе образующихся соединений молибдена с 8-меркаптохинолином требует дальнейших экспериментальных исследований. В слабокислой среде, вероятно, образуется соединение шестивалентного молибдена; в сильнокислой среде происходит восстановление молибдена реагентом до пятивалентного состояния и образование иного соединения. Кроме того, 8-меркаптохинолин может взаимодействовать с пятивалентным молибденом как кислота и основание (аналогично 8-оксихинолину).

Оптимальной концентрацией соляной кислоты для образования соединения с 8-меркаптохинолином является 2,6—3,7  $N$  [1]. Такая высокая кислотность обеспечивает получение воспроизводимых результатов при фотометрическом определении молибдена и достаточную селективность метода.

Осадок желто-бурого цвета, образующийся при взаимодействии молибдата с 8-меркаптохинолином, растворим в большинстве органических растворителей [1]. Соединение молибдена с 8-меркаптохинолином, полученное в присутствии аскорбиновой кислоты, полностью экстрагируется толуолом при кислотности в пределах от  $\text{pH}$  5 до 2,3  $N$   $\text{HCl}$  [41]. При дальнейшем повышении концентрации соляной кислоты экстрагируемость постепенно падает. Щавелевая кислота в среде 2,3  $N$   $\text{HCl}$  не влияет на экстрагируемость соединения молибдена [41]. Соединение молибдена с 8-меркаптохинолином  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  зеленого цвета хорошо экстрагируется хлороформом, изоамиловым спиртом, толуолом, ксилолом, бензолом, бромбензолом; оно мало растворимо в  $\text{CCl}_4$  и дихлорэтане и практически не растворимо в алифатических углеводородах [35, 41]. Оптическая плотность экстрактов не изменяется по крайней мере в течение суток [41].

По опытам Р. Б. Голубцовой [100], молибден (10  $\text{мкг}$ ) количественно экстрагируется толуолом в форме соединения с 8-меркаптохинолином в среде 1—10  $N$   $\text{HCl}$  или 3—10  $N$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Максимум поглощения толуольных экстрактов соединения молибдена с 8-меркаптохинолином, полученного в присутствии аскорбиновой кислоты, находится при 420  $\text{мкм}$ . Молярный коэффициент погашения при этой длине волны равен 8600 [41].

Р. Б. Голубцова [100] установила, что как в присутствии аскорбиновой кислоты, так и в ее отсутствие в солянокислой водной фазе оптическая плотность получаемых толуольных экстрактов соединения молибдена (5  $\text{мкг}$   $\text{Mo}$ ) с 8-меркаптохинолином практически одинаковы. Очевидно, у 8-меркаптохинолина достаточно сильные восстановительные свойства и нет необходимости прибавлять аскорбиновую кислоту для восстановления шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния. На

процесс восстановления шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния 8-меркаптохинолом указывает Н. А. Агринская [1].

Тиомочевина в водном солянокислом растворе изменяет окраску толуольного экстракта соединения молибдена с 8-меркаптохинолином [100]. В этом случае он окрашен в бледно-зеленый цвет.

Толуольные экстракты соединения молибдена с 8-меркаптохинолином, полученного в среде 2,3 *N* HCl в присутствии аскорбиновой и щавелевой кислот, подчиняются закону Бера и позволяют определять молибден в пределах 10—250 *мкг* на 50 *мл* [41].

Толуольные экстракты, содержащие 1—10 *мкг/мл* Mo и полученные в отсутствие аскорбиновой кислоты, также подчиняются закону Бера [100].

При использовании 8-меркаптохинолина как аналитического реагента, для маскировки могут применяться [38] тиомочевина (для Cu, Ag, Au, Pt, Hg, Ru, Os), фторид натрия (для Fe<sup>III</sup> и Sn<sup>IV</sup>), в щелочных растворах — цианид калия (для Fe<sup>II</sup>, Ag, Au, Pt, Ru, Os, Ir, Pd, Ni, Co). Роданид калия хорошо маскирует Fe<sup>III</sup> и умеренные количества Zn и Cd.

8-Меркаптохинолинаты различных металлов располагаются в следующий ряд по их относительной устойчивости [38]: Re > Au > Ag > Hg > Pd > Pt > Ru > Os > Mo > Cu > W > Cd > In > Zn > Fe > Ir > V > Co > Ni > As > Sb > Sn > Bi > Pb > Mn > Tl.

Устойчивость 8-меркаптохинолинатов, по-видимому, зависит не только от энергии связи металл—сера, но также и от энергии связи металл—азот. 8-Меркаптохинолинаты в общем более устойчивы, чем 8-оксихинолинаты.

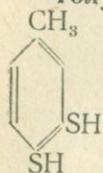
6-Хлор-8-меркаптохинолин взаимодействует с ионами молибдата и с катионами группы сероводорода и сульфида аммония с образованием различно окрашенных внутрикислотных солей [36]. Ионы молибдата в кислых растворах образуют осадок темно-желтого цвета, хорошо растворимый в бензоле, CCl<sub>4</sub>, хлороформе, бромформе, диэтилоксалате, диэтиловом эфире, изоамиловом эфире, бромбензоле, нитробензоле, дихлорэтаноле, изоамиловом спирте и не растворимый в изоктане.

3-Бром-8-меркаптохинолин, 5-бром-8-меркаптохинолин и 6-бром-8-меркаптохинолин образуют с молибдатом в кислой среде осадки желтого цвета, хорошо растворимые в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH [39]. Соединения с 3-бром-8-меркаптохинолином и с 5-бром-8-меркаптохинолином хорошо растворимы также в диэтиловом эфире; соединение с 6-бром-8-меркаптохинолином обнаруживает среднюю растворимость в эфире.

8-Меркаптохинолин применяют для фотометрического определения молибдена в присутствии большого числа других

элементов (стр. 238), отделения небольших количеств рения от молибдена [40, 100], а также для обнаружения молибдена [100]. Замещенные 8-меркаптохинолина еще не были использованы в аналитической химии молибдена.

Толуол-3,4-дитиол. При взаимодействии толуол-3,4-дитиола



с ионами молибдата образуется осадок зеленоватого

цвета [399, 574, 732, 794, 874, 1152, 1194]. Другие изученные элементы образуют соединения иного цвета.

При добавлении к кислому раствору молибдата раствора толуол-3,4-дитиола, вероятно, происходит сначала восстановление шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния; последний затем взаимодействует с избытком толуол-3,4-дитиола, давая характерно окрашенное соединение, растворимое в амилацетате и других органических растворителях. Если шестивалентный молибден сначала восстановить тиогликолевой кислотой, сульфатом гидросиламина или SnCl<sub>2</sub> до пятивалентного состояния, а затем прибавить толуол-3,4-дитиол, то по свойствам получается такое же соединение, как и при взаимодействии молибдата в кислой среде с названным реагентом.

Жилберт и Сендел [732] пытались установить состав и природу продуктов, образующихся при взаимодействии шести- и пятивалентного молибдена с толуол-3,4-дитиолом, однако полученные ими результаты еще не были проверены.

Трехвалентный молибден не взаимодействует с толуол-3,4-дитиолом [1087].

Соединение молибдена с толуол-3,4-дитиолом количественно образуется и экстрагируется амилацетатом из растворов в 4,6—36 N HCl [1522]. Шестивалентный молибден количественно взаимодействует с толуол-3,4-дитиолом в среде 6—14 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [399]; раствор должен содержать 0,5—2 мг Fe [399, 1194]. В отсутствие железа область концентрации кислоты, в которой молибден количественно взаимодействует с толуол-3,4-дитиолом, уменьшается; также уменьшается экстрагируемость соединения молибдена. Добавление железа увеличивает оптическую плотность экстракта, но не влияет на форму кривой светопоглощения. Ортофосфорная кислота не влияет на образование соединения молибдена с толуол-3,4-дитиолом в среде 6—8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Соединение, образующееся при взаимодействии молибдата с толуол-3,4-дитиолом, экстрагируется изоамилацетатом [1194,

1522], бутилацетатом [464], амиловым спиртом [1194], смесью амилового спирта и диэтилового эфира [794], петролейным эфиром [399, 874]. Наилучшим оказался последний растворитель. Экстракт в петролейном эфире устойчив не менее 24 час. в контакте с водной фазой или после отделения от нее [399].

На кривой поглощения растворов соединения молибдена с толуол-3,4-дитиолом в амилацетате (50 *мкг* Мо, 20 *мл* амилацетата) имеется два хорошо выраженных максимума — один при 670—690 *мкм*, другой — при 430—440 *мкм* [1194]. В случае фотометрического определения молибдена в чистых растворах оптическую плотность экстракта можно измерять при любом из этих двух максимумов, в случае же определения молибдена в присутствии других элементов — при 670—690 *мкм* [1194].

Максимумы абсорбции растворов соединений, образующихся при взаимодействии шестивалентных молибдена и вольфрама с толуол-3,4-дитиолом, в петролейном эфире находятся соответственно при 680 и 630 *мкм* [399]. Растворы соединений молибдена и вольфрама с толуол-3,4-дитиолом подчиняются закону Бера в пределах 5—15 *мкг* Мо и 10—30 *мкг* W на 6,5 *мл* петролейного эфира [399].

При определении молибдена в присутствии вольфрама добавляют 2%-ный раствор лимонной кислоты (рН 1,8); в этом случае вольфрам почти не взаимодействует с толуол-3,4-дитиолом и практически не мешает определению молибдена [464]. Джеффри [875] применял лимонную кислоту вместе с ортофосфорной при определении небольших количеств молибдена в различных вольфрамовых рудах.

Поскольку толуол-3,4-дитиол образует окрашенные осадки с большим числом других элементов, то часто возникает необходимость отделять молибден, например экстракцией в форме соединений с дитизоном, купфероном или  $\alpha$ -бензоин-оксимом.

Чувствительность толуол-3,4-дитиола как реагента на молибден оказалась в пять раз выше чувствительности 8-меркаптохинолина [1, 19]. Избирательность обоих реагентов почти одинакова, однако допустимые количества сопутствующих ионов при определении молибдена толуол-3,4-дитиолом больше, чем при определении 8-меркаптохинолином. Точность фотометрического определения молибдена толуол-3,4-дитиолом выше, чем 8-меркаптохинолином. О сопоставлении толуол-3,4-дитиола, 3-меркапто-4-окситолуола и пирокатехина как реагентов на молибден см. [122]. Следы толуол-3,4-дитиола или диацетил-толуол-3,4-дитиола ускоряют коагуляцию сульфида молибдена [573].

Толуол-3,4-дитиол применяют для обнаружения [575, 794, 1086] и экстракционно-фотометрического определения неболь-

ших количеств молибдена в разнообразных объектах (стр. 238). Этот реагент позволяет также осуществить разделение молибдена и вольфрама (стр. 147).

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО МОЛИБДЕНА

† На реакциях восстановления шестивалентного молибдена до пяти- и трехвалентного состояния и на реакциях окислений  $\text{Mo}^{\text{V}}$  и  $\text{Mo}^{\text{III}}$  различными окислителями основаны многочисленные титриметрические и другие методы.

Растворы соединений пятивалентного молибдена, в отличие от растворов соединений трехвалентного молибдена, достаточно устойчивы по отношению к  $\text{O}_2$  воздуха. Нет необходимости изолировать растворы, содержащие  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , от соприкосновения с воздухом, что в значительной степени упрощает выполнение определения. С растворами же соединений трехвалентного молибдена необходимо работать в среде инертного газа или использовать специальные приемы эксперимента. Устойчивость солянокислых растворов соединений трехвалентного молибдена красного цвета относительно  $\text{O}_2$  воздуха очень сильно повышается при увеличении концентрации  $\text{HCl}$  [59, 631].

Ввиду того, что растворы соединений пятивалентного молибдена устойчивы на воздухе, титриметрические методы, основанные на восстановлении молибдена до пятивалентного состояния, дают более надежные и удовлетворительные результаты, чем методы, основанные на восстановлении молибдена до трехвалентного состояния [18]. При соблюдении определенных условий можно достигнуть количественного восстановления шестивалентного молибдена только до пятивалентного состояния [18].

Окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$  в заметной степени зависит от концентраций ионов роданида [226—228, 290, 308], водородных ионов [308] и комплексообразующих ионов [226]. Изучалось [290, 291] влияние на потенциал системы  $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$  серной, ортофосфорной, винной и щавелевой кислот.

Для перевода шестивалентного молибдена в пяти- и трехвалентное состояние применяют многочисленные восстановители: металлические  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ , растворы солей трехвалентного титана, двухвалентного хрома, двухвалентного олова, трехвалентного молибдена, перхлората одновалентной ртути в присутствии роданидов. Названные восстановители используют в многочисленных титриметрических (стр. 177), фотометрических (стр. 21, 208) и других аналитических методах определения молибдена.

Условия восстановления указаны при описании этих методов. Кроме того, в некоторых случаях в качестве восстановителей применяют гидразин, гидроксилламин, соли двухвалентного железа, иодиды. Шестивалентный молибден восстанавливается этанолом на свету до пятивалентного состояния [1236].

### Гидразин и гидроксилламин как восстановители

Шестивалентный молибден восстанавливается гидразином в сильносолянокислой среде при температуре кипения только до пятивалентного состояния [63, 862, 1239, 825]. В присутствии избытка ионов шестивалентного молибдена гидразин окисляется практически количественно до азота [862]. В случае восстановления растворов парамолибдата аммония с очень низкой кислотностью при помощи сульфата гидразина было получено [862] кристаллическое вещество красно-коричневого цвета, которое по данным анализа имеет формулу  $\text{NH}_4[\text{Mo}_2\text{VO}(\text{OH})_7\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4]$ . При несколько большей кислотности раствора образуется молибденовая синь. В сильносолянокислых растворах шестивалентный молибден непосредственно восстанавливается до пятивалентного состояния избытком гидразина [825, 862].

Концентрация соляной кислоты при восстановлении должна быть выше 0,3 М, иначе образуется молибденовая синь [63]. При восстановлении 18,9 мг  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  количество  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  должно быть более 10 мг на 40 мл раствора; при меньших количествах шестивалентный молибден восстанавливается неполностью. Раствор достаточно кипятить 2 мин. Лучше всего к кипящему кислому раствору  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  прибавлять по каплям анализируемый раствор (10 мл), содержащий 10—100 мг Мо. В этом случае не образуется молибденовой сини. Если появится немного молибденовой сини, то при дальнейшем кипячении она обычно исчезает.

По опытам индийских ученых [1239], шестивалентный молибден количественно восстанавливается небольшим избытком  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  в среде 1—2 N HCl при нагревании на водяной бане 10—15 мин. В среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  шестивалентный молибден количественно не восстанавливается.

Гидразин применяют как восстановитель шестивалентного молибдена при его определении различными методами (стр. 22, 32, 175, 176, 202, 219, 227, 237), а также для идентификации в форме молибденовой сини (стр. 103) и при обнаружении молибдена каталитическим методом (стр. 102).

Изучалось восстановление шестивалентного молибдена гидроксилламином [861]. Вероятно, при определенных условиях сначала образуется соединение шестивалентного молибдена с гидроксилламином, которое, разрушаясь, образует азот и окислы

азота. Несомненно, процессы восстановления шестивалентного молибдена гидроксиламином и гидразином значительно различаются. Иногда сульфат гидроксилamina применяется для восстановления шестивалентного молибдена (стр. 90).

### Иодиды и бромиды как восстановители

Шестивалентный молибден в сильносолянокислом растворе восстанавливается ионами иода до пятивалентного состояния [825, 1050]. Молибденовая кислота в слабокислых растворах восстанавливается ионами иода до молибденовой сини [957]; восстановление ускоряется в присутствии фосфорной, кремневой и германевой кислот. Шестивалентный молибден практически не восстанавливается при  $\text{pH} \geq 0,1$  [315, 316]. На реакции восстановления ионами иода основано несколько вариантов титриметрического определения шестивалентного молибдена [587, 705—707, 746—748]. В настоящее время эти методы не имеют практического значения\*. Иодид калия применяется как восстановитель в некоторых вариантах роданидного фотометрического метода определения молибдена (см. стр. 209).

Следует отметить, что молибдат применяют как катализатор реакций окисления ионов иода различными окислителями в аналитической химии. Механизм каталитического действия молибдата, вероятно, сводится к тому, что он частично восстанавливается ионами иода до соединения голубого цвета, которое затем немедленно окисляется  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до бесцветного шестивалентного молибдена [1228]. Рамана Рао [1228] считает, что в качестве промежуточного вещества образует иодид молибденила  $\text{MoO}_2\text{J}$ .

Бромид калия не восстанавливает шестивалентного молибдена в солянокислом растворе [825]. Только если сильнокислый раствор оставить стоять 24 часа, то появляется слабое окрашивание, указывающее на начало восстановления молибдена.

### † Соли двухвалентного железа как восстановители

Соль Мора практически не восстанавливает шестивалентный молибден [825] в слабокислых растворах ( $0,1 N \text{HCl}$  или  $0,1 N \text{H}_2\text{SO}_4$ ). В случае более высокой кислотности ( $3 N \text{HCl}$ ,  $2$ -,  $5$ - и  $10 N \text{H}_2\text{SO}_4$ ) появляется при нагревании очень слабое буроватое окрашивание раствора, которое позволяет сделать вывод о небольшом восстановлении молибдена. В очень сильнокислом растворе ( $7 N \text{HCl}$ ,  $20 N \text{H}_2\text{SO}_4$ ) двухвалентное железо заметно восстанавливает молибден. Это особенно легко наблюдать в сернокислом растворе, так как окраска ионов железа

\* О титровании ионов  $\text{Pd}^{2+}$  раствором  $\text{KJ}$  в присутствии ионов молибдата см. [412].

мешает в данном случае меньше, чем в солянокислом растворе. Нагретый восстановленный раствор окрашен в буро-зеленый, на холоду — в темно-зеленый цвет. При потенциометрическом титровании в  $20 N H_2SO_4$  ( $70^\circ C$ ) раствором  $Fe^{II}$  потенциал понижается постепенно, а при добавлении избытка  $Fe^{II}$  остается почти постоянным. Скачка потенциала не наблюдается. Можно предположить, что в  $20 N H_2SO_4$  двухвалентное железо восстанавливает шестивалентный молибден до пятивалентного состояния частично.

Шестивалентный молибден, находясь в форме фосфорномолибденовой кислоты, легко восстанавливается ионами двухвалентного железа с образованием молибденовой сини. Это было использовано для разработки фотометрического метода определения молибдена (стр. 226). Показана возможность [262, 264] фотометрического титрования солей фосфорномолибденовой кислоты раствором соли двухвалентного железа с образованием фосфорномолибденовой сини. Установлено, что при избытке фосфата образуются бесцветные соединения, которые не восстанавливаются до молибденовой сини.

Г. М. Ганзбург [90] восстанавливал шестивалентный молибден до пятивалентного состояния на фоне пирофосфата натрия при помощи соли двухвалентного железа. Метод был использован при фотометрическом определении молибдена в ферромolibдене в форме роданидного соединения.

#### ПЕРЕВЕДЕНИЕ В РАСТВОРИМОЕ СОСТОЯНИЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ АНАЛИЗИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Молибденсодержащие руды, сплавы или стали можно в большинстве случаев легко перевести в растворимое состояние при помощи минеральных кислот либо сплавлением с гидроксидами или карбонатами щелочных металлов при добавлении окислителей (перекись натрия или нитраты щелочных металлов) [1253].

Металлический молибден в форме фольги растворяется сравнительно медленно в  $HCl$  (1:1) при добавлении брома [1446].

Анализируемый борид молибдена сплавляют с  $Na_2CO_3$  и  $NaNO_3$  [477].

Высоколегированные стали, а также концентраты с высоким содержанием молибдена переводят в растворимое состояние внесением пробы в расплавленный  $KNO_3$  в фарфоровом тигле [669]. Металлический молибден при этом растворяется в течение нескольких минут с выделением больших количеств теплоты. Метод применяли для обнаружения молибдена. О растворении сталей в  $HClO_4$  при определении молибдена см. [467, 595].

Быстрорежущие стали могут быть растворены электролитическим методом при определении в них молибдена и других элементов [991]. При сплавлении с гидроксидами щелочных металлов образуются растворимые молибдаты.

Молибденовый блеск  $\text{MoS}_2$  лучше всего разлагают нагреванием с  $\text{HNO}_3$ , а затем с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$ . Вульфенит ( $\text{PbMoO}_4$ ) целесообразно разлагать смесью  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; для отделения свинца необходимо прозводить выпаривание с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до появления паров.

Буш и Хигс [530] считают наилучшими растворителями различных бинарных сплавов молибдена следующие:

1) соляную кислоту (уд. в. 1,18), к которой в процессе растворения постепенно добавляют азотную кислоту (уд. в. 1,42) в количестве, достаточном для нормального протекания процесса растворения сплава; 2) разбавленную (1:3) серную кислоту при постепенном добавлении азотной кислоты (уд. в. 1,42). При использовании одной азотной кислоты обычно образуется осадок молибденовой кислоты.

О растворении сплавов урана и молибдена, содержащих другие элементы, см. [984].

В. Г. Горюшина и Т. В. Черкашина [106] разработали быстрый метод растворения вольфрамовых и молибденовых сплавов, состоящий в обработке материала насыщенным раствором  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Вольфрам и молибден образуют устойчивые комплексные соединения с  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Метод В. Г. Горюшиной и Т. В. Черкашиной исключает применение  $\text{HF}$ , а следовательно, и платины при растворении.

Для растворения молибденовольфрамовых сплавов и ферросплавов молибдена поступают следующим образом [106]. К 0,2 г тонкоизмельченного сплава в стакане емкостью 250 мл приливают 20 мл насыщенного на холоду раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 2—3 мл пергидроля. Стакан накрывают часовым стеклом и умеренно нагревают до полного перехода сплава в раствор. Избыток  $\text{H}_2\text{O}_2$  удаляют кипячением. (При анализе молибденовольфрамовых сплавов, не содержащих железа, для ускорения разложения избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  необходимо вводить несколько миллилитров раствора  $\text{FeCl}_3$ , например 5 мл 1 N раствора). Определение молибдена заканчивают потенциометрическим титрованием 0,1 N раствором  $\text{CrCl}_2$  (стр. 196).

Для выделения из почв легкорастворимого молибдена 50 г почвы обрабатывают раствором с рН 4,0, содержащим 20 г ацетата аммония, 66 г сульфата аммония и 62,5 г ледяной уксусной кислоты на 1 л [434]. Раствор всегда должен быть насыщен относительно сульфата кальция. Молибден (0,03—0,24 мкг/г) затем определяют роданидным методом.

Были испытаны различные методы выделения молибдена из почв [790]. Изученные растворители по эффективности располагаются в следующий ряд:  $0,1 \text{ N NaOH} > \text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4 > 0,03 \text{ N NH}_4\text{F} > 0,1 \text{ N HCl} + 0,03 \text{ N NH}_4\text{F}$ .

Возможность потерь молибдена при озолении биологических материалов (1 ч. Мо на 1 000 000 ч. органического веще-

ства) при помощи  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ ;  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и различных вариантов сухого озоления была изучена с использованием радиоактивного изотопа  $\text{Mo}^{99}$  [751, 1193]. Во всех случаях заметных потерь молибдена не наблюдалось [1193]. При выпаривании растворов молибдата с  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HF}$  также не наблюдались потери молибдена из-за улетучивания [556].

Переведение в растворимое состояние конкретных анализируемых объектов подробно описано в соответствующих методах определения молибдена.

В заключение отметим, что отбор средних проб и подготовку материала к анализу выполняют обычными приемами. Следует учитывать специальные указания о молибденовых концентратах [23] и ферромolibдене [21, 22].

---

## Глава II

### ОБНАРУЖЕНИЕ МОЛИБДЕНА

#### Общие замечания

Шестивалентный молибден принадлежит к подгруппе мышьяка сероводородной группы элементов [1204]. Его трисульфид растворим в растворе сульфида аммония.

Предложены схемы качественного анализа, предусматривающие отделение и обнаружение молибдена [401, 402, 516, 559, 574, 581, 648, 824, 829, 904, 983, 999, 1029, 1085, 1088, 1149, 1150, 1204, 1278, 1429, 1526, 1529, 1530]. Некоторые из них предусматривают экстракционные разделения [983, 1492] и использование различных органических реагентов, например толуол-3, 4-дителиола [574], этилксантогената калия [1526].

Для обнаружения ионов молибдата рекомендуют [733, 1246, 1430, 1431] нитрат одновалентного таллия, ксантогенат калия, фенилгидразин,  $\alpha, \alpha'$ -дипиридил в присутствии  $\text{SnCl}_2$ , уксусноэтиловый эфир совместно с тиосульфатом. Хорошие результаты дают диэтилдитиофосфорная кислота [52], роданиды в присутствии восстановителей.

Чувствительность обнаружения ионов молибдата одним и тем же реагентом зависит от условий выполнения реакции и других факторов. О чувствительности обнаружения некоторыми реагентами при сопоставимых условиях см. [1253].

Щавелевая кислота [667], перекись водорода [674] и фториды [447, 670] при определенных условиях маскируют молибден. Например, в присутствии избытка щавелевой кислоты шестивалентный молибден не взаимодействует с пирокатехином, пирогаллолом, танином, фенилгидразином и другими реагентами [667].

Для демаскировки молибдена в присутствии фторидов к раствору прибавляют  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [670] или  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  [675]\*. Пере-

\* Устранение влияния ионов  $\text{F}^-$  на образование молибденовой сини при определении фосфорной кислоты см. [963].

кись водорода удаляют при помощи  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  в кислом растворе или же выпариванием [674].

**Обнаружение в виде сульфида и тиомолибдата.** Для обнаружения молибдена в его соединениях сухой анализируемый материал растирают с сульфидом натрия; появляется интенсивное желтое окрашивание, которое при стоянии на воздухе постепенно переходит в бурое окрашивание, свойственное  $\text{MoS}_3$  [142, 1007a]. Чувствительность обнаружения молибдена и интенсивность окрашивания продуктов реакции повышается, если вместо сульфида натрия взять тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и бисульфат калия  $\text{KHSO}_4$  [143]. При растирании в этом случае появляется, если присутствует молибден, красно-бурое окрашивание, вероятно, вследствие образования  $\text{MoS}_3$ ; одновременно выделяется также элементарная сера.

Для обнаружения молибдена в молибдените [142, 1007a] маленький кусочек последнего растирают и слегка прокаливают, затем 1—2 крупинки растирают на бисквите с 1—2 кристалликами тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , добавляя 2—3 кристаллика бисульфата калия  $\text{KHSO}_4$  и снова растирают. Появление красно-бурой окраски указывает на присутствие молибдена. Если разложенный молибденит и тиосульфат натрия растирать сильнее обычного, то появляется синяя окраска.

О применении гидросульфита натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  для обнаружения молибдена см. [207, 1188].

При медленном выпаривании раствора, содержащего соединение молибдена и сульфид три-β-тетраэтаноламина, кристаллизуется двойной сульфид в форме характерных игл и призм [1207].

Очень маленькие количества шестивалентного молибдена удается обнаружить добавлением небольшого избытка три-β-этаноламина и насыщением сероводородом; при этом появляется желтое или бурое окрашивание [1208]. Мешают тяжелые металлы. Разбавленный раствор тиомолибдата аммония окрашен в интенсивно-желтый цвет.

Для обнаружения небольших количеств молибдена [504] молибденовую кислоту растворяют в аммиаке, прибавляют немного раствора полисульфида аммония и кипятят. Заметное желтое окрашивание появляется при 0,8 мг  $\text{MoO}_3$  в 5 мл раствора. В случае относительно высоких концентраций молибдена получают темно-красные растворы и выделяется хлопьевидный буро-черный осадок.

**Обнаружение тиосульфатом.** Солянокислый раствор молибденовой кислоты дает при встряхивании с уксусноэтиловым эфиром и избытком 25%-ного раствора тиосульфата слабо-лиловое, красноватое или красно-бурое окрашивание [663].

В опытах с 5 мл раствора молибденовой кислоты при разбавлении 1:1 000 000 наблюдалось красновато-лиловое окрашивание органической фазы. Окрашивание исчезает при добавлении щелочей и окислителей. Не мешают винная, лимонная, щавелевая кислоты, танин, хроматы, хлораты, уран, титан, вольфрам, ванадий, селен, теллур.

**Обнаружение в форме  $Ti_2MoO_4$ .** При слабом подогревании в раствор, содержащий около 0,1%  $MoO_3$ , в присутствии КОН вводят кристаллик  $TiNO_3$ ; при этом осаждаются кристаллы разнообразной формы [50]. Их окраска в отраженном свете различна, преимущественно желтовато-зеленого тона. Дихроизм наблюдается только в маточном растворе и исчезает в иммерсионных жидкостях. Кристаллы двуосные, оптически положительные,  $n > 1,785$ . Предельная концентрация составляет 1:33 000.

**Обнаружение в форме фосфорномолибдата.** Шестивалентный молибден обнаруживают микрорископически по образованию характерных кристаллов фосфорномолибдата калия [800], аммония [50] или триэтанолamina [1209].

Хорошие результаты получают при обнаружении молибдена в присутствии больших количеств вольфрама путем экстракции фосфорномолибденовой кислоты [127]. Раствор фосфорномолибденовой кислоты в изоамиловом спирте окрашен в желто-зеленый цвет, а раствор фосфорновольфрамовой кислоты бесцветен. Мешают ионы ванадата. Не мешают многие ионы. Шестивалентный хром восстанавливают этанолом до экстракции.

**Обнаружение роданидами.** Роданидная реакция на молибден известна с 1863 г. Браун [503] открывал молибденовую кислоту добавлением к испытуемому раствору крупинки чистого цинка, нескольких капель концентрированного раствора роданида калия и по каплям — соляной или серной кислоты до начала выделения  $H_2$ . В присутствии молибдена появляется красное или оранжевое окрашивание; при стоянии оно не изменяется. Таким путем удавалось открывать 0,016 мг  $MoO_3$  в 5 мл. Несколько позже Браун [504] стал применять для восстановления молибденовой кислоты солянокислый раствор  $SnCl_2$ . К раствору молибденовой кислоты прибавляют солянокислый раствор  $SnCl_2$  в избытке, нагревают до кипения, затем охлаждают, прибавляют раствор  $KSCN$  и встряхивают с диэтиловым эфиром; последний в присутствии молибдена окрашивается в буровато-желтый или красно-бурый цвет.

На практике в настоящее время применяют различные варианты обнаружения молибдена по образованию окрашенных

роданидных соединений [299—302, 449, 452, 559, 651, 667, 668, 712, 954, 999, 1072, 1085, 1088, 1150, 1210, 1223, 1491], отличающиеся друг от друга главным образом техникой выполнения и чувствительностью. В качестве восстановителей шестивалентного молибдена, кроме металлического цинка или  $\text{SnCl}_2$ , применяли также раствор тиогликолевой кислоты [1085, 1088], тиосульфат натрия [668, 1210], декстрозу или сахарозу [1210] и другие вещества. Ионы роданида характеризуются восстановительными свойствами; в сильнокислых растворах они восстанавливают шестивалентный молибден до пятивалентного с образованием интенсивно окрашенных роданидных соединений. Это обстоятельство было использовано для обнаружения молибдена без применения дополнительных восстановителей [300, 651].

Для обнаружения молибдата [300] исследуемый раствор подогревают, прибавляют  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до концентрации 1:5—1:7, затем нагревают до кипения и прибавляют 1—2 капли насыщенного раствора роданида. Через 20—30 сек. появляется окрашивание, которое достигает оптимального значения через 2—3 мин. Если испытуемый раствор содержит  $\text{HNO}_3$  при концентрации 1:5—1:7, то обнаружение молибдена выполняют на холоду. В этом случае приходится прибавлять 1—2 капли солянокислого раствора  $\text{SnCl}_2$ . Получаемое окрашивание устойчиво более часа.

При капельном обнаружении молибдата [300] на бумагу помещают каплю испытуемого раствора, затем каплю разбавленной  $\text{HCl}$  (1:1) и, наконец, каплю насыщенного раствора роданида. Предварительно следует убедиться в отсутствии ионов трехвалентного железа; поскольку в нейтральном или слабощелочном растворе ионы молибдата не реагируют с ионами роданида, то отсутствие в этих условиях характерной окраски указывает на то, что в растворе нет ионов трехвалентного железа. Появление же (в отсутствие железа) желтой, оранжевой или красной окраски после прибавления к испытуемому раствору конц.  $\text{HCl}$  в объеме  $1/5$  от объема раствора несомненно указывает на присутствие ионов молибдата.

Обнаружение молибдена при помощи роданида в присутствии  $\text{SnCl}_2$  или другого восстановителя — один из наилучших методов. Роданидный метод часто применяют для обнаружения молибдена в рудах [5, 142, 504, 1253], сталях [24, 176, 230, 231, 423, 571, 841, 1053, 1125, 1359, 1452], металлическом молибдене [536], тугоплавких сплавах [1003] и других объектах.

Для микрокристаллоскопического обнаружения шестивалентного молибдена применяли  $\text{KSCN}$ ,  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$  и хиолин [432]. Для капельного обнаружения молибдена в сталях использовали  $\text{KSCN}$ ,  $\text{SnCl}_2$  и динхонин [795].

Обнаружение молибдена в его рудах обработкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и растиранием с  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $\text{KSCN}$ ) в присутствии  $\text{SnCl}_2$  см. [1007a].

**Обнаружение каталитическими реакциями.** Очень чувствительный метод обнаружения молибдата, а также вольфрамата и

ванадата основан на образовании бурой гидроокиси трехвалентного таллия в аммиачном растворе соли одновалентного таллия в присутствии перекиси водорода [673]. Ионы молибдата катализируют реакцию между одновалентным таллием и перекисью водорода. В их отсутствии реакция практически не происходит даже при нагревании.

Для обнаружения молибдата [673] на капельной пластинке смешивают каплю исследуемого раствора, каплю 3%-ного раствора перекиси водорода и каплю 2%-ного раствора нитрата одновалентного таллия в 2 М аммиаке. Появление осадка, окрашенного в шоколадный цвет, или бурого окрашивания указывает на присутствие молибдата (вольфрамата или ванадата). При их количествах более 1 мкг положительный эффект наблюдается немедленно. При меньших количествах — через 2—5 мин. Обнаруживаемый минимум составляет 0,05 мкг Мо (W, V); предельное разбавление — 1 : 1 000 000.

В случае обнаружения молибдена, а также вольфрама и ванадия в смеси окислов, последние дигерируют при нагревании с 2 М аммиаком; каплю фильтрата или центрифугата смешивают с каплей раствора перекиси водорода и каплей аммиачного раствора нитрата одновалентного таллия.

Для обнаружения молибдена (вольфрама и ванадия) в смеси с другими тяжелыми металлами пробу нагревают с избытком раствора сульфида аммония, каплю раствора сульфосоли выпаривают в микротигле, остаток слабо прокаливают, затем прибавляют по капле перекиси водорода и аммиачного раствора нитрата одновалентного таллия.

При испытании на молибденовый блеск небольшое количество тонкоизмельченной пробы в микротигле выпаривают досуха с соляной кислотой, остаток слабо прокаливают, а далее поступают, как указано выше.

Ионы молибдата также ускоряют окисление (обесцвечивание) аммиачных растворов фенолфталеина, тимолфталеина, метилового оранжевого, тропеолина 000 перекисью водорода [673], однако чувствительность обнаружения молибдата таким путем оказалась небольшой.

Ионы молибдата ускоряют окисление уксуснокислых растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламина, а также *o*-фенилендиамина при помощи перекиси водорода с образованием интенсивно окрашенных продуктов [673]. Обнаруживаемый минимум молибдена по каталитическому действию составляет 0,5 мкг, однако метод не имеет практического значения, так как мешает железо, которое не удается замаскировать.

Ланг [980] обнаруживал молибден по ускорению восстановления метиленовой голубой сульфатом гидразина. Окраска растворов, содержащих метиленовую голубую и сульфат гидразина, практически не изменяется при нагревании. В то же время сульфат гидразина при температуре кипения восстанавливает шестивалентный молибден до пятивалентного состояния; при небольшой концентрации молибдена получается практически бесцветный раствор, при повышенной концентрации раствор окрашен в бурый цвет. Пятивалентный молибден быстро восстанавливает метиленовую голубую до бесцветного лейкосоединения.

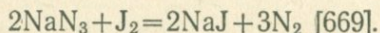
Если, например, к 10 мл соляно- или сернокислого раствора молибдата прибавить 0,2—0,5 г сульфата гидразина и одну каплю очень разбавленного раствора метиленовой голубой, то голубое окрашивание при последующем нагревании до 60—80°С исчезает даже в присутствии очень маленьких количеств молибдата. При сравнительно больших количествах молибдена раствор окрашен в бурый цвет.

Таким путем можно открывать еще 1 мкг Мо в 10 мл раствора. Открытию молибдена не мешают соединения  $U^{VI}$ ,  $W^{VI}$ ,  $Cr^{III,VI}$ ,  $V^{IV,V}$ ,  $Cu^{II}$  и  $Fe^{II}$ . В присутствии вольфрама к раствору добавляют фторид натрия для предотвращения выделения вольфрамовой кислоты. Трехвалентное железо следует вначале восстановить. Ионы азотной кислоты должны отсутствовать.

Небольшие количества молибдена можно также обнаруживать при использовании смеси метиленовой голубой и какотелина [980]. В этом случае окраска изменяется от зеленой к фиолетовой.

Молибден можно обнаруживать в силикатных или сульфидных минералах, а также сталях по ускорению восстановления метиленовой голубой сульфатом гидразина [672]. Для удержания вольфрама в растворе и маскировки трехвалентного железа к раствору прибавляют фториды.

Такие малорастворимые сульфиды, как  $HgS$ ,  $As_2S_3$ ,  $FeS_2$ ,  $MoS_2$ , могут быть идентифицированы по их каталитическому действию на реакцию:



**Обнаружение в форме молибденовой сини.** Разработаны различные варианты обнаружения шестивалентного молибдена в форме молибденовой сини с использованием в качестве восстановителя  $Hg_2(NO_3)_2 + KJ$  [891, 1206],  $Hg$  [1206],  $KJ$  [1100],  $SnCl_2$  [234, 520],  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  [1100], фильтровальной бумаги [46, 94] и т. д. [142, 937, 1044, 1277, 1318, 1478].

Для обнаружения молибдена [1277] каплю испытуемого раствора помещают на фильтровальную бумагу и прибавляют каплю реагента, который представляет смесь равных объемов 1%-ного раствора наркотина и конц.  $H_2SO_4$ , 10%-ного раствора  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  и 10%-ного водного раствора  $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ . Если присутствует шестивалентный молибден, то появляется голубое окрашивание, которое, однако, исчезает при добавлении  $H_2O_2$  и  $NH_4OH$ .

В случае анодного растворения ферромolibдена на поверхности образца легко образуется соединение синего цвета в виде неплотного налета, которое в процессе электролиза под действием пузырей газа переходит в раствор. Появление синего окрашивания в растворе позволяет отличать ферромolibден от феррохрома, ферромарганца, ферровольфрама, феррованадия и ферротитана [320].

Небольшие количества  $\text{MoO}_3$  и соединений шестивалентного молибдена можно обнаружить по появлению голубого окрашивания при нагревании с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [42, 937, 1044, 1318, 1478].

**Обнаружение морином и кверцетином.** При обнаружении шестивалентного молибдена морином мешающие ионы маскируют добавлением комплексона III и фторида натрия [400].

К 5 мл исследуемого раствора в 0,1—0,5 N HCl прибавляют 3 мл 2,5%-ного раствора комплексона III, 0,5 мл насыщенного раствора фторида натрия, 2 мл н. бутанола и 0,5 мл 0,33%-ного раствора морина в н. бутаноле, взбалтывают 15 сек. В присутствии шестивалентного молибдена бутанольная фаза окрашивается в оранжево-желтый цвет.

В 5 мл исследуемого раствора удается обнаружить еще 0,05 мг Mo; не мешают 5—10 мг и более посторонних ионов (Zr, Th,  $\text{Cu}^{II}$ , Pb, Zn, Ca, Sr, Ba, Be, Mg, Cd, Co, Ni,  $\text{Cr}^{III}$ , As, Al, Sb,  $\text{Fe}^{II}$ , Sn,  $\text{Ti}^{IV}$ ).

Морин применяли для обнаружения молибдена флуоресцентным методом [753].

Кверцетин в виде 1%-ного раствора в этаноле применяли для обнаружения шестивалентного молибдена и других элементов на хроматограммах на бумаге [1084]. Молибден дает темно-бурое окрашивание в видимом свете и бурое — в ультрафиолетовом. Предельное разбавление — 1 : 83 000; чувствительность обнаружения —  $\rho D = 5,40$ .

**Обнаружение фенилгидразином.** Фенилгидразин все более широко применяют для обнаружения молибдена [688, 734, 1089, 1281, 1385].

К 10 мл испытуемого раствора прибавляют 5 мл раствора 4 ч. свежеперегнанного фенилгидразина в 4 ч. 50%-ной уксусной кислоты и нагревают 1—2 мин. до кипения. В присутствии шестивалентного молибдена появляется красное окрашивание [1385]. После охлаждения до  $50^\circ\text{C}$  можно соединение красного цвета извлекать хлороформом, что повышает чувствительность обнаружения молибдена.

Таким путем обнаруживают еще 0,005 мг Mo в 10 мл раствора [1385]. Для экстракции окрашенного соединения можно применять амиловый спирт или циклогексанол [1281].

Фенилгидразин успешно применяли для обнаружения молибдена в сталях капельным методом [711, 1444] и диагностики вульфенита, повеллита и молибдата [234].

**Обнаружение дифенилкарбазоном и его производными.** Обнаружение молибдена при помощи дифенилкарбазона выполняют следующим образом [336].

К 4 мл раствора, содержащего ионы молибдата, в пробирке с притертой пробкой добавляют 0,1 мл 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,1 мл 0,75%-ного этанольного раствора дифенилкарбазона. После перемешивания вводят 1 мл изоамилового спирта и энергично встряхивают. При наличии ионов молибдата изоамиловый спирт окрашивается в более или менее интенсивный розовый или красный цвет. В отсутствие ионов молибдата изоамиловый спирт окрашивается в бледно-желтый цвет. Предельное разбавление — 1 : 2 · 10<sup>7</sup> (0,2 мкг Мо/4 мл Мо).

Дифенилкарбазон характеризуется высокой селективностью; обнаружению молибдена мешают только ионы меди (красная окраска) и трехвалентного железа (желтая окраска).

Чувствительность капельного обнаружения молибденовой кислоты большинством производных карбазона, кроме ди-*о*-нитрофенилкарбазона, выше, чем дифенилкарбазоном [958].

Карбазон	Окраска продукта реакции	Обнаруживаемый минимум, мкг
Дифенил-	Розовая	2,5
Ди- <i>α</i> -нафтил-	Буроватая	5,0
Ди- <i>β</i> -нафтил-	Фиолетовая	0,3
Ди- <i>о</i> -нитрофенил-	Буроватая	50
Ди- <i>м</i> -нафтил-	Розовая	0,5
Ди- <i>л</i> -нитрофенил-	Серовато-фиолетовая	0,5

Все реагенты окрашены в желтый цвет. Чувствительность найдена для следующих условий. К двум каплям раствора молибдата в 0,1 N HNO<sub>3</sub> на капельной пластинке прибавляют каплю 0,2%-ного раствора карбазона в ацетоне и наблюдают изменение окраски.

**Обнаружение  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилем.**  $\alpha, \alpha'$ -Дипиридил образует окрашенное соединение с ионами молибдена в присутствии восстановителей [153]. Если, например, к 2—3 мл раствора молибдата добавить несколько капель 3%-ного этанольного раствора  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила и затем 3—4 капли раствора SnCl<sub>2</sub>, то появляется интенсивное красно-фиолетовое окрашивание, с течением времени бледнеющее. Окрашивание не появляется, если к раствору молибдата добавить сначала SnCl<sub>2</sub>, а затем —  $\alpha, \alpha'$ -дипиридил. Окрашенные растворы, содержащие молибден,  $\alpha, \alpha'$ -дипиридил и SnCl<sub>2</sub>, обесцвечиваются при нагревании. Окрашивание не появляется, если исследуемый раствор молибдата был сильно солянокислым (4—5 N HCl).

Для обнаружения молибдена в растворах, не содержащих железа, в фарфоровой чашечке смешивают каплю исследуемого нейтрального или слабощелочного раствора с двумя каплями 3%-ного этанольного раствора  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила, затем добавляют каплю раствора хлорида двухвалентного олова (10 г SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O в 20 мл конц. HCl). В присутствии молибдена появляется более или менее интенсивное красно-фиолетовое окрашивание (при больших количествах молибдена — такого же цвета осадок). Этим путем можно обнаруживать еще 0,4 мкг Мо в 0,04 мл раствора (предельная концентрация — 1 : 100 000).

Рений, ванадий, пентавалентный мышьяк не дают окрашивания. Вольфраматы мешают вследствие образования вольфрамовой сини при добавлении  $\text{SnCl}_2$ . Вольфрам маскируют винной кислотой. При добавлении к капле исследуемого раствора капли 2 *N* винной кислоты, 5—6 капель 3%-ного этанольного раствора  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила и капли раствора  $\text{SnCl}_2$  можно обнаружить еще 0,8  $\mu\text{г}$  Мо в присутствии 550-кратных количеств вольфрама.

Отмечается возможность фотометрического определения молибдена при помощи  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила и  $\text{SnCl}_2$  [655].

В случае восстановления ионов молибдата в растворах, содержащих 1,10-фенантролин или его производные, при помощи  $\text{SnCl}_2$  в  $\text{HCl}$  появляется красное окрашивание [1109]. Таким путем можно обнаружить еще 0,5  $\mu\text{г}/\text{мл}$  Мо. Окрашивание недостаточно устойчиво для того, чтобы можно было определить молибден.

**Обнаружение диэтилдитиофосфорной кислотой.** Диэтилдитиофосфорная кислота образует с молибдатом аммония в сильно-солянокислом, сернокислом и фосфорнокислом растворах окрашенное в интенсивно малиновый цвет соединение [51, 52, 57].

Разработан метод обнаружения молибдена при помощи диэтилдитиофосфорной кислоты [52].

К 1—2  $\text{мл}$  испытуемого раствора прибавляют равный объем конц.  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , все перемешивают, а затем прибавляют около 1  $\text{мл}$  0,5 *M* (или более концентрированного) раствора диэтилдитиофосфорной кислоты или ее натриевой соли. При этом в зависимости от количества молибдена немедленно или через полминуты появляется малиновое либо красное окрашивание. Уверенно обнаруживаемый минимум составляет 0,05  $\mu\text{г}$  Мо. Предельное разбавление — 1 : 20 000.

Вольфрам, ванадий, уран, титан, цирконий, трехвалентный хром, марганец, двухвалентное железо, алюминий и многие другие элементы не мешают. Мешающее действие трехвалентного железа можно устранить, если восстановить его хлоридом двухвалентного олова. Вольфрам медленно восстанавливается диэтилдитиофосфорной кислотой до вольфрамовой сини. Почти мгновенное образование интенсивного малинового окрашивания в результате присутствия молибдена позволяет легко обнаружить его в присутствии вольфрама. Даже очень большой избыток щавелевой и винной кислот не препятствует появлению малиновой окраски после прибавления необходимого количества конц.  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и диэтилдитиофосфорной кислоты, а также не снижает чувствительности обнаружения молибдена.

При обнаружении небольших количеств молибдена в присутствии вольфрама целесообразно весь или по крайней мере большую часть вольфрама удерживать в растворе прибавлением избытка концентрированной ортофосфорной кислоты [52].

Для обнаружения следов молибдена в вольфрамите натрия к 1 мл исследуемого водного раствора вольфрамата натрия прибавляют 1 мл концентрированной ортофосфорной кислоты (при этом раствор остается прозрачным или выделяется небольшая муть), затем прибавляют раствор диэтилдитиофосфорной кислоты. Появление малиновой окраски указывает на присутствие молибдена. По интенсивности окраски можно судить и о количестве молибдена.

Если нужно проверить чистоту окиси или другого соединения вольфрама на молибден, то указанные соединения переводят в вольфрамат натрия. Этим методом удастся уверенно обнаруживать молибден в присутствии вольфрама еще при отношении  $Mo : W = 1 : 1000$ .

В качестве маскирующего вещества можно также применять щавелевую кислоту. Если к 1 M раствору вольфрамата натрия прибавить до насыщения твердую щавелевую кислоту, а затем 6 N раствор соляной кислоты, насыщенной щавелевой кислотой, то осадка не образуется (если же к раствору вольфрамата натрия прибавить непосредственно 6 N HCl, насыщенную щавелевой кислотой, то осадок выделяется).

Для обнаружения следов молибдена в вольфрамите натрия водный раствор этой соли насыщают твердой щавелевой кислотой (при подогревании), затем прибавляют равный объем 6 N HCl, насыщенной щавелевой кислотой, после чего прибавляют диэтилдитиофосфорную кислоту. Через 2—3 сек. наблюдается появление малинового окрашивания при отношении  $Mo : W = 1 : 1000$ .

При обнаружении следов молибдена в соединениях вольфрама по первому и второму методу малиновая окраска от молибдена в результате стояния заглушается синей окраской от медленно образующейся вольфрамовой сини.

**Обнаружение ксантогенатами.** Этилксантогенат калия и другие ксантогенаты успешно применяются для обнаружения небольших количеств шестивалентного молибдена [20, 158, 449, 452, 576, 668, 947, 1010, 1033, 1034, 1342, 1438, 1526].

П. Н. Ахматов [20] обнаруживал молибден в подкисленных растворах при помощи 1%-ного водного раствора этил- или амилксантогената калия по появлению характерного окрашивания. Точно обнаруживаемый минимум составлял 0,8 мкг/мл  $MoO_3$ . Вольфрамовая кислота не дает характерного окрашивания, но через некоторое время появляется посинение. Обнаруживать молибден в присутствии вольфрама П. Н. Ахматову не удалось.

Копель [947] рекомендует обнаруживать молибден следующим образом. К холодному по возможности нейтральному раствору прибавляют крупинку ксантогената калия, затем несколько капель HCl или  $H_2SO_4$ . Часто сначала появляется желтоватое окрашивание, которое постепенно переходит в красное, а затем в фиолетово-бурое. При очень малых концентрациях молибдена появляется только более или менее глубокое красное окрашивание, при повышенных концентрациях выделяются черные маслянистые капли.

Реакция одинаково хорошо удается при добавлении любой минеральной кислоты, хуже — при добавлении фосфорной, муравьиной и уксусной кислот, очень плохо — при добавлении салициловой кислоты. При использовании щавелевой, лимонной или винной кислот окрашивание не появляется. При концентрации  $0,0006 \text{ мг/мл}$  Мо еще наступает ясное окрашивание. Образовавшееся окрашенное соединение можно экстрагировать несколькими каплями органического растворителя; это позволяет улучшить обнаружение молибдена. Ванадий, уран и вольфрам мешают мало. Надежность обнаружения небольших количеств молибдена в присутствии больших количеств вольфрама уменьшается вследствие образования осадка вольфрамовой кислоты. Однако удается обнаруживать еще  $0,5\%$   $\text{MoO}_3$  в вольфрамовой кислоте; ясное окрашивание наблюдается, если раствор разбавлен настолько, что при слабом подкислении тотчас не выделяется  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Для предотвращения образования осадка  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  можно прибавить фосфат или тартрат.

При использовании бензилксантогената калия чувствительность обнаружения молибдена сильно уменьшается [1034]. Обнаружение молибдена с применением ксантогенатов некоторых более высоких спиртов (лучше всего цетиликсантогената) значительно более чувствительно [1438]; положительная реакция наступает еще при разбавлении  $1:2\ 000\ 000$  —  $1:4\ 000\ 000$  [1438].

Ф. Файгль [323, 668] обнаруживал молибден капельным методом при помощи этилксантогената калия.

Для обнаружения молибдена по И. М. Коренману и Н. П. Тардову [158] к  $5 \text{ мл}$  исследуемого раствора в пробирке с краном внизу прибавляют  $1 \text{ мл}$   $2 \text{ N}$   $\text{HCl}$ , немного ксантогената калия,  $0,5$ — $1 \text{ мл}$  диэтилового эфира и взбалтывают. При этом в эфир переходят вследствие растворения и флотации ксантогенатные соединения молибдена, железа, кобальта, никеля, меди и др.; эфирная фаза окрашивается в темный, почти черный цвет. Водную фазу удаляют через кран, к эфирной фазе прибавляют  $1$ — $2 \text{ мл}$   $2 \text{ N}$   $\text{NaOH}$  и взбалтывают. При этом в водный раствор переходят молибдат и ксантогенат, а осадки гидроокисей тяжелых металлов флотируются и сорбируются на границе раздела фаз. Водный раствор фильтруют через маленький фильтр для удаления гидроокисей. Фильтрат подкисляют  $2 \text{ N}$   $\text{HCl}$ . В присутствии молибдена раствор окрашен в более или менее интенсивный розовый или красно-фиолетовый цвет. В отсутствие молибдена раствор остается бесцветным. Таким путем удается обнаружить  $3 \text{ мкг}$  Мо в  $5 \text{ мл}$  раствора в присутствии вольфрама при предельном отношении  $\text{Mo}:\text{W}=1:1300$ . Обнаружению молибдена ( $10$ — $30 \text{ мкг}$ ) не мешают значительно большие количества железа ( $1:1500$ ), серебра ( $1:750$ ), никеля ( $1:1500$ ), меди ( $1:1500$ ), висмута ( $1:1500$ ), свинца ( $1:350$ ), пятивалентного ванадия ( $1:3000$ ), трехвалентного хрома ( $1:4000$ ), двухвалентной ртути ( $1:200$ ) (в скобках указаны предельные отношения).

Обнаружению молибдена этил- и пропилксантогенатом не мешают большие количества ионов фтора [449, 452].

Рекомендуется обнаруживать молибден капельным методом с использованием этилксантогената цинка, нанесенного на филь-

ровальную бумагу [576]. Обнаруживаемый минимум составляет 0,01 мг Мо. При использовании этилксантогената цинка вместо этилксантогената калия чувствительность обнаружения молибдена повышается.

Этилксантогенат калия применяют для обнаружения молибдена в сталях [188, 242, 407, 438, 659, 837, 1247, 1452, 1544], минералах [5, 142, 374, 1000], рудах [5, 1253], а также для полуколичественного определения молибдена в хромово-никелевых сталях [568].

**Другие методы обнаружения молибдена.** Открытие молибдена по образованию перлов с бурой или фосфорной солью [1015] не имеет практической ценности. Другие методы обнаружения молибдена так называемым сухим путем [1075, 1532] также не получили признания. Открытие молибдена по окрашиванию пламени см. [570]. См также [436].

Предложены многочисленные микрокристаллоскопические методы обнаружения молибдена [50, 78, 79, 157, 248, 270а, 430—432, 1040, 1041, 1245, 1392, 1419, 1503]. Некоторые из микрокристаллоскопических методов упомянуты на стр. 62, 99, 100, 101.

Разработан простой метод идентификации металлических вольфрама, тантала и молибдена [476].

Молибден можно обнаруживать по появлению характерного окрашивания при электролитическом восстановлении на платиновом катоде [89].

Для обнаружения молибдена применяют диоксималеиновую кислоту [272], 8-оксихинолин [78, 79, 757, 830], 5,7-дибром-8-оксихинолин [78], пирокатехин [430, 554, 1040, 1043, 1367, 1440], пирокатехин-3,5-дисульфокислоту [1299, 1539, 1559], некоторые производные фенилазопирокатехина [806], тинктуру кошенили [753, 754, 757, 1429], куркуму [1398], какотелин [1276], 1-нитрозо-2-нафтол [361, 362], уротропин [50, 157, 1041, 1245, 1503], хинолин [78], пирамидон [1499], толуол-3,4-дитиол [741], различные производные дитиокарбаминовой кислоты [177, 178, 180, 741] и другие органические реагенты [169, 756, 757, 1399].

Описано обнаружение молибдена в минералах [99, 784, 785, 1392, 1447, 1486] и сталях [141, 687, 805, 881, 922, 982, 1046, 1394]. Некоторые минералы молибдена можно идентифицировать по флуоресценции или люминесценции [42, 271, 345, 543, 768, 1062, 1490], иногда после химической обработки.

Обнаружение молибдена на волокнах текстильных изделий см. [1314], в красителях и органических пигментах см. [580].

---

**МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА****МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА РАЗЛИЧНОЙ РАСТВОРИМОСТИ  
СОЕДИНЕНИИ**

В этом разделе рассмотрены многочисленные методы отделения молибдена от различных элементов, основанные на разной растворимости образуемых ими соединений. Гравиметрические методы определения молибдена осаждением в присутствии других элементов рассмотрены в следующей главе (стр. 155). Литература о разделении элементов при систематическом ходе качественного анализа указана на стр. 98.

**Отделение избытком едкой щелочи,  
аммиака или карбоната натрия**

На практике очень часто применяют различные варианты метода отделения шестивалентного молибдена от железа и ряда других элементов при помощи избытка едкой щелочи, а также аммиака или карбоната натрия [124, 209, 330, 530, 583, 626, 644, 714, 899, 929, 979, 1092, 1205, 1280, 1451, 1528]. Более или менее удовлетворительные результаты получают при строгом соблюдении выработанных в каждом конкретном случае условий.

Железо отделяют от молибдена двукратным осаждением гидроксида железа избытком аммиака [530]. Шестивалентный молибден можно количественно отделить от ряда сопутствующих элементов путем прибавления раствора хлоридов к концентрированному раствору NaOH [626, 1528]. Пересаживания не требуется. Щелочной фильтрат содержит, наряду с молибденом, весь вольфрам.

В случае разделения молибдена и железа аммиаком или едким натром для молибдена получают при некоторых условиях пониженные результаты, вероятно, вследствие образования малорастворимого молибдата трехвалентного железа [209, 644]. С едким натром получают более точные результаты, чем с аммиаком. Если аммиак был удален кипячением, то количество мо-

либдена в осадке увеличивается, а при отношении  $Fe : Mo = 50 : 1$  практически весь молибден оказывается в осадке. Если вместе с молибденом и железом в растворе присутствует также ванадий, уран или вольфрам, то отделить молибден от названных элементов при помощи  $NaOH$  или аммиака не удается [644].

Ю. В. Морачевский и Л. Г. Шипунова [209] изучали количественно сосаждение шестивалентного молибдена с гидроокисями железа, алюминия, бериллия и титана. Ими было установлено, что полное отделение названных металлов от молибдена осаждением их аммиаком не удается: часть молибдена, находящегося в растворе, захватывается осадком. Наибольшее количество молибдена захватывается при осаждении гидроокисей железа и бериллия. Избыток аммиака благоприятно сказывается на чистоте гидроокиси железа. Переосаждение во всех случаях уменьшает количество захваченного молибдена. Однако молибден удерживается гидроокисью железа и при переосаждении избытком аммиака.

Шестивалентный молибден количественно сосаждается с гидроокисью железа при  $pH < 7,5$ , а семивалентный рений практически полностью остается в растворе [233]. Это позволяет разделять названные элементы [233].

Для отделения молибдена от ванадия при анализе сталей ванадий осаждают из растворов, содержащих трех- и двухвалентное железо, добавлением к избытку раствора едкого натра [899]. Полученный осадок гидроокисей железа содержит практически весь ванадий. Молибден остается в растворе. В случае сталей, содержащих менее 3%  $Mo$ , часть трехвалентного железа восстанавливают сульфитом натрия до двухвалентного состояния при нагревании. Анализируя стали, содержащие более 3%  $Mo$ , к раствору навески прибавляют хлорид двухвалентного железа. Нитраты и вольфрамовая кислота должны отсутствовать. Сульфаты, хром и никель не мешают. Разработанный метод позволяет определять до 10%  $Mo$  в сталях, содержащих любые количества ванадия; при этом достаточно однократного осаждения. Если сталь содержит более 10%  $Mo$ , то часть молибденовой кислоты сосаждается с гидроокисями железа (при выработанных условиях). В этом случае необходимо произвести переосаждение. По имеющимся данным, метод обеспечивает получение надежных результатов [330, 626, 929].

Руссо [1280] осаждал железо и ванадий раствором карбоната натрия вместо едкого натра. При проверке этого метода были получены недостаточно точные результаты [626, 929].

Ниобий количественно осаждается при добавлении аммиака до слабощелочной реакции. Шестивалентный молибден не осаждается аммиаком, однако желатинообразный осадок ниобия адсорбирует часть молибдена, который трудно отмыть, если

осадок был отфильтрован через бумажный фильтр. Отмыть осадок удается с использованием центрифуги [1092].

Раствор ниобия и молибдена в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  объемом 5 мл помещают в центрифужную пробирку емкостью 80 мл, используя для промывания небольшие количества (1—2 мл) серной кислоты (1:1). После небольшого разбавления водой прибавляют 5 г хлорида аммония, перемешивают до растворения; осторожно (при перемешивании) прибавляют аммиак (уд. в. 0,88) до слабощелочной реакции, охлаждая пробирку погружением в холодную воду. После охлаждения производят центрифугирование 5 мин., а жидкость над осадком сливают через бумажный фильтр Ватман № 40. В центрифужную пробирку прибавляют 50 мл раствора хлорида аммония и аммиака (содержащего 5% хлорида аммония и 2% аммиака), осадок взмучивают стеклянной палочкой и снова центрифугируют. Таким путем промывают осадок ниобия несколько раз. В центрифугате находится молибден. Осадок ниобия растворяют в 2 N HCl и осаждают ниобий таниновой кислотой; полученный при этом осадок промывают 2 N HCl, содержащей 1% хлорида аммония и 1% таниновой кислоты. Таким путем отделяют оставшиеся небольшие количества молибдена от ниобия. См. также [124].

Для разделения шестивалентного молибдена и четырехвалентного олова нагретый анализируемый раствор, к которому добавлена соль трехвалентного железа, прибавляют к избытку нагретого раствора аммиака. При этом гидратированная оловянная кислота осаждается с гидроокисью железа, а молибдат остается в растворе [979]. Для полного разделения необходимо пересажение.

Отвешанные количества окислов олова и молибдена растворяют в 10 мл конц. HCl и 3 мл конц.  $\text{HNO}_3$ . Суммарное количество олова и молибдена не должно превышать 0,3 г. К полученному раствору прибавляют столько же железа в форме раствора хлорида, сколько по весу содержится олова. Раствор разбавляют до 100 мл, нагревают почти до кипения и вливают при непрерывном перемешивании в 100 мл разбавленного аммиака [20 мл аммиака (уд. в. 0,88) и 80 мл воды]. Нагревают до кипения, кипятят 30 сек. и оставляют стоять. Отфильтрованный осадок промывают 3%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , переносят обратно в стакан струей воды, растворяют при нагревании в 10 мл конц. HCl. Раствор разбавляют до 100 мл и повторяют осаждение. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр. Объединенные фильтраты выпаривают до 200 мл и определяют молибден в форме  $\text{PbMoO}_4$ , как обычно. Метод дает удовлетворительные результаты.

Алюминий отделяют от молибдена двукратным осаждением  $\text{Al}(\text{OH})_3$  аммиаком при pH 8,4 [530]. Количественно разделить молибден и цирконий [530], молибден и титан [209, 530, 583] при помощи избытка аммиака не удается даже при пересажении. Для отделения шестивалентного молибдена от титана производят осаждение последнего избытком NaOH [1451]. Относительно отделения ниобия и тантала от молибдена см. [530].

Кобальт можно отделить от молибдена двукратным осаждением  $\text{Co}(\text{OH})_3$  избытком NaOH при добавлении  $\text{Na}_2\text{O}_2$  [530].

Для выделения молибдена при анализе сталей [1205] к раствору последней в HCl или  $\text{HNO}_3$  прибавляют сильнощелочной

раствор гипобромита натрия; при этом молибден, хром и ванадий находятся в растворе, а железо, никель, кобальт, марганец — в осадке. Его отфильтровывают, растворяют в  $\text{HCl}$ , а осаждение повторяют при помощи гипобромита натрия.

### Отделение осаждением вольфрамовой кислоты

Для разделения шестивалентных молибдена и вольфрама были предложены и изучались различные варианты метода, основанного на различной растворимости их трехокисей в кислотах [10, 95, 202, 211, 318, 844, 901, 902, 929, 1259, 1284]. Молибденовая кислота растворима в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$ , вольфрамовая — практически не растворима. Имеются противоречивые данные об условиях и полноте разделения молибдена и вольфрама этим методом. Некоторые исследователи отмечают, что часть молибдена соосаждается с вольфрамовой кислотой [202, 1259] и его нужно определять в полученном осадке фотометрическим методом, а часть вольфрамовой кислоты остается в растворе. Метод применяют в техническом анализе руд и металлургических продуктов.

Один из наиболее удовлетворительных вариантов метода выделения вольфрама [901, 902, 929] разработан применительно к анализу сталей. Растворяют 5 г стали в 80 мл конц.  $\text{HCl}$ , окисляют карбиды и другие соединения добавлением 10 мл конц.  $\text{HNO}_3$  при подогревании; при этом раствор нельзя кипятить или выпаривать досуха. Объем раствора уменьшают выпариванием при  $80-90^\circ\text{C}$ . Такие условия обеспечивают получение вольфрамовой кислоты, содержащей минимальные количества молибдена. Раствор разбавляют в мерной колбе, осадок отфильтровывают через сухой бумажный фильтр, аликвотную часть фильтрата выпаривают 2—3 раза с конц.  $\text{HCl}$  для удаления  $\text{HNO}_3$ , затем выпаривают досуха и нагревают при  $130^\circ\text{C}$ . Таким путем выделяют кремневую кислоту и остаточное количество вольфрамовой кислоты. Остаток растворяют в конц.  $\text{HCl}$ , разбавляют водой; молибден определяют обычным методом.

### Отделение в форме трисульфида молибдена

**Осаждение  $\text{MoS}_3$  сероводородом из кислых растворов.** Шестивалентный молибден количественно осаждается сероводородом под давлением из кислых растворов, железо остается в растворе [644]. Осадок  $\text{MoS}_3$  всегда содержит немного железа, которое не удаётся удалить промыванием. Количество железа в осадке находят после обработки последнего раствором аммиака. Метод разделения молибдена и железа при помощи  $\text{H}_2\text{S}$  дает более точные результаты, чем метод с  $\text{NaOH}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$  (стр. 110). Ванадий и уран остаются в растворе вместе с железом. Вольфрам при этом удерживают в растворе добавлением 3—4 г винной кислоты. Хром остается в растворе.

По данным Мозера и Бера [1107], разделение молибдена (не более 0,1 г  $\text{MoO}_3$  на 100 мл раствора) и железа проис-

ходит количественно, если осаждение молибдена производить сероводородом под давлением из раствора в 2,5 N  $H_2SO_4$ . См. также [1344].

Молибден отделяют от хрома осаждением сероводородом  $MoS_3$  под давлением [491].

Отделение молибдена (0,1 г  $MoO_3$  в 100 мл) от цинка, никеля, кобальта происходит количественно осаждением сероводородом под давлением, если концентрация  $H_2SO_4$  не ниже 5 N [1107]. При отделении молибдена от алюминия концентрация  $H_2SO_4$  должна быть не ниже 1 N. Молибден и уран разделяют в среде 0,5 N  $H_2SO_4$ , молибден и марганец — в среде 0,25—0,5 N  $H_2SO_4$  [1107].

Осаждение молибдена в виде  $MoS_3$  из муравьинокислого [948, 1552, 1553] или из тартратсодержащего слабосернонокислого [530] растворов позволяет отделять его от вольфрама, который при этих условиях остается в растворе. Рекомендуются [1552, 1553] осаждать молибден при pH 2,9 из растворов, содержащих формиат аммония, муравьиную и винную кислоты. Из фильтрата выделяют вольфрамовую кислоту.

Осаждение молибдена в форме  $MoS_3$  обеспечивает более полное его отделение от вольфрама по сравнению с осаждением вольфрама в форме вольфрамовой кислоты или вольфрамата цинхонина [408]. Однако образующийся остаток  $MoS_3$  будет соосаждать немного вольфрама, если последний содержится в больших количествах. Соосажденный вольфрам может быть отделен от молибдена осаждением в форме вольфрамовой кислоты. Раствор для осаждения  $MoS_3$  готовят растворением молибден-вольфрамовой стали в смеси  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ .

При разделении молибдена и олова добавлением к анализируемому раствору щавелевой кислоты и осаждением  $MoS_3$  сероводородом под давлением [211] в растворе остается вместе с оловом и некоторое количество молибдена [929] вследствие заметной растворимости  $MoS_3$  в горячих растворах щавелевой кислоты. Точные результаты получают при совместном осаждении молибдена и олова сероводородом из кислых растворов и выпаривании отфильтрованного осадка с  $HNO_3$ . При этом выделяется оловянная кислота, а молибден находится в растворе. Из фильтрата, не содержащего олова, молибден выделяют сероводородом.

Для разделения молибдена и меди сначала их осаждают сероводородом, осадок сульфидов обрабатывают 20 мл 10%-ного раствора NaOH несколько минут при нагревании. Сульфид молибдена растворяется, а сульфид меди остается без изменения и отфильтровывается [1529]. Осадок промывают горячей водой. Для определения молибдена к фильтрату прибавляют 5 мл раствора сульфида аммония, нагревают до кипения, подкисляют разбавленной (1:1) серной кислотой. Полученный

осадок  $\text{MoS}_3$  отфильтровывают, прокаливают до  $\text{MoO}_3$ , а последний взвешивают. Метод сложен и продолжителен. Тонкодисперсный осадок сульфида меди может проходить через фильтр.

**Осаждение  $\text{MoS}_3$  подкислением растворов сульфосоли.** При разделении молибдена и цинка нужно раствор в полисульфиде аммония кипятить некоторое время, чтобы получить  $\text{ZnS}$  в легкоотфильтровываемой форме [1463]. После отфильтровывания  $\text{ZnS}$  из фильтрата выделяют  $\text{MoS}_3$  добавлением кислоты. Взвешенную  $\text{MoO}_3$  следует очистить от примесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  сплавлением с  $\text{KHSO}_4$  и растворением в растворе карбоната аммония.

С целью разделения молибдена и вольфрама к щелочному раствору прибавляют винную кислоту для связывания вольфрама; затем прибавляют сульфид аммония для перевода молибдена в сульфосоль, а  $\text{MoS}_3$  осаждают подкислением серной кислотой [1529]. При высоком содержании вольфрама несмотря на присутствие винной кислоты в полученном осадке  $\text{MoS}_3$  содержится немного вольфрама. Некоторое количество ванадия также выпадает с  $\text{MoS}_3$ . Необходимо переосаждение. Более удовлетворительные результаты получают при добавлении к щелочному раствору молибдата и вольфрамата винной кислоты, затем  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по метиловому красному и еще некоторого избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и пропускании через раствор сильной струи  $\text{H}_2\text{S}$  при  $80^\circ\text{C}$  [1529]. Полученный в этом случае осадок  $\text{MoS}_3$  практически не содержит вольфрама.

При осаждении сульфида молибдена из фосфорнокислых растворов, содержащих относительно большие количества вольфрама ( $\text{Mo} : \text{W} = 1 : 20$ ), получают неудовлетворительные результаты [1529]. Часть вольфрама увлекается осадком  $\text{MoS}_3$ , и немного молибдена остается в растворе.

Для выделения молибдена при анализе сплавов, содержащих большие количества тантала, а также вольфрам [1123], в тартратноаммиачный раствор пропускают  $\text{H}_2\text{S}$ , подкисляют серной кислотой, пропускают еще  $\text{H}_2\text{S}$  при  $80^\circ\text{C}$ , осадок  $\text{MoS}_3$  отфильтровывают, промывают сероводородной водой, содержащей  $\text{HCl}$ , и заканчивают определение молибдена в форме  $\text{PbMoO}_4$ .

Можно разделять ртуть и молибден, используя различную устойчивость их тиосолей [1294].

Молибден невозможно определять в фильтрате от  $\text{HgS}$  вследствие окисления реагента кислородом воздуха при промывании осадка, что приводит к высоким результатам для молибдена [1294].

Молибден и свинец разделяют, используя различную растворимость их сульфидов в  $6\text{ N HCl}$  [1295].

Раствор, содержащий свинец и молибден, нейтрализуют добавлением  $8\text{ N NaOH}$ , прибавляют  $60\text{--}70\text{ мл } 2\text{ N Na}_2\text{S}$ , затем такое количество  $12\text{ N HCl}$ , чтобы ее концентрация в конечном растворе была  $6\text{ N}$ . После этого при-

бавляют 10—15 г кристаллического ацетата аммония. Смесь нагревают до кипения для полного растворения PbS. Нерастворимому осадку MoS<sub>3</sub> дают осесть, отфильтровывают его через взвешенный фильтрующий тигель, промывают 4—5 раз порциями до 5—10 мл горячей 6 N HCl, затем водой, этанолом и эфиром, высушивают 1 час при 105°С, а MoS<sub>3</sub> взвешивают. В объединенных фильтрах в промывных водах определяют свинец в виде PbS или PbSO<sub>4</sub>.

Разделение молибдена и свинца можно осуществить, используя способность молибдена давать растворимые тиосоли [1295].

К раствору, содержащему свинец и молибден, прибавляют 8 N NaOH до растворения осадка, затем прибавляют 60—70 мл 2 N Na<sub>2</sub>S, 10—15 г кристаллического ацетата аммония при комнатной температуре, перемешивают 1 мин. Осадок PbS отфильтровывают через тигель и взвешивают после соответствующей обработки. В фильтрате находится молибден.

При попытке разделить молибден и олово прибавлением избытка раствора щавелевой кислоты к раствору их сульфосолей или же прибавлением раствора сульфосолей к раствору щавелевой кислоты не удалось получить удовлетворительных результатов [979]. Образующийся осадок сульфида молибдена всегда содержит олово. Переосаждение не приводит к улучшению результатов.

При помощи 2 N раствора сульфида натрия можно отделять стронций [1435], кальций [1435], магний [1435], барий [1387], торий [1437] от молибдена.

К кислоте анализируемому раствору прибавляют по каплям при непрерывном перемешивании (в противном случае может образоваться молибденовая синь, которая перейдет в фильтрат) большой избыток 2 N раствора сульфида натрия. Полученный раствор, содержащий молибден в форме тиосоли, подкисляют 2 N раствором HCl до концентрации 1 N, нагревают до кипения и дают охладиться до комнатной температуры. Осадок MoS<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O отфильтровывают через взвешенный стеклянный фильтр 4, хорошо промывают водой, затем — этанолом и эфиром. Отсасывают досуха (15 мин.), высушивают в вакуумэксикаторе 1 час и взвешивают. В фильтрате определяют стронций и барий в форме SrSO<sub>4</sub> и BaSO<sub>4</sub>.

При отделении 51—53 мг Mo от 45—46 мг Sr получают удовлетворительные результаты. При отделении 32—40 мг Mo от 32—40 мг Th также получены удовлетворительные результаты. Погрешность определения молибдена находится в пределах от 0 до +1,0%.

Для разделения небольших количеств бора и обычных количеств молибдена анализируемый щелочной раствор насыщают сероводородом и затем прибавляют разбавленную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в небольшом избытке [529, 530]. Выделившийся осадок трисульфида молибдена не захватывает бора. Таким же путем отделяют молибден от небольших количеств циркония [530].

Изучалось выделение молибдена при помощи полисульфидов натрия и калия применительно к анализу сталей [1416].

Рений отделяют от молибдена осаждением в форме сульфида рения из аммиачного раствора при помощи  $H_2S$  [1116, 1506]. Молибден остается в растворе в виде сульфосоли.

**Осаждение  $MoS_3$  тиацетамидом.** Небольшие количества молибдена (до 0,1 *мкг/мл*) при определении в металлическом вольфраме и соединениях вольфрама выделяют в форме  $MoS_3$  осаждением при помощи тиацетамида из щелочных тартратсодержащих растворов (под давлением), используя в качестве носителя  $Sb_2S_5$  [531]. Определение молибдена заканчивают фотометрическим толуол-3,4-дитиольным методом.

### Отделение молибдена от вольфрама хлоридом двухвалентного олова

Для разделения вольфрама и молибдена Марбрэкер [1036] восстанавливал шестивалентный вольфрам при помощи солянокислого раствора  $SnCl_2$  до нерастворимого окисла синего цвета; молибден при этом оставался в растворе в пятивалентном состоянии. Осадок синего цвета отфильтровывали, промывали 5%-ной соляной кислотой и прокачивали до трехокси вольфрама. Из фильтрата выделяли олово металлическим гранулированным цинком, окисляли трехвалентный молибден избытком сульфата трехвалентного железа и оттитровывали двухвалентное железо раствором перманганата калия. При недостатке раствора  $SnCl_2$  вольфрам полностью не выделялся в осадок; избыток  $SnCl_2$  затруднял последующее количественное определение молибдена. Этот метод не дал удовлетворительных результатов [202, 340, 1546].

Н. Я. Хлопин [340] получил по видоизмененному методу Марбрэкера приемлемые для вольфрама результаты. Низкий окисел вольфрама осаждается менее полно из нейтрального и слабощелочного растворов, несколько лучше — из кислого и значительно более полно — из сильнощелочного раствора [340]. При определении молибдена в фильтрате получают повышенные результаты вследствие неполного удаления олова. Раствор с осадком вольфрама синего цвета рекомендуется [340] выпарить до сиропообразного состояния (в разбавленных растворах результаты для вольфрама получают несколько заниженными). Затем прибавляют горячую воду, нагревают до кипения и после отстаивания декантируют, промывают осадок горячей разбавленной соляной кислотой и прокачивают до трехокси вольфрама.

### Отделение молибдена от рения и сульфатов

Показана возможность отделения небольших количеств рения от молибдена спеканием навески анализируемого материала с гидроокисью или окисью кальция [261, 289, 346]. Рений

переходит в перренат кальция, а молибден — в молибдат кальция, мало растворимый в воде. Метод был успешно применен при анализе молибденовых концентратов [289].

Для разделения молибдата и сульфата [979] ионы молибдата осаждают раствором ацетата свинца в разбавленной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , который предотвращает осаждение  $\text{PbSO}_4$ . В фильтрате определяют ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### Отделение меди и кобальта от молибдена

Для разделения меди и молибдена осаждают медь в форме  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$  [1374, 1377].

К нейтральному или слабокислому анализируемому раствору (не содержащему органических веществ) прибавляют при  $60^\circ\text{C}$  избыток раствора сернистой кислоты, затем небольшой избыток раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  по каплям при непрерывном перемешивании. Тотчас образуется  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ . Ее отфильтровывают через тигель, промывают водой, содержащей сернистую кислоту, затем водой, этанолом и эфиром, высушивают в вакууме 10 мин. и взвешивают. В фильтрате определяют молибден титриметрическим или гравиметрическим 8-оксихинолиновым методом после удаления сернистой кислоты кипячением и роданида выпариванием до небольшого объема и нагреванием с 1 мл конц.  $\text{HNO}_3$  до полного обесцвечивания. Избыток  $\text{HNO}_3$  удаляют нагреванием с 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Метод дает удовлетворительные результаты.

С целью разделения молибдена и меди [1374, 1377] последнюю можно осадить в виде  $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$  в присутствии винной кислоты для удержания молибдена в растворе. После отфильтровывания осадка  $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$  к фильтрату прибавляют аммиак до pH 3,7—5,2 в присутствии ализаринсульфоната натрия и осаждают шестивалентный молибден 8-оксихинолином.

К 75—100 мл нейтрального или слабокислого анализируемого раствора прибавляют 0,5 г винной кислоты и 2—5 мл пиридина (до появления интенсивного синего окрашивания), затем прибавляют 0,5 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$  при перемешивании палочкой. Осадок  $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$  зеленого цвета отфильтровывают через тигель, промывают раствором, содержащим в 250 мл воды 0,75 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 2,5 мл пиридина и 0,5 г винной кислоты. После того как весь осадок будет переведен в тигель, его промывают сначала три раза 2 мл раствора, содержащего на 200 мл 96%-ного этанола 48 мл воды, 0,13 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и 2 мл пиридина, затем — два раза 1—2 мл абсолютированного этанола, содержащего на каждые 5 мл этанола каплю пиридина. После этого тигель и осадок промывают 10 мл эфира, содержащего каплю пиридина. Осадок высушивают в вакууме и взвешивают. К фильтрату, выпаренному до 80 мл, прибавляют аммиак в присутствии нескольких капель раствора ализаринсульфоната натрия до pH 3,7—5,2, и осаждают шестивалентный молибден 8-оксихинолином, как обычно.

При отделении 0,03—0,05 г Mo от различных количеств меди были получены удовлетворительные результаты.

Метод разделения кобальта и молибдена основан на осаждении кобальта в форме  $[\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2]$  в присутствии тартрата

для удержания молибдена в растворе [1375]. Из фильтрата осаждают шестивалентный молибден 8-оксихинолином. При отделении 0,03—0,04 г Со от 0,02—0,04 г Мо погрешность не превышает  $\pm 0,0002$  г Со и  $\pm 0,0003$  г Мо. Продолжительность — 30 мин.

### Другие методы отделения осаждением неорганическими ионами

Алюминий осаждают в форме криолита  $11\text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$ . При этом молибден, вольфрам, ванадий, титан, железо, ниобий и цирконий остаются в растворе [298].

Двойная соль  $13\text{NaF} \cdot 5\text{GaF}_3$  настолько мало растворима в воде в присутствии избытка NaF, что галлий можно количественно осаждать в форме этого соединения [296] из слабокислых растворов. Шестивалентный молибден, а также некоторые другие элементы, остаются в растворе. Осадок промывают 0,6%-ным раствором NaF, но не водой, в которой растворимость  $13\text{NaF} \cdot 5\text{GaF}_3$  составляет 0,31%. Промытый осадок растворяют в смеси HCl и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , затем определяют галлий осаждением танином или аммиаком. При разделении 0,014—0,007 г Ga и 0,0023—0,092 г Мо получены удовлетворительные результаты.

Никель отделяют от молибдена двукратным осаждением диметилглиоксимата никеля из аммиачно-цитратного раствора [530].

И. Б. Мизецкая [201] изучала отделение фосфорной кислоты от молибденовой осажждением ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  нитратом серебра в присутствии HF и  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Этот метод дал худшие результаты, чем при осаждении ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  в форме  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , так как получаемый осадок  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  трудно отфильтровывался.

При попытке отделять молибден от железа [469] осаждением молибдата при помощи гексамминкобальтихлорида из ацетатного раствора или раствора соли бария из щелочных тартрат- и цитратсодержащих растворов получить удовлетворительные результаты не удается.

Относительно отделения бериллия от следов молибдена и большого числа других элементов см. [145].

### Отделение молибдена 8-оксихинолином

8-Оксихинолин позволяет при различных условиях отделять шестивалентный молибден от  $\text{Re}^{\text{VII}}$ ,  $\text{Te}^{\text{VII}}$ ,  $\text{U}^{\text{V}}$ , Со, Zn, Са, Mg и других элементов.

Перренат не осаждается 8-оксихинолином из уксуснокислых растворов [725а]. Это позволяет легко разделять шестивалентный молибден и семивалентный рений [44, 205, 206, 723, 725а].

Анализируемый раствор, содержащий молибден и рений в виде молибдата и перрената щелочного металла, нейтрализуют по метиловому красному (раствор не должен содержать очень больших количеств солей щелочных металлов), прибавляют несколько капель 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 мл 2 N раствора ацетата аммония, разбавляют до 50—100 мл, нагревают до кипения, а молибден осаждают 5%-ным раствором 8-оксихинолина в 4 N CH<sub>3</sub>COOH, добавляя его небольшой избыток. Заметное желтое окрашивание раствора над осадком указывает на то, что прибавлено достаточное количество осадителя. По окончании осаждения раствор с осадком слабо кипятят 2—3 мин. при энергичном перемешивании палочкой, затем желтый осадок тотчас отфильтровывают через тигель и промывают кипящей водой для удаления избытка 8-оксихинолина (промывные воды должны быть бесцветными). После высушивания при 130—140°С осадок взвешивают. Фактор пересчета на молибден составляет 0,2307. В фильтрате определяют перренат осаждением нитроном.

При отделении 0,8—5 мг Мо от 65 мг Re получены удовлетворительные результаты. Ошибка не превышает 0,2 мг Мо. При больших количествах молибдена возникают затруднения, связанные с промыванием значительных по объему осадков.

Избыток 8-оксихинолина, а также небольшие количества растворенного 8-оксихинолината молибдена (после осаждения шестивалентного молибдена 8-оксихинолином) следует удалять экстракцией органическим растворителем [724]. В водной фазе определяют рений фотометрически.

Анализируемый раствор, содержащий рений в семивалентном и молибден в шестивалентном состоянии, доводят до pH 5—7; к нему прибавляют избыток 5%-ного раствора 8-оксихинолина в ацетате натрия. При больших количествах молибдена осадок отфильтровывают, к фильтрату снова прибавляют осадитель. При количествах молибдена до 5 мг осадок не отфильтровывают. Избыток 8-оксихинолина и небольшое количество 8-оксихинолината молибдена экстрагируют встряхиванием с несколькими порциями хлороформа, пока хлороформенный экстракт не будет бесцветным. В водной фазе определяют рений фотометрически.

Таким путем успешно отделяют 5 и 50 мкг Re от 1,0 и 8,0 мг Мо.

8-Оксихинолин позволяет разделять количественно ультрамикрочастицы шестивалентного молибдена и семивалентного технеция [869]. Последний не осаждается 8-оксихинолином из ацетатсодержащего раствора (pH 3—7,3), в то время как молибден осаждается количественно\*.

Изучалась возможность разделения шестивалентных молибдена и вольфрама при помощи 8-оксихинолина [496, 552].

Разделение молибдена и кобальта [552, 694] и молибдена и цинка [694] основано на разнице в величинах pH осаждения их 8-оксихинолином. Шестивалентный молибден количественно осаждается 8-оксихинолином при pH 3,70—7,40, кобальт — при pH 4,33—14,5 и цинк — при pH 4,58—13,4 [694]. Метод дает удовлетворительные результаты.

\* Отделение технеция от рения и молибдена электролизом см. [1271].

Для разделения молибдена и кобальта [694] 80 мл водного раствора, содержащего 5 г ацетата аммония, нагревают до кипения, прибавляют 60 мл 1 N NaOH и 10 мл 5%-ного раствора 8-оксихинолина в 2 N  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Смесь кипятят 5 мин. и отфильтровывают 8-оксихинолинат кобальта  $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ . Из нагретого до кипения фильтрата осаждают шестивалентный молибден добавлением ледяной уксусной кислоты.

Для разделения молибдена и цинка [694] к 80 мл водного раствора, содержащего 5 г ацетата аммония, прибавляют 40 мл 2 N NaOH. Смесь нагревают, цинк осаждают добавлением 10 мл 5%-ного раствора 8-оксихинолина в 2 N уксусной кислоте. Из фильтрата осаждают молибден добавлением 8,5 мл ледяной уксусной кислоты.

Отделить железо от молибдена [1143] можно совместным их осаждением 8-оксихинолином и осторожным растворением 8-оксихинолината трехвалентного железа в холодной 2 N HCl (при нагревании растворяются заметные количества 8-оксихинолината молибденила). Способность 8-оксихинолинатов никеля, кобальта, марганца и трехвалентного хрома растворяться в 2 N HCl открывает возможности их отделения от молибдена.

Шестивалентные молибден и уран осаждаются 8-оксихинолином в различной области pH, что позволяет осуществить их разделение [693].

80 мл водного раствора, содержащего 23—87 мг Mo, 14—86 мг U и 5 г ацетата аммония нагревают до кипения, прибавляют 7 мл ледяной уксусной кислоты и 10 мл 2%-ного раствора 8-оксихинолина в 1 N  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Все кипятят 5 мин. 8-оксихинолинат молибденила отфильтровывают. Из фильтрата, нагретого до кипения, осаждают шестивалентный уран добавлением 10 мл 2%-ного раствора 8-оксихинолина и 30 мл 5 N NaOH. Каждый из осадков промывают кипящей водой порциями по 200 мл и высушивают до постоянного веса.

В случае осаждения шестивалентного урана 8-оксихинолином при pH 8,1—8,9 [1301, 1302, 1409] нет необходимости вводить в раствор комплексон III для удержания шестивалентного молибдена [1230], как это рекомендует делать Сен-Сарма и Маллик [1301, 1302]. Шестивалентный молибден, находясь при таких высоких значениях pH в форме ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$ , не осаждается 8-оксихинолином в отсутствие комплексона и, более того, не взаимодействует с комплексом.

Молибден отделяют от урана добавлением по каплям к нагретому раствору, содержащему 0,25—0,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , избытка уксуснокислого 4%-ного раствора 8-оксихинолина [802]. Выделившийся осадок 8-оксихинолината молибденила отфильтровывают и промывают горячей водой. Из фильтрата выделяют 8-оксихинолинат уранила. Метод дает удовлетворительные результаты при отделении 0,1 г  $\text{MoO}_3$  от 0,09 г  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

По данным А. В. Виноградова и Т. И. Евсеевой [84], шестивалентный молибден количественно осаждается из растворов в 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Из других элементов при этих условиях осаждается только шестивалентный вольфрам и небольшие количества ванадия.

Осаждается также немного трехвалентного железа (в присутствии комплексона III оно совсем не осаждается). Шестивалентный вольфрам не осаждается, если к раствору была прибавлена щавелевая кислота.

Молибден и другие элементы отделяют от кальция и магния осаждением 8-оксихинолином при pH около 5 и отфильтровывают осадка [1256].

Относительно отделения молибдена от W, V, Pb, Bi, Hg<sup>II</sup>, Cd, Cu, Fe, Al, Cr, Co, Zn, Ni и других элементов при помощи 8-оксихинолина см. также стр. 164.

### Отделение молибдена $\alpha$ -бензоинноксимом \*

$\alpha$ -Бензоинноксим — весьма селективный реагент на молибден [935]. Его часто применяют для выделения молибдена осаждением при анализе сталей и чугунов [404, 422, 578, 594, 760, 935, 1076, 1395, 1403, 1441, 1553], различных руд [544, 935, 1252, 1551], медных гидрометаллургических продуктов [1572], почв [1315], морской воды [1520a] и других материалов [18, 596, 1311]. Реагент пригоден для экстракционного отделения молибдена от большого числа других элементов. В этом разделе рассмотрены методы выделения молибдена осаждением  $\alpha$ -бензоинноксимом; экстракционные методы рассмотрены на стр. 136.

Для выделения шестивалентного молибдена  $\alpha$ -бензоинноксимом [935] 200 мл анализируемого раствора должны содержать не более 0,15 г Мо и 10 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Если присутствуют ванадаты или хроматы, то для их восстановления прибавляют свежеприготовленный раствор сернистой кислоты и нагревают. Продолжают кипячение до исчезновения запаха двуокиси серы. Раствор охлаждают до 5—10° С и прибавляют медленно при перемешивании 10 мл раствора 2 г  $\alpha$ -бензоинноксима в 100 мл этанола, кроме того — по 5 мл раствора реагента на каждые 0,01 г Мо. Продолжая перемешивание раствора, прибавляют бромную воду до появления заметного желтого окрашивания, затем — несколько миллилитров раствора реагента. Все оставляют на 10—15 мин. (не больше!) в охлаждающей смеси, периодически перемешивая, осадок отфильтровывают, прибавляют небольшое количество мацерированной бумаги, а осадок отфильтровывают через фильтр, если они не абсолютно прозрачны. Осадок промывают при помощи 200 мл холодного свежеприготовленного раствора, содержащего на 1 л 25—50 мл раствора реагента и 10 мл серной кислоты. При стоянии фильтра, если было прибавлено достаточное количество реагента, выделяются игольчатые кристаллы.

Промытый осадок переносят во взвешанный платиновый тигель, осторожно высушивают, озоляют (без появления пламени) на очень маленьком пламени горелки и прокаливают до постоянного веса в электрическом муфеле при 500—525° С.

При определении 0,0001; 0,0010; 0,0051; 0,0103; 0,0205; 0,0513 и 0,1026 г Мо в чистых растворах было найдено соответственно 0,0001; 0,0009; 0,0051; 0,0101; 0,0205; 0,0513 и 0,1027 г Мо.

\* Обзор литературы по применению  $\alpha$ -бензоинноксима при определении молибдена см. [1154].

При арбитражных анализах материалов, содержащих кремневую кислоту, лучше ее удалять до осаждения молибдена, чем из прокаленного осадка, при помощи серной и фтористоводородной кислот.

Таблица 3

Определение молибдена в присутствии других элементов [935] осаждением  $\alpha$ -бензоинноксимом

Молибден, мг		Разница, мг	Осаждение
взято	найдено		
10,3	10,1	-0,2	Из 5%-ной HCl+1%-ной $HNO_3$
10,3	10,2	-0,1	Из 5%-ной HCl
51,3	51,4	+0,1	В присутствии 0,05 г $V^{IV}$
51,3	51,4	+0,1	В присутствии 0,05 г $Sn^{IV}$ из 5%-ной HCl
51,3	51,0	-0,3	В присутствии 0,05 г Pb, Sb, As (каждого) после удаления Pb в виде $PbSO_4$
51,3	51,6	+0,3	В присутствии 0,05 г Ag, Bi, Cd, $Hg^{II}$ (каждого)
51,3	51,6	+0,3	В присутствии 0,05 г SbV в 5%-ной кислоте (50% $H_2SO_4$ и 50% HCl)

Если трехокись молибдена не содержит иных примесей, кроме вольфрама, то она должна полностью раствориться в теплом водном растворе аммиака. Если при этом остается остаток, то его отфильтровывают, прокаливают, взвешивают и вычитают вес из веса осадка.

В присутствии вольфрама прозрачный аммиачный раствор подкисляют соляной кислотой и осаждают вольфрамовую кислоту цинхонином.

$\alpha$ -Бензоинноксим осаждает из минеральнокислых растворов, кроме шестивалентного молибдена, только вольфрам\*, палладий, шестивалентный хром, пятивалентный ванадий, а также тантал. Шестивалентный хром и пятивалентный ванадий восстанавливают соответственно до трех- и четырехвалентного состояния, чтобы избежать помех со стороны этих элементов [935]. Ag, Pb, Hg, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn, Al, Fe, Ti, Zr,  $Cr^{III}$ ,  $V^{IV}$ , Ce, U, Ni, Co, Mn и Zn не осаждаются сами по себе и не соосаждаются с молибденом (табл. 3). Практическое значение имеет отделение молибдена от сурьмы. Se, Te, Re, Ru, Ph, Os, Ir и Pt не осаждаются  $\alpha$ -бензоинноксимом.

Ниобий и кремний загрязняют осадок молибдена и должны быть удалены в самом начале.

\* О количественном совместном осаждении  $Mo^{VI}$  и  $W^{VI}$   $\alpha$ -бензоинноксимом см. [1553].

0,01—5% Мо выделяют и определяют в сталях следующим образом [935].

1 г стали растворяют в 50 мл разбавленной (1:6) серной кислоты при нагревании, затем для разложения карбидов и окисления молибдена прибавляют минимальное количество конц.  $\text{HNO}_3$ . Если раствор мутен, то его фильтруют, разбавляют до 100 мл водой, охлаждают, прибавляют соль Мора для восстановления пятивалентного ванадия и шестивалентного хрома, а после охлаждения до 5—10°С осаждают молибден, как описано выше.

При 0,1—5% Мо определение заканчивают взвешиванием  $\text{MoO}_3$ ; при меньших количествах молибдена полученный осадок растворяют, определение же заканчивают фотометрическим методом.

Для молибдена получают удовлетворительные результаты.

Для выделения молибдена при анализе чугунов и сталей [1403] отфильтрованный осадок соединения молибдена с  $\alpha$ -бензоинноксимом растворяют в водном аммиаке в присутствии перекиси водорода, отфильтровывают нерастворимые вещества, а из фильтрата осаждают молибдат свинца, который затем отфильтровывают, прокаливают и взвешивают. Полученный таким образом осадок молибдата свинца достаточно чист.

Определению молибдена в сталях при помощи  $\alpha$ -бензоинноксима не мешает 0,4% мышьяка [760]. 1 г мышьяксодержащей стали растворяют в серной кислоте, затем прибавляют азотную кислоту для окисления, нагревают с добавлением серной кислоты до появления густых белых паров. После растворения солей в воде восстанавливают пятивалентный ванадий и шестивалентный хром добавлением раствора соли Мора, смесь охлаждают до температуры ниже +10°С, прибавляют раствор  $\alpha$ -бензоинноксима, бромную воду и фильтробумажную массу. Осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают  $\text{MoO}_3$ . Последний растворяют в водном аммиаке, раствор фильтруют, осадок озоляют, вычитают вес остатка из веса осадка. При определении 0,73% Мо в сталях, содержащих 0,4% As, получены удовлетворительные результаты.

При определении молибдена в малолегированных сталях, содержащих до 0,5% W [1076], навеску стали растворяют в  $\text{HCl}$  и осаждают молибден  $\alpha$ -бензоинноксимом. Отфильтрованный осадок растворяют, молибден переводят в тиомолибдат, выделяют  $\text{MoS}_3$  в присутствии винной кислоты, а осадок прокаливают до  $\text{MoO}_3$ .

Определение 18—70% Мо в его рудах и техническом молибдате кальция производится следующим образом [935].

0,2—0,5 г анализируемого материала обрабатывают соляной либо азотной кислотой или смесью обеих кислот. В случае молибденита применяют смесь дымящей азотной кислоты (уд. в. 1,49) и брома. Затем раствор разбавляют водой, прибавляют 25 мл разбавленной (1:1) серной кислоты и выпаривают до появления паров  $\text{SO}_3$ . Прибавляют 100 мл воды, нагревают для перевода в раствор растворимых сульфатов, фильтруют. Осадок промывают 2%-ной серной кислотой. Полученный на этой стадии нерастворимый остаток, содержащий небольшие количества молибдена, сплавляют с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , плав выщелачивают водой и определяют количество молибдена фотометрически. Фильтрат, имеющий комнатную температуру, разбавляют до 200 мл, прибавляют 0,1 N  $\text{KMnO}_4$  по каплям до появления устойчивого розового окрашивания (для окисления молибдена). Прибавляют свежеприготовленный раствор  $\text{SO}_2$  для восстановления хрома и ванадия до низших валентностей, избыток  $\text{SO}_2$  удаляют кипячением, а далее поступают, как описано выше.

Прокаленную и взвешенную  $\text{MoO}_3$  растворяют в минимальном количестве теплого разбавленного аммиака, фильтруют, остаток промывают теплой водой, озоляют, прокаливают и взвешивают. В аммиачном растворе определяют вольфрам. Зная вес двуокиси кремния и трехокси вольфрама, находят истинный вес трехокси молибдена. Метод дает точные результаты.

Для выделения небольших количеств молибдена при анализе руд [544] навеску руды обрабатывают  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с целью удаления кремневой кислоты, и остаток сплавляют с  $\text{KNaCO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  в платиновом тигле. Охлажденный плав выщелачивают водой, раствор нейтрализуют соляной кислотой, вы-

паривают досуха, прибавляют  $\text{HCl}$  и воду, фильтруют, прибавляют  $\text{FeSO}_4$  к горячему фильтрату и осаждают молибден  $\alpha$ -бензоинноксимумом.

$\alpha$ -Бензоинноксимум позволяет определять небольшие количества молибдена в шлаках, получаемых при электролитической очистке меди [1572]. Навеску шлама в 2—10 г растворяют в  $\text{HCl}$ , отфильтровывают платиновые металлы и  $\text{AgCl}$ , к фильтрату прибавляют  $\text{HNO}_3$ , 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и выпаривают до появления густых белых паров. Отфильтровывают  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  и хорошо промывают горячей 1%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . К фильтрату прибавляют 0,1 N  $\text{KMnO}_4$  до появления розовой окраски для окисления молибдена до шестивалентного состояния. Раствор охлаждают до  $10^\circ\text{C}$ , затем к нему прибавляют медленно при перемешивании 10 мл раствора 2 г  $\alpha$ -бензоинноксима в 100 мл этанола и сверх того — 5 мл этого раствора на каждые 0,01 г  $\text{Mo}$ . Продолжают перемешивание, прибавляют бромную воду до появления светло-желтой окраски, затем прибавляют еще несколько миллилитров раствора  $\alpha$ -бензоинноксима. Содержимое стакана охлаждают в бане 10—15 мин. при периодическом перемешивании, прибавляют немного бумажной пульпы, осадок отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают его 200 мл холодного свежеприготовленного раствора, содержащего 25—50 мл раствора  $\alpha$ -бензоинноксима и 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 л. Если было прибавлено достаточное количество реагента, то из фильтрата выделяются его иглообразные кристаллы.

Осадок с фильтром переносят в стакан, растворяют в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ , прибавляют 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), и раствор выпаривают до появления густых белых паров. Для полного разрушения бумаги прибавляют еще  $\text{HNO}_3$  и немного  $\text{KClO}_4$ , и все снова выпаривают с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем повторяют осаждение молибдена  $\alpha$ -бензоинноксимумом.

Осадок с фильтром переносят во взвешенный платиновый тигель, осторожно высушивают, сжигают фильтр, остаток прокалывают в муфеле при  $500\text{--}525^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Если полученный  $\text{MoO}_3$  не содержит других примесей, кроме  $\text{WO}_3$ , то он должен полностью раствориться в теплом разбавленном аммиаке. Прокаленный  $\text{MoO}_3$  обрабатывают 5 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Нерастворимый остаток отфильтровывают через небольшой фильтр, хорошо промывают 1%-ным  $\text{NH}_4\text{OH}$ , озоляют бумагу в том же тигле, прокалывают, охлаждают и взвешивают. По разности находят вес  $\text{MoO}_3$ .

$\alpha$ -Бензоинноксимум применяли для выделения и определения молибдена в сложных смесях элементов, получаемых при облучении расщепляющих материалов [596]; из продуктов деления [82, 1311]. Шестивалентный молибден выделяют осаждением  $\alpha$ -бензоинноксимумом из разбавленного азотнокислого раствора, маскируя ниобий добавлением оксалата [926]. Для разделения рения и молибдена последний осаждают из 4—7 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при помощи  $\alpha$ -бензоинноксима, осадок отфильтровывают [1067]. В фильтрате определяют рений фотометрическим методом. См. также [723].

### Отделение молибдена купфером

Осаждение шестивалентного молибдена купфером из серно-азотнокислых и серно-азотнокислых растворов и экстрагируемость образовавшегося соединения изучали многие авторы [126, 454, 700, 716, 1013, 1080, 1194].

Ф. Г. Жаровский [126] изучал экстрагируемость соединений молибдена и других элементов с купфером при помощи  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ .

5 мл 0,1 М раствора соли исследуемого элемента помещали в делительную воронку и, в зависимости от условий, при которых купферон взаимодействует с ионом металла, создавали необходимую среду (например, раствор соли ванадия и молибдена подкисляли серной кислотой), прибавляли 5 мл 2%-ного водного раствора купферона. Затем образовавшуюся суспензию купфероната извлекали 10 мл растворителя.

При этом оказалось, что купферонаты Al, Fe, Bi, Cu, V, Mo, Ti и Zr извлекаются всеми растворителями; купферонаты W, Sb, Pb, Ag, Zn и других элементов не растворяются ни в одном из них. Таким образом, в принципе можно отделять молибден от вольфрама в форме купферонатов экстракцией органическими растворителями.

Шестивалентный молибден осаждается купфероном в среде 2—7 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Образующееся соединение экстрагируется изоамиловым спиртом [399]. Вольфрам осаждается и экстрагируется лучше всего в среде 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Поэтому, если нужно выделить молибден и вольфрам, их осаждение купфероном и экстракцию изоамиловым спиртом проводят в среде 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Соединения молибдена и вольфрама следует экстрагировать четырьмя порциями изоамилового спирта немедленно после образования, иначе получают заниженные результаты. Концентрация сульфата аммония в водной фазе должна быть ниже 4%. Водный раствор перед осаждением молибдена и вольфрама купфероном рекомендуется охлаждать погружением делительной воронки в ледяную воду.

Купферон позволяет успешно разделять шестивалентный молибден и семивалентный рений, так как последний не образует с ним каких-либо соединений [1083].

Шестивалентный молибден экстрагируют из среды 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при помощи 50 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора купферона (в форме кислоты) в СНCl<sub>3</sub> встряхиванием 3 мин. в делительной воронке. После разделения фаз экстракцию повторяют, если водная фаза окрашена. По окончании экстракции молибдена водную фазу промывают хлороформом.

При выделении 0,4 г Мо из раствора перрената с концентрацией  $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-5}$  мол/л получены удовлетворительные результаты для рения.

В присутствии комплексона III при рН 4,3—7,0 можно отделять титан осаждением купфероном от молибдата и ионов других элементов [1022]. После отделения 38,8 мг TiO<sub>2</sub> от 391,6 мг МоО<sub>3</sub> было найдено соответственно 38,8 мг TiO и 392,0 мг МоО<sub>3</sub>.

Бертран [454] выделял следы молибдена при его определении в растительных материалах добавлением купферона к кислому раствору золы и экстракцией хлороформом. Определение молибдена он заканчивал фотометрическим методом в форме коллоидального раствора его сульфида.

## Разделение молибдена и вольфрама органическими основаниями

При определенной концентрации соляной или серной кислот в растворе шестивалентный вольфрам количественно осаждается  $\beta$ -нафтохинолином, а шестивалентный молибден остается в растворе [101]. Количество вводимых  $H_2SO_4$  или  $HCl$  для удержания молибдена в растворе должно равняться одной трети от общего объема анализируемого раствора. Выпавший осадок вольфрама отфильтровывают, промывают 10%-ной  $HCl$  и прокаливают до  $WO_3$ .

Для выделения молибдена к фильтрату прибавляют аммиак до слабокислой реакции по лакмусу. При этом осаждается соединение молибдена с  $\beta$ -нафтохинолином. После отстаивания осадок отфильтровывают, промывают водой и прокаливают до  $MoO_3$ .

Разделение вольфрама и молибдена 8-толухинальдином или 6-толухинальдином выполняют следующим образом [102].

К анализируемому раствору прибавляют соляную кислоту в количестве одной трети от общего объема для удержания молибдена в растворе. Затем прибавляют 10 мл 3—5%-ного раствора 8-толухинальдина или 6-толухинальдина в разбавленной соляной кислоте. Выпавший осадок вольфрама отфильтровывают, промывают 10%-ной соляной или серной кислотой и прокаливают до  $WO_3$ . К фильтрату прибавляют аммиак до слабокислой реакции по лакмусу, и молибден осаждают 2%-ным раствором  $\beta$ -нафтохинолина. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и прокаливают до  $MoO_3$ . Метод дает удовлетворительные результаты.

При отделении вольфрама от молибдена осаждением вольфрамата пирамидоном [112, 202] получают удовлетворительные результаты.

Вольфрамовая кислота осаждается из солянокислого раствора сернокислым бензидином; молибденовая кислота при этом остается в растворе [934]. И. Б. Мизецкая [202] получила по указанному методу неудовлетворительные результаты. Часть молибдена соосаждается с вольфрамом.

Для отделения молибдена от рения [1104] осаждают ионы молибдата при помощи 2,2'-дипиридила, ионы перрената остаются в растворе. Рений можно количественно выделить из концентрированных растворов молибдата экстракцией в форме  $(C_6H_5)_4AsReO_4$  хлороформом при высоких значениях pH [1474].

### Отделение молибдена некоторыми органическими кислотами

5,6-Бензохинальдиновая кислота позволяет отделять кадмий от шестивалентного молибдена [1023]. Она количественно осаждает кадмий при pH 9,3. Осадок после высушивания при 105—110° С имеет состав, отвечающий формуле

$\text{Cd}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . В фильтрате находится молибдат. При отделении 13,18 мг Cd от 134,4 мг Mo было найдено 13,17 мг Cd.

5,6-Бензохиноальдиновая кислота количественно осаждает ртуть при pH 1,9—6,0 из тартратсодержащих растворов в форме  $\text{Hg}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2$  [1021]. Молибдаты остаются в растворе

*o*-, *m*- и *p*-Аминофениларсиновые кислоты (*o*-, *m*- и *p*-арсаниловые кислоты) не осаждают молибденовой кислоты [1191]. Фениларсиновая кислота не осаждают молибденовой кислоты, а дифениларсиновая кислота начинает осажждать ее при pH 4 [1192].

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Для отделения молибдена от сопутствующих элементов широко применяют различные хроматографические методы. В зависимости от условий, шестивалентный молибден может находиться в растворе в форме катионов или анионов. В соответствии с этим для выделения молибдена применяют различные катиониты и аниониты. Используют также в различных вариантах метод хроматографии на бумаге.

### Выделение шестивалентного молибдена с использованием анионитов

Сорбция шестивалентного молибдена разными анионитами при различных условиях изучалась многими исследователями [268, 269, 622, 664, 950, 953, 961, 1008, 1144, 1145, 1580]. Аниониты использовали для отделения молибдена от рения, технеция, вольфрама, железа, ванадия и других элементов. Большое внимание было уделено изучению возможности отделения молибдена от рения с применением анионитов [49, 98, 267, 398, 686, 1008, 1070, 1347]

Разделение сравнительно небольших количеств рения и больших количеств молибдена можно осуществить следующим образом [686].

Раствор, содержащий перренат и молибдат и 10% NaOH, пропускают через колонку с анионитом амберлит IRA-400 в гидроксильной форме. При этом перренат адсорбируется анионитом, а практически весь молибден ( $100 \pm 5\%$ ) переходит в фильтрат после промывания 10%-ным раствором NaOH. Для выделения перрената колонку промывают последовательно водой, 0,2 и 7—8 N HCl.

Метод требует много времени.

Позже метод разделения перрената и молибдата с использованием анионита амберлит IRA-400 в перхлоратной форме был значительно улучшен [1070]. Применением раствора оксалата натрия для разделения и элюирования молибдата, а затем хлорной кислоты для последующего элюирования перрената

удаётся значительно уменьшить объёмы растворов и продолжительность разделения этих элементов.

Для разделения молибдена и рения в случае анализа пылей, получаемых при обжиге руд и концентратов молибдена, навеску анализируемого материала (1—1,5 г) осторожно сплавляют в железном тигле ёмкостью 50 мл с 5 г едкого натра на газовой горелке. Когда прекратится выделение пузырьков, прибавляют 5 г перекиси натрия и нагревают на полном пламени горелки до тех пор, пока материал полностью не разложится, а плав не станет однородным. Расплавленную массу выливают на чистую железную плиту. Тигель охлаждают и обмывают струей горячей воды, собирая остатки плава в стакан на 250 мл. Тула же переносят основную часть плава. Разбавляют до ~80 мл водой и нагревают до распада плава. Раствор выдерживают 1 час при 5° С, затем фильтруют через пористый фарфоровый тигель. Промывают осадок гидроокиси несколькими порциями (по 10 мл) ледяной воды.

Фильтрат пропускают через колонку, содержащую 5 г амберлита IRA-400 в перхлоратной форме со скоростью 10—20 мл/мин. Колонку промывают 100 мл воды со скоростью 1—2 мл/мин. Адсорбированный молибдат извлекают из колонки 300 мл 1 М раствора оксалата натрия (скорость 2 мл/мин). Промывают колонку 50 мл воды для удаления избытка оксалата. Затем через колонку пропускают 200 мл 1 М раствора хлорной кислоты, собирают вытекающий раствор в мерную колбу ёмкостью 250 мл, разбавляют до метки, а в аликвотной части определяют количество рения.

При разделении 0,98 мг Re и 10 г Mo в форме перрената и молибдата были получены удовлетворительные результаты.

Перренат количественно поглощается анионитом ММГ-I из слабокислых и слабощелочных растворов (рН 5—10), а шестивалентный молибден полностью остаётся в растворе лишь при содержании едкого натра, равном 10%, т. е. условия, оптимальные для поглощения рения, не оптимальны для того, чтобы весь молибден остался в растворе [98]. При последующем промывании колонки раствором едкого натра вместе с молибденом в раствор переходит и рений. Таким образом, количественно разделить рений и молибден невозможно; удаётся отделить 70—80% Mo от рения.

Рений и молибден по-разному сорбируются на анионите ЭДЭ-10 из фосфорнокислых растворов [49, 267]. Шестивалентный молибден образует с фосфорной кислотой гетерополисоединения, в которых молибден находится в анионе, хорошо сорбируемом анионитом; рений в семивалентном состоянии таких соединений не образует и переходит в фильтрат при промывании колонки 2 М раствором  $H_3PO_4$ . Сорбированный молибден затем вымывают 10%-ным раствором NaOH.

О разделении молибдена и технеция см. [792, 835], молибдена и плутония см. [699а].

Для разделения трехвалентного железа и шестивалентного молибдена [953] анализируемый раствор в 9 М HCl пропускают через колонку с анионитом даукс I. В этих условиях оба элемента сорбируются. Затем элюируют  $Fe^{III}$  смесью 0,01 М HCl и 1 М HF. При этом  $Mo^{VI}$  остаётся на колонке. Молибден элюи-

руют  $\sim 1 M$  соляной кислотой в отсутствие HF. Можно отделять  $Fe^{III}$  от  $Mo^{VI}$ ,  $W^{VI}$  и  $U^{VI}$  при низких концентрациях HCl и  $1 M$  HF [953]:  $Fe^{III}$  не сорбируется, а  $Mo^{VI}$ ,  $W^{VI}$  и  $U^{VI}$  хорошо сорбируются. Изучалось [787] разделение  $Ti^{IV}$ ,  $Nb^V$ ,  $Mo^{VI}$  и  $W^{VI}$  на анионите даукс I с использованием смесей HCl+HF.

Разделение Ni, Cr, Co, Fe, Ti, W, Mo, Nb и Ta на анионите производилось при анализе тугоплавких сплавов [1536].

Изучалось отделение молибдена от вольфрама [475, 847, 1332, 1333], урана [1103], семивалентного марганца [1051].

Разделение  $V^V$ ,  $Mo^{VI}$  и  $Cr^{VI}$  с использованием анионита производилось при их определении в сталях [791].

Ю. В. Морачевский и М. Н. Гордеева [208] установили возможность отделения на анионите ПЭ-9 молибдена от железа, алюминия и кальция из  $1 N HNO_3$  и из слабосолянокислых растворов.

Анионит (10 г), предварительно обработанный  $1 N$  HCl, затем  $0,5 N$  NaOH, помещают в колонку высотой 30 см и диаметром 1,5 см и переводят его в  $NO_3^-$  или  $Cl^-$ -форму пропусканием 2%-ных по объему растворов азотной или соляной кислот до полного насыщения смолы. Опыты показали, что молибден почти полностью поглощается лишь из  $1 N HNO_3$ ; при более высокой концентрации кислоты поглощение происходит неполностью.

Молибден отделяют от железа, алюминия и кальция в  $1 N$  азотнокислом растворе следующим образом [208]. Около 30 мл анализируемого раствора пропускают через колонку с анионитом в  $NO_3^-$ -форме со скоростью 0,5—1 мл/мин. Анионит затем промывают дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды содержат железо, алюминий и кальций. Поглощенный анионитом молибден извлекают промыванием 5%-ным раствором едкого натра (для вымывания 50—100 мг Mo требуется 500—600 мл 5%-ного раствора NaOH).

Аналогично поступают при отделении молибдена от железа, алюминия и кальция из солянокислых растворов на анионите в Cl-форме.

Кокриш и Фараг [950] изучали поведение комплексных соединений ванадия, молибдена и вольфрама с аскорбиновой кислотой в колонках с сильноосновным анионитом амберлит IRA-400 (в аскорбинатной форме) и разработали метод отделения ванадия от молибдена, вольфрама, железа и других элементов. Ванадий, молибден и вольфрам образуют в растворах аскорбиновой кислоты при pH 4 отрицательно заряженные комплексные ионы различной устойчивости, которые неодинаково сильно удерживаются названным анионитом. При промывании колонки  $0,1 N$  раствором HCl количественно извлекается ванадий и только около 1% W. Весь молибден удерживается амберлитом.

Растворимое в воде желтое соединение молибдена с тиогликолевой кислотой сорбируется на анионитах [1580]. Сорбция протекает очень интенсивно и с достаточной скоростью при pH 1—6. Для сорбции 20 мг Mo достаточно 4 мл размоченного анионита

дауэкс I или II (величина зерен соответственно 20—50 и 50—100 меш).

Ванадат щелочного металла в виде слабopодкисленного и поэтому окрашенного в желтый цвет раствора восстанавливается тиогликолевой кислотой до соли ванадила, которая затем взаимодействует с избытком тиогликолевой кислоты, образуя одно или несколько соединений. Последние также хорошо сорбируются анионитом дауэкс I и II при pH 2—6. В случае pH ниже 2 ванадий не сорбируется, и при промывании колонки он полностью находится в элюате.

Поэтому молибден можно успешно отделить от ванадия путем селективной сорбции в форме соединения с тиогликолевой кислотой на анионите дауэкс I или II [1580]. Определение ванадия заканчивают фотометрическим методом в виде соединения с тиогликолевой кислотой при pH 4,5—8.

Разделение осуществляют следующим образом [1580]. Колонку обычной формы (диаметр 1 см, длина 10—15 см) заполняют не менее 4 мл размоченного нонита дауэкс I или II в сульфатной форме с величиной зерна 50—100 меш. Ионит предварительно промывают до нейтральной реакции. Щелочной анализируемый раствор, содержащий молибден и ванадий в виде молибдата и ванадата, смешивают с 10 мл 8%-ного раствора тиогликолевой кислоты, доводят pH до 1—1,5 добавлением 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и раствор пропускают через колонку с анионитом со скоростью 0,8—1,2 мл/мин. При этом молибден сорбируется, образуя желтую зону с отчетливыми границами, в то время как ванадий окрашивает анионит только с поверхности. По окончании сорбции колонку промывают 20 мл 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отдельными порциями. Молибден элюируют 100—150 мл раствора (1:7) аммиака, содержащего 3% персульфата аммония, погружая колонку в большой стакан с нагретой до 40—50° C водой, затем промывают водой. Определение молибдена заканчивают взвешиванием в виде 8-оксихинолината (осаждение производят после кипячения с персульфатом и добавления ацетата). Ванадий определяют фотометрически в растворе после сорбции молибдена.

Соли ванадила взаимодействуют с избытком тиогликолевой кислоты с образованием интенсивно окрашенных в голубой цвет комплексных соединений (максимум поглощения — 620 мкм). Оптическая плотность растворов соединения ванадия постоянная при pH 5—8, растворы подчиняются закону Бера.

При отделении 10—20 мг Mo от 40—200 мг V получены удовлетворительные результаты.

### Выделение шестивалентного молибдена с использованием катионитов

Сорбция шестивалентного молибдена различными катионитами при различных условиях изучалась многими исследователями [195, 268—270, 365, 622, 797, 1049]. Катиониты часто применяют для выделения молибдена при анализе различных материалов.

Ю. И. Усатенко и О. В. Даценко [322] при определении молибдена в ферромolibдене выделяли его на катионите (сульфогугле). Вофатит Р не пригоден для этой цели.

К 0,5 г тонкоизмельченного ферромolibдена в конической колбочке емкостью 100 мл прибавляют 10 мл азотной кислоты (1:3). После растворения навески прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, раствор выпаривают досуха, не прокаливая сухого остатка. Последний растворяют в 15 мл концентрированной соляной кислоты, разбавляют водой до 100 мл, и пропускают полученный раствор через сульфугольный фильтр со скоростью 5 мл/мин. Фильтр промывают водой до исчезновения кислой реакции фильтрата, отбрасывая промывную жидкость. Через промытый фильтр пропускают 5%-ный раствор едкого натра до тех пор, пока фильтрат не покажет щелочной реакции. При этом над слоем сульфогля в бюретке должно оставаться еще около 10 мл раствора щелочи. После того как вся щелочь пройдет через фильтр, его промывают четырьмя порциями (по 20 мл) воды. Объединенный фильтрат подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции, прибавляют из бюретки раствор перманганата до появления розового окрашивания и затем 1—2 избыточных капли, кипятят и выпаривают до объема 50—70 мл. Полученный раствор охлаждают, прибавляют к нему 10 мг концентрированной соляной кислоты, переводят в делительную воронку емкостью 200 мл, в которой находится амальгама висмута, содержимое воронки встряхивают 5 мин., после чего амальгаму аккуратно спускают, а раствор выливают в коническую колбочку емкостью 250 мл. Воронку и амальгаму промывают водой. К полученному раствору прибавляют 50 мг смеси Рейнгаарда и титруют 0,05 N раствором перманганата калия до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение минуты.

При определении 58,85% Мо в стандартном образце ферромolibдена было найдено 58,40; 58,87; 59,20; 58,56; 59,23 и 59,14% Мо.

Ф. М. Шемякин, И. П. Харламов и Э. С. Мицеловский [367] применили метод Ю. И. Усатенко и О. В. Дацко [322] при определении около 13% Мо в железохромомolibденовом сплаве. Употребляли сульфуголь марки К. Метод дает вполне удовлетворительные, хотя и несколько заниженные результаты.

Различные катиониты были использованы для разделения молибдена и рения [98, 261, 269]. Д. И. Рябчиков и А. И. Лазарев [269] разделяли молибден и рений с использованием сульфогля К и кислой окиси алюминия при определении рения в молибденовых концентратах.

Шестивалентный молибден количественно поглощается сульфуголем при pH 1—5 и катионитом СБС при pH 1—6,5, а пернат полностью остается в растворе при pH 2—5 [98, 261]. Это позволяет количественно разделить молибден и рений при их соотношении от 1:3 до 300:1 [98]. При начальном содержании в растворе 20—50 мг Мо некоторая его часть (30—100 мкг) не поглощается сульфуголем и остается в растворе вследствие частичного восстановления шестивалентного молибдена с образованием анионов. После добавления небольших количеств бромной воды молибден поглощается количественно. Сорбируемость молибдена на катионите СБС примерно в 50 раз меньше сорбируемости его на сульфуголе, несмотря на то, что обменная емкость катионита СБС больше емкости сульфогля. Это объяс-

няется тем, что катионит СБС обладает более сильными восстановительными свойствами, чем сульфуголь.

Разделение молибдена и рения (0,01—10 мг Мо и 30 мкг Re) выполняют следующим образом [98]. В 50—60 мл анализируемого раствора создают рН 3—5 (по метиловому оранжевому), пропускают раствор через колонку с сульфуголем или катионитом СБС со скоростью 3—4 мл/мин. При этом рений остается в растворе, а молибден поглощается катионитом. Затем колонку несколько раз промывают водой. Раствор с промывными водами упаривают до 10—15 мл, и рений определяют роданидным методом.

Ф. М. Шемякин и И. П. Харламов [365] выделяли молибден с использованием сульфуголя при анализе сплавов на железной, никелевой, кобальтовой и хромовой основах. Возможно разделение молибдена и ванадия на сульфуголе [366]. Молибден отделяют с применением сульфуголя в Н-форме при анализе сплавов на основе титана [338]. Сульфуголь из кислого раствора поглощает преимущественно ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  и мало поглощает ионы  $\text{TiO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ .

При определенных условиях ионы бериллия количественно адсорбируются катионитом СБС в  $\text{NH}_4^+$ -форме, а ионы молибдата практически не адсорбируются или мало адсорбируются [43]. При отделении 10,04 мг Мо от 11,17 мг Ве получены удовлетворительные результаты.

Шестивалентный молибден можно отделять от трехвалентного железа, а также меди, никеля, марганца и небольших количеств титана пропусканием анализируемого серноокислого (но не солянокислого) раствора, содержащего перекись водорода, через колонку с катионитом СБС или вофатитом Р в водородной форме [6, 7, 238]. При этом анионы перекисного соединения молибдена переходят в фильтрат, а катионы названных элементов сорбируются. Метод был применен при анализе стали [6, 7], железной руды [6, 7], ферромолибдена [7], железных метеоритов [238].

Клемент [928] разработал метод отделения молибдена от меди, свинца, хрома, никеля, железа и ванадия с использованием катионита в водородной форме (вофатит F, амберлит IR-120, дауэкс 50). Молибден переводят в цитратный анионный комплекс в слабокислом растворе. При пропускании через колонку с катионитом он полностью переходит в фильтрат, а катионы названных металлов поглощаются. При проверке метода на ферромолибдене, никель-молибденовом сплаве и рудах были получены удовлетворительные результаты.

Шестивалентный молибден можно отделить максимум от 3000-кратных количеств трехвалентного железа пропусканием анализируемого раствора с рН 1, содержащего лимонную кислоту (1 мол/л), через колонку с катионитом СБС или вофатитом Р в водородной форме [7]. От двухвалентного железа молибден удается отделять в более широком интервале рН (от 1 до 3) цитратсодержащего раствора.

50 мл анализируемого раствора пропускают со скоростью 3 мл/мин через колонку, в которую загружено 10 г катионита с диаметром зерен 1—1,5 мм. Железо сорбируется катионитом, а молибден переходит в фильтрат. Колонку промывают водой (150 мл в случае 1 мг Мо и не менее 250 мл — в случае 100 мг Мо). Катионит регенерирует пропусканием 10%-ного раствора соляной кислоты.

В случае отделения молибдена от железа при анализе стали, железной руды и ферромолибдена получены удовлетворительные результаты.

Возможно отделение 160 мкг Th от 10 мг Мо<sup>VI</sup> с использованием катионита дауэкс 50 в водородной форме [949].

Молибден отделяют от вольфрама в форме их тиосоединений с использованием катионита КУ-2 [1332] или сульфоугля [1333].

При пропускании 0,1 N раствора молибдата натрия через колонку с катионитом в водородной форме можно получить раствор молибденовой кислоты, которую затем оттитровывают раствором NaOH со стеклянным электродом [1110a]. При этом наблюдаются два скачка потенциала. Элюат, содержащий молибденовую кислоту, имеет pH 2,26.

#### Выделение молибдена с использованием окиси алюминия или целлюлозы

Сорбция ионов молибдата окисью алюминия в колонке изучалась Кюном [960].

Ф. М. Шемякин и И. П. Харламов [364] разработали метод хроматографического отделения молибдена от железа и ванадия на окиси алюминия. И. П. Харламов и П. Я. Яковлев [338] отделяли молибден при его определении в сплавах от элементов группы железа (Ti, Fe, Cr, Mn, V, Ni, Co) на окиси алюминия. Метод основан на том, что элементы группы железа образуют в аммиачной среде устойчивое комплексное соединение с винной и лимонной кислотами, хорошо адсорбирующееся на окиси алюминия; молибден в этих условиях не адсорбируется. Метод пригоден при содержании 1—2% Мо.

Раствор сплава, выпаренный до паров серной кислоты и охлажденный, разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 500 мл и берут для анализа 25 мл. В этом объеме должно содержаться 50—200 мг Мо. К отобранной порции прибавляют 0,5 мл 5%-ного раствора винной или лимонной кислоты, перемешивают, опускают в стакан небольшой кусочек индикаторной бумаги конгорот и прибавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до изменения окраски индикатора, после чего вводят еще 1—2 капли раствора аммиака. Раствор (он должен быть совершенно прозрачным) пропускают через колонку высотой 25 см, внутренним диаметром 1,6 см, наполненную хроматографической окисью алюминия. Высота столбика Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> должна быть 4—5 см. После этого промывают колонку 30 мл 0,5%-ного раствора аммиака, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу емкостью 100 мл, нейтрализуют смесь концентрированной соляной кислотой, добавляют 10 мл

ее избытка, перемешивают, вводят 12—15 мл 10%-ного раствора роданида калия, снова перемешивают, добавляют 5 мл 10%-ного раствора  $\text{SnCl}_2$  в 2 N HCl и, разбавив водой до 100 мл, через 15 мин. измеряют оптическую плотность с голубым светофильтром.

Ванадий (1—10 мг) отделяют от молибдена (1—10 мг) на окиси алюминия после добавления  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{KHCO}_3$ ; ванадий переходит в элюат, а молибден задерживается окисью алюминия в колонке [2706].

Продукты расщепления урана отделяют от Fe, Co, Ni, Mo, Cr, Al, Pb и других элементов на окиси алюминия [1128].

Возможно хроматографическое разделение молибдена и вольфрама на окиси алюминия из полисульфидсодержащих растворов [113, 114].

Для определения молибдена в сталях раствор в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  пропускают через колонку, наполненную целлюлозой. При этом поглощаются Mo, Cu, Fe, Co, V, Cr, Ni и Mn; в случае последующего пропускания через колонку ацетилаcetона вымывается только молибден [729, 1496]. Определение последнего заканчивают фотометрически роданидным методом. Таким путем возможно определение 0,05—3% Mo с погрешностью  $\pm 0,02\%$ .

Молибден определяют в сплавах титана после их разделения на целлюлозной колонке [730]. Для элюирования применяют  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ , содержащий 5%  $\text{HNO}_3$ . Определение молибдена заканчивают в форме роданидного соединения после восстановления при помощи  $\text{SnCl}_2$ .

Mo, Mn, Ni и V дают характерно окрашенные зоны на колонке, заполненной смесью 8-оксихинолина и крахмала, если промывание производить 5%-ным раствором ацетата натрия [1266].

Ксантогенат и диэтилдитиокарбаминат применяли для хроматографического определения Mo, Cu, Ni, Co [411]. В качестве адсорбента использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , диатомовую землю, алюминат, карбонат магния, карбонат кальция, мочевино-формальдегидную смолу и другие, а в качестве растворителей изучали спирты, диоксан, бензол, толуол, ксилол, петролейный эфир, эфир, этилацетат, хлороформ, четыреххлористый углерод, сероуглерод и др.

### Выделение молибдена с использованием метода хроматографии на бумаге

Величины  $R_f$  для ионов шестивалентного молибдена и других элементов были определены для большого числа растворителей при различных условиях [47, 77, 235, 394, 471, 474, 493, 494, 763, 796, 908, 909, 943, 966, 967, 969—975, 978, 995—997, 1024, 1196, 1200—1202, 1327, 1329, 1405, 1406, 1495]. Разработаны многочисленные методы отделения молибдена от сопутствующих

щих элементов. Некоторые из них имеют практическое значение. Разделение шести- и пентавалентного молибдена методом хроматографии на бумаге см. [542].

Был изучен электрофорез на бумаге ионов молибдата и др. [764, 1507].

## ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

### Отделение шестивалентного молибдена в форме его галогенидных соединений

Изучалось распределение шестивалентного молибдена в зависимости от природы органического растворителя [128, 1127], природы и концентрации кислоты в водной фазе [128, 622, 1127], концентрации хлоридов других металлов [128], концентрации молибдена [622], а также в зависимости от температуры [1127] и других факторов.

Различные органические кислородсодержащие не смешивающиеся с водой растворители — простые и сложные эфиры, кетоны и спирты — экстрагируют шестивалентный молибден из солянокислых, а также бромистоводороднокислых растворов [1127].

Четыреххлористый углерод, хлороформ, бензол и смесь фторированных углеводородов, в противоположность кислородсодержащим органическим растворителям, экстрагируют ничтожные количества шестивалентного молибдена даже из 12 М HCl [1127].

При извлечении шестивалентного молибдена из солянокислых растворов кислородсодержащими растворителями — диэтиловым, диизопропиловым,  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтиловым,  $\beta, \beta'$ -дихлордиизопропиловым и дибутиловым эфиром — установлено, что при концентрации HCl ниже 6 М коэффициент распределения резко уменьшается с повышением величины и веса органической молекулы растворителя [1127]. Кроме того, в случае эфиров с наибольшим молекулярным весом наблюдается монотонное увеличение коэффициента распределения с увеличением концентрации HCl, а в случае диэтилового и диизопропилового эфиров имеют место максимумы экстрагируемости шестивалентного молибдена соответственно при 6,5 и 9 М HCl [1127]. По опытам Ф. Г. Жаровского [128], экстрагируемость хлоридного соединения шестивалентного молибдена сложными эфирами постепенно увеличивается с повышением концентрации соляной кислоты. При прочих равных условиях молибден полнее экстрагирует тот эфир, у которого молекулярный вес меньше. По степени увеличения экстракции хлоридного соединения молибдена при оптимальных условиях органические растворители располагаются в следующий ряд:

этилсалицилат < изоамилбензоат < изобутилбензоат <  
< изопропилбензоат < этилбензоат < изоамиловый спирт <  
< бутилформиат.

Было показано протекание полимеризации шестивалентного молибдена в растворах [622] путем изучения изменения коэффициента распределения от концентрации молибдена в пределах  $10^{-9}$ — $10^{-2}$  М между водными 2—12 М НСl, а также 2—8 М НВг, смесями НСl—HNO<sub>3</sub> и НВг—НСlO<sub>4</sub> и следующими кислородсодержащими органическими растворителями: диэтил-, β,β'-дихлорэтил- и дибутыловым эфирами, метил-, изобутил- и метиламилкетонами и 2-этилгексанолом.

Шестивалентный молибден экстрагируется кислородсодержащими органическими растворителями не только из растворов НСl, но также из растворов НВг и НJ [1127]. Экстрагируемость молибдена одним и тем же растворителем увеличивается при переходе от HF\* к НСl, затем — к НВг и, вероятно, — к KJ\*\* (в последнем случае наблюдается побочный процесс, связанный с постепенным восстановлением шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния иодистоводородной кислотой). Экстракцию шестивалентного молибдена лучше всего производить из растворов НВг.

Экстракция шестивалентного молибдена из растворов 1—11 М НСl при помощи β,β'-дихлорэтилового, β,β'-дихлордиизопропилового эфиров, диизопропилового и диизобутилового кетонов, метилбензоата, метилсалицилата и трибутилфосфата происходит более полно при понижении температуры [1127]. То же наблюдается при экстракции молибдена из растворов НВг рядом растворителей.

Экстрагируемость шестивалентного молибдена из растворов НСl и НВг не зависит от температуры при использовании 2-этилгексанола.

Шестивалентный молибден очень хорошо экстрагируется из солянокислых растворов трибутилфосфатом [853, 1127].

Изучалась экстракция шестивалентного молибдена и большого числа других элементов из солянокислых растворов при помощи бис(2-этилгексил)-ортофосфорной кислоты [919].

**Экстракция шестивалентного молибдена из солянокислых растворов диэтиловым эфиром.** Первое упоминание о экстрагируемости молибдена диэтиловым эфиром из солянокислых растворов молибдатов щелочных металлов относится к 1894 г. [1173]. Экстракция молибдена диэтиловым эфиром в 1908 г. была применена при анализе сталей [472].

Экстракция шестивалентного молибдена из солянокислых растворов диэтиловым эфиром изучалась многими исследова-

\* Экстракция шестивалентного молибдена из растворов HF очень мала [1127]. Диэтиловый эфир экстрагирует 9,9% Мо из растворов HF [924].

\*\* Диэтиловый эфир экстрагирует 6,5% Мо из 6,9 N HJ [923].

телями [8, 95, 128, 129, 273, 416, 533, 821, 1106, 1127, 1129, 1554, 1555]\*.

Свифт [1428] отмечает, что 80—90% шестивалентного молибдена экстрагируется диэтиловым эфиром из 6 М НСl, когда объемы водной и органической фаз равны. По другим данным [273, 1554], максимальная экстрагируемость не превышает 79% из 6 М НСl. Молибден экстрагируется в форме соединения, в котором на атом молибдена приходится два атома хлора [1127, 1129]. Путем изучения поглощения света в ультрафиолетовой области спектра были получены доказательства образования в солянокислых растворах таких соединений, в которых на атом шестивалентного молибдена приходится два или три атома хлора [1129]. Максимальные количества соединения с отношением  $\text{Mo}^{\text{VI}}:\text{Cl}=1:2$  образуются в 6 М НСl. При дальнейшем увеличении концентрации НСl образуются значительные количества соединения с отношением  $\text{Mo}^{\text{VI}}:\text{Cl}=1:3$ . Доказательства образования соединения, содержащего более трех атомов хлора на атом молибдена, отсутствуют.

Состав хлоридного соединения шестивалентного молибдена, извлекаемого диэтиловым эфиром, приблизительно соответствует формуле  $\text{H}[\text{MoO}_2\text{Cl}_3]$ ; при этом концентрация НСl в водной фазе изменяется в пределах 1—6 мол/л [128]. И. П. Алимарин и В. Н. Полянский [8] предполагают, что молибден экстрагируется диэтиловым эфиром в форме соединений  $\text{H}[\text{MoO}_2\text{Cl}_3]$  или  $\text{H}[\text{MoOCl}_5]$ . Высказано предположение [533], что молибден экстрагируется из растворов НСl диэтиловым эфиром в форме соединения  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{НСl}$ . При выпаривании эфирного экстракта из солянокислого раствора молибдата натрия получен [1173] кристаллический продукт, который оказался идентичным веществу, полученному [609] при выпаривании эфирного раствора соединения  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{НСl}$ ). Последнее соединение было приготовлено пропусканием безводного НСl над  $\text{MoO}_3$  при 150—200° С. При этой температуре происходит сублимация  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{НСl}$ . Молекулярный вес полученного вещества в диэтиловом эфире, установленный по повышению температуры кипения, оказался нормальным: он соответствовал мономерному соединению [1488]. Определение молекулярного веса вещества в водном растворе по понижению температуры замерзания показало, что оно диссоциирует по меньшей мере на четыре или пять ионов.

Шестивалентный молибден можно практически полностью извлечь из солянокислых растворов в виде хлоридсодержащего комплексного соединения диэтиловым эфиром [8, 95]. Необходима трехкратная экстракция. Оптимальная концентрация соля-

\* Молибденовая кислота не растворима в диэтиловом эфире, насыщенном водой; поэтому она не экстрагируется с нитратом уранила при его извлечении из руд [416].

ной кислоты — 6 М [8, 129]; выше и ниже этой концентрации извлечение молибдена уменьшается [129].

Частичная замена соляной кислоты эквивалентным количеством хлорида кальция или алюминия практически не влияет на экстрагируемость шестивалентного молибдена диэтиловым эфиром [128]. Концентрация HCl была равна 5 мол/л, концентрация хлорида — 1 мол/л. В присутствии хлорида аммония, а также фосфорной кислоты извлечение молибдена диэтиловым эфиром уменьшается. Хлориды кальция и алюминия мало влияют на экстрагируемость шестивалентного молибдена диэтиловым эфиром из солянокислых растворов [8].

Изучалось влияние фосфорной, щавелевой и фтористоводородной кислот на экстрагируемость шестивалентных молибдена и вольфрама из солянокислых растворов диэтиловым эфиром [129]\*. Распределение шестивалентного молибдена в системе HCl — диэтиловый эфир в присутствии маскирующих веществ уменьшается [129]. Образующиеся при этом комплексы молибдена по их относительной прочности можно, по-видимому, расположить в следующий ряд:

хлоридный < фосфатный < оксалатный < фторидный.

Экстрагируемость молибдена из среды 6 М HCl достаточно велика в присутствии фосфорной кислоты, несколько меньше — в присутствии щавелевой кислоты и еще меньше — в присутствии фтористоводородной кислоты [129].

Вольфрам из раствора, 6 М по HCl и 0,4 N по  $H_3PO_4$ , не увлекается диэтиловым эфиром [129]. При этих условиях экстрагируется 76% Mo. Это позволяет разработать экстракционный метод отделения молибдена от вольфрама. В отсутствие маскирующих веществ хлоридный комплекс вольфрама экстрагируется диэтиловым эфиром в значительных количествах (около 30%).

Для разделения к раствору вольфрамата и молибдата натрия ( $\sim 0,2$  мг W и  $\sim 1,9$  мг Mo) в делительной воронке прибавляют  $K_2HPO_4$  или щавелевую кислоту и соляную кислоту. Конечный объем раствора — около 12 мл, конечная концентрация относительно маскирующего вещества — 0,4 N и относительно соляной кислоты — 6,0 М. Прибавляют 36 мл диэтилового эфира и встряхивают 2 мин. После расслоения отделяют водную фазу. Экстракцию молибдена повторяют. Весь вольфрам остается в водной фазе.

Если раствор молибдата и перрената в 6 М соляной кислоте встряхивать с диэтиловым эфиром, то большая часть молибдена переходит в эфирную фазу, а большая часть рения остается в водной фазе [821]. Таким путем можно достигнуть только частичного разделения молибдена и рения.

\* Экстракционное разделение фосформолибденовой, мышьякомолибденовой, кремнемолибденовой и германомолибденовой кислот см. [913].

Бутилацетат менее пригоден для разделения молибдена и рения.

Изучалась экстракция молибдена из солянокислых растворов диэтиловым эфиром в присутствии трехвалентного железа и легирующих стали элементов [1573]\*.

Для выделения короткоживущих изотопов молибдена  $Mo^{101}$  и  $Mo^{102}$  из облученной трехокси урана производят экстракцию шестивалентного молибдена диэтиловым эфиром из 6 М НСl, затем молибден реэкстрагируют водой, осаждают гидроксид железа и выделяют молибден 8-оксихинолином [210, 1535, 1537].

**Экстракция шестивалентного молибдена из бромистоводороднокислых растворов диэтиловым эфиром.** Шестивалентный молибден и трехвалентное железо из растворов НВг экстрагируются диэтиловым эфиром сравнительно плохо [483, 1508, 1509]. Молибден экстрагируется главным образом в форме  $MoO_3 \cdot 2HBr$  [483].

**Экстракция шестивалентного молибдена из растворов иодистоводородной или фтористоводородной кислот диэтиловым эфиром.** Шестивалентный молибден экстрагируется диэтиловым эфиром из 6,9 М растворов НI на 6,5% [923], а из растворов фтористоводородной кислоты — на 9,7% [924]. Об экстрагируемости других элементов см. в оригинальных статьях.

**Экстракция шестивалентного молибдена из галогенидсодержащих растворов легкоплавкими органическими экстрагентами.** В. И. Кузнецов и И. В. Серякова [173] для экстракции шестивалентного молибдена и других элементов применяли легкоплавкие органические экстрагенты. Наиболее удобным оказался 1-нафтиламин (т. пл. 50° С), который после экстракции и охлаждения легко затвердевает.

К 1 мл раствора молибдата аммония (1 или 10 мг Мо) в пробирке прибавляют 4 капли 6 М НСl и затем 1 мл 20%-ного водного раствора  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$ ,  $NH_4I$  или  $NH_4SCN$ . К полученному раствору прибавляют 2 г 1-нафтиламина, нагревают в горячей водяной бане и встряхивают 1 мин. После экстракции охлаждают, при этом слой 1-нафтиламина быстро затвердевает. Водный слой отделяют сливанием. Молибден реэкстрагируют раствором NaOH или  $NH_4OH$ . Молибден полностью экстрагируется и из растворов, не содержащих ионов брома, иода или роданида.

**Экстракция роданидных соединений пентавалентного молибдена.**

Гофман и Лендель [821] разработали метод разделения молибдена и рения и их фотометрического определения, основан-

\* Об экстракции железа (на 99,6%) в присутствии молибдена амилацетатом см. [1531].

ный на восстановлении шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния в среде разбавленной соляной кислоты в присутствии роданида калия и диэтилового эфира\* при помощи металлической ртути. Образующееся при этом окрашенное роданидное соединение пятивалентного молибдена переходит в эфирную фазу. Перренат не восстанавливается металлической ртутью и остается в водной фазе. Количество молибдена находят сравнением интенсивности окрашивания экстракта с одинаково приготовленным стандартом. В водной фазе определяют рений фотометрически в виде роданидного соединения после добавления хлорида двухвалентного олова.

Разработанный метод позволяет определять еще 0,01 мг Мо в присутствии 10 мг Re [821]. В ряде случаев вначале необходимо произвести частичное разделение молибдена и рения экстракцией диэтиловым эфиром из солянокислого раствора.

Для разделения шестивалентного молибдена и семивалентного рения восстанавливают молибден до пятивалентного состояния в среде 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> аскорбиновой кислотой, затем прибавляют роданид и экстрагируют роданидные соединения пятивалентного молибдена эфиром [306]. При этом семивалентный рений не восстанавливается и остается в водной фазе. Ранее [305] в этом методе в качестве восстановителя шестивалентного молибдена применяли Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, однако это соединение неудобно из-за образования мути.

Молибден отделяют от мешающих элементов при его определении в количестве 2,5—7% в сложнoleгированных сталях экстракцией диэтиловым эфиром в форме роданидных соединений после восстановления хлоридом двухвалентного олова [375]. Определение молибдена заканчивают титриметрическим методом.

При определении в почвах молибден отделяют от большей части железа экстракцией диэтиловым эфиром в виде роданидных соединений после восстановления трехвалентного железа аскорбиновой кислотой [1543]. Роданидные соединения пятивалентного молибдена, полученные в отсутствие трехвалентного железа в растворе, экстрагируются незначительно в выработанных условиях.

Роданидные соединения пятивалентного молибдена (2 мкг Мо) количественно экстрагируются диэтиловым эфиром из растворов, содержащих 5 мл конц. HCl на 20 мл раствора, 20 мг Fe и один из следующих элементов (в мкг): 100 — Cu, 50 — Ag, 100 — Zn, 500 — Cd, 100 — Hg<sup>II</sup>, 50 000 — Al, 100 000 — Ti, 100 — Sn, 100 — Pb, 50 — V, 500 — As, 100 — Sb, 100 — Bi,

\* Вместо эфира можно, вероятно, также применять амидовый эфир, этилацетат или бутилацетат.

\*\* См. также стр. 217 и сл.

100 — Cr, 100 — W, 100 — U, 5000 — Mn, 5 — Re, 50 — Co, 50 — Ni.

Молибден можно отделить от титана экстракцией роданидных соединений бутилацетатом [1456]. Метод был применен при анализе титана и его сплавов.

Молибден выделяют экстракцией в форме роданидных соединений диэтиловым эфиром из продуктов облучения урана [1537].

### Экстракция шестивалентного молибдена из серноокислых растворов

Шестивалентный молибден экстрагируется очень мало диизопропилкетонном из растворов 7 М  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  [1127] и несколько лучше, но все же мало, — из растворов 7 М  $HClO_4$  [1127].

Изучалось влияние первичных, вторичных и третичных аминов на экстрагируемость молибдена и других элементов ароматическими углеводородами из растворов, содержащих ионы  $SO_4^{2-}$  [584].

При изучении экстракции молибдена и других элементов из серноокислых растворов путем использования алкиламинов с длинной цепью (амин 9D-178) и различных разбавителей была показана возможность отделения тория от молибдена в среде 1,2—1,5 М  $H_2SO_4$  [777].

### Отделение молибдена метилизобутилкетонном

Метилизобутилкетон (4-метил-2-пентанон, гексон) экстрагирует заметные количества молибдена вместе с ниобием из растворов 10 М HF, 6 М  $H_2SO_4$  и 2,2 М  $NH_4F$  [1092].

Результаты по экстракции шестивалентного молибдена из 6 М HCl при помощи метилизобутилкетона, полученные Нелидовым и Даймондом [1127], были подтверждены Вотебери и Брикером [1513]. Из раствора объемом 10 мл при концентрации 6 М HCl и 0,4 М HF экстрагируется 93—97% Мо равным объемом метилизобутилкетона за один раз при встряхивании 3—5 мин. Фтористоводородная кислота практически не влияет на экстрагируемость молибдена (она добавляется, если анализируемый раствор содержит тантал, вольфрам и т. д.). При тех же условиях диэтиловый эфир экстрагирует 83% Мо. Бис(2-хлорэтиловый) эфир и н. бутиловый эфир характеризуется меньшей экстрагирующей способностью. При встряхивании с равным объемом воды их экстракта в метилизобутилкетон переходит 98—100% Мо.

1—2 мг Ta отделяют от 0,5—1 мг Мо экстракцией метилизобутилкетонном из 6 М  $H_2SO_4$ —0,4 М HF [1514].

Полнота экстракции шестивалентного молибдена метилизобутилкетонном увеличивается при повышении концентрации HCl

в водной фазе [759]. Из растворов 6 и 8 М НСl молибден экстрагируется за один раз соответственно на 93,5 и 95%. Молибден практически не экстрагируется из растворов 2—9 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> или HClO<sub>4</sub>. Добавление HClO<sub>4</sub> к солянокислым растворам несколько повышает экстрагируемость шестивалентного молибдена, если концентрация НСl сравнительно невелика. Хлорная кислота не влияет заметно на экстрагируемость молибдена при высоких концентрациях НСl. Из растворов 6 М НСl кроме молибдена экстрагируются Fe<sup>III</sup>, Sb<sup>III, V</sup>, As<sup>III, V</sup>, Sn<sup>IV</sup>, Se<sup>IV</sup>, Te<sup>IV</sup>, Ge<sup>IV</sup>, Cr<sup>IV</sup>, V<sup>V</sup>. Не экстрагируются Fe<sup>II</sup>, Sn<sup>II</sup>, Cr<sup>III</sup>, Mn<sup>II</sup>, V<sup>IV</sup>, Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Al, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Ta, B, W, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Th.

Класен и Бастинг [567] изучали экстрагируемость большого числа элементов в форме хлоридов в среде 7 М НСl смесью метилизобутилкетона и амилацетата (1 : 1) и (2 : 1).

### Отделение молибдена ацетилацетоном

Ацетилацетон представляет селективный реагент для экстракционного выделения молибдена при анализе материалов, содержащих железо в качестве главного компонента, например различных легированных сталей [1059]. Шестивалентный молибден экстрагируют из среды 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; при этом вольфрам, медь, хром не экстрагируются. Большая часть трехвалентного железа не экстрагируется (в органическую фазу переходит около 3% Fe). Определение молибдена заканчивают фотометрическим роданидным методом после трудоемкого мокрого окисления ацетилацетоната молибденила.

### Отделение молибдена экстракцией его соединения с $\alpha$ -бензоинноксимом

Молибден в форме соединения с  $\alpha$ -бензоинноксимом количественно экстрагируется хлороформом при определенных условиях [744, 819, 874, 886, 1189].

Количественная экстракция хлороформом протекает при рН 1—7 и, возможно, при более высоких рН из растворов, содержащих ацетат [886]. Добавление небольших количеств этилендиаминтетрауксусной кислоты полностью предотвращает экстракцию. Молибден не экстрагируется в присутствии тартратов при рН 1—7, но полностью экстрагируется из среды 1—2%-ной серной кислоты в отсутствие маскирующих веществ. При увеличении концентрации одной кислоты (3—10%) экстрагируемость молибдена уменьшается. Экстракт соединения молибдена бесцветен.

Медь экстрагируется при высоких значениях рН. Заметные количества ее экстрагируются при рН 2 (ацетатный буферный

раствор). Из 1—2%-ной серной кислоты медь не экстрагируется. В последнем случае также не экстрагируются железо, ванадий, висмут; частично экстрагируется вольфрам. Если присутствуют медь и железо, то молибден следует экстрагировать из 1%-ного раствора серной кислоты\*.

При экстракции шестивалентного молибдена концентрация соляной кислоты может изменяться от 0 до 1,8 *мол/л* [874]. Экстракцию 20 *мкг* Мо и 20 *мкг* W проводят четырьмя отдельными порциями хлороформа. Молибден экстрагируется несколько легче, чем вольфрам.

Гольдштейн и сотрудники [744] экстрагировали 1—5 *мг* Мо 0,1%-ным раствором  $\alpha$ -бензоинноксима в хлороформе из раствора объемом 50 *мл* при концентрации соляной кислоты, равной 5%. Концентрация последней может изменяться в пределах 2—20%, во всех случаях получают удовлетворительные результаты. Молибден также хорошо экстрагируется из растворов 5%-ной хлорной или серной кислот. Молибден экстрагируется неполностью из растворов ортофосфорной или фтористоводородной кислот.

Если в исходном растворе содержится более 0,5 *мг* Мо, то в органической фазе наблюдается образование мути, вероятно, вследствие ограниченной растворимости соединения молибдена с  $\alpha$ -бензоинноксимом в хлороформе; однако эта муть не вызывает каких-либо затруднений при экстракции молибдена.

При экстракции шестивалентного молибдена в форме его соединения с  $\alpha$ -бензоинноксимом хлороформом помехи со стороны шестивалентного вольфрама и пятивалентного ванадия устраняют добавлением  $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$  и соли Мора [819].

К анализируемому раствору в 5%-ной соляной кислоте прибавляют 5 *мл* раствора  $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$  (1 *мл* содержит 1 *мг*  $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ) и 100 *мг* соли Мора. Выделению 1 *мг* Мо не мешают до 4 *мг* WVI и 2 *мг* VV. Промытый хлороформный экстракт разбавляют до 100 *мл* 95%-ным этанолом вместо хлороформа. При определении 1 *мг* Мо берут 2 *мл* разбавленного экстракта (определение производят кварцетином).

При добавлении к хлороформному экстракту соединения шестивалентного молибдена и  $\alpha$ -бензоинноксима этанольного раствора кварцетина образуется окрашенное в желтый цвет соединение молибдена с максимумом поглощения при 420 *нмк*. Эту реакцию используют для фотометрического определения молибдена [744, 819].

Молибден (30 *мг*) можно отделять от урана и плутония (по 100 *мг* каждого) экстракцией его соединения с  $\alpha$ -бензоинноксимом при помощи хлороформа [1189]. В полученной водной фазе

\* Об экстракционном выделении шестивалентного молибдена при анализе медных гидрометаллургических продуктов см. [1353].

определяют уран и плутоний обычными приемами. Метод был использован при анализе тройных сплавов молибдена, урана и плутония. Сплав переводят в раствор, как описано при фотометрическом определении молибдена роданидным методом.

20,0 мл (аликвотная часть полученного раствора в хлорной кислоте, содержащая остаточное количество азотной кислоты) помещают в делительную воронку. Концентрация свободной кислоты в этом растворе должна быть около 1,5 N и не должна выходить за пределы 1,0—2,0 N. Прибавляют 10 мл 2%-ного раствора  $\alpha$ -бензоинноксима в этаноле. Образовавшийся осадок извлекают три раза порциями (по 10 мл) хлороформа. Соединение молибдена с  $\alpha$ -бензоинноксимом образует молочкообразную суспензию в  $\text{CHCl}_3$ . Оставшиеся следы молибдена удаляют добавлением 10 мл 2%-ного  $\alpha$ -бензоинноксима и экстракцией тремя порциями (по 10 мл) хлороформа. Объединенные молибденовые экстракты промывают два раза порциями (по 10 мл) 1,5 N  $\text{HClO}_4$ , которые присоединяют к водному раствору. Объединенные водные растворы содержат весь уран и плутоний.

Метод выделения  $\text{Mo}^{99}$  из продуктов деления урана основан на экстракции соединения молибдена с  $\alpha$ -бензоинноксимом при помощи этилацетата с последующим его переводением в водную фазу из отделенного экстракта встряхиванием с 1 N  $\text{HCl}$  [1019]. В качестве носителя применяют нерадиоактивный молибден (вводимый в форме парамолибдата аммония). Разработанный метод позволяет избежать мало удобной операции окисления соединения молибдена с  $\alpha$ -бензоинноксимом хлорной кислотой.

$\alpha$ -Бензоинноксим и хлороформ применяли для выделения следов молибдена при анализе почв [1315] и других материалов.

### Отделение молибдена экстракцией его соединений с ксантогенатами

Экстракцию молибдена в форме соединений с различными ксантогенатами применяют для его отделения от рения [44, 723, 838, 1032].

В. И. Бибилова [44] отделяла небольшие количества молибдена от рения после добавления амил- или бутилксантогената калия взбалтыванием с хлороформом. Главную часть молибдена предварительно удаляют 8-оксихинолином.

Рений, в отличие от молибдена, не взаимодействует с этилксантогенатом [838]. При отделении молибдена от рения к анализируемому раствору прибавляют этилксантогенат, и образовавшееся фиолетово-красное соединение молибдена экстрагируют хлороформом; в водной фазе после удаления молибдена определяют рений роданидным методом. Однако метод не дает точных результатов и пригоден только для полуколичественных определений. Мешают железо и медь. Окислители, очень боль-

шие количества восстановителей, соли при высоких концентрациях увеличивают ошибку.

Этилксантогенат позволяет разделять от 0,1 мг до 2,5 мг Re и 125 мг Mo при анализе природных материалов [1032].

К анализируемому раствору при pH 9—11 прибавляют большой избыток водного раствора этилксантогената калия, затем прибавляют избыток соляной кислоты и экстрагируют соединение молибдена с ксантогенатом смесью (1 : 1) четыреххлористого углерода и бензола. Органическая фаза окрашивается в интенсивный красно-фиолетовый цвет. Водная фаза должна быть бесцветной или слабо-розовой. Весь молибден перед добавлением этилксантогената должен находиться в шестивалентном состоянии (окисление бромом). В водной фазе определяют рений фотометрическим роданидным методом.

### Отделение молибдена экстракцией его соединения с тиогликолевой кислотой и три-н.-бутиламмонием

Отделение молибдена от ванадия экстракцией в форме соединения с тиогликолевой кислотой и три-н.бутиламмонием выполняют следующим образом [1580].

Анализируемый раствор, содержащий около 100 мг Mo и 1 г V соответственно в шести- и пентавалентном состоянии, в делительной воронке с короткой трубкой доводят до pH 1,5 добавлением соляной кислоты, едкого натра или ацетата аммония; прибавляют 15 мл разбавленного раствора тиогликолевой кислоты и 8 мл раствора хлорида три-н.бутиламмония. Экстрагируют молибден 10 мл хлористого метилена и отделяют органическую фазу. При последующих двух экстракциях прибавляют по 2 мл раствора хлорида три-н.бутиламмония и по 1 мл разбавленного раствора тиогликолевой кислоты и экстрагируют по 5 мл хлористого метилена. Затем водную фазу встряхивают с двумя порциями (по 5 мл) хлористого метилена. Водная фаза в отсутствие повышенных количеств железа окрашена в чисто-голубой цвет.

Экстракты, содержащие весь молибден, объединяют и выпаривают хлористый метилен в стакане на водяной бане; при этом остается темно-коричневая, легкоподвижная жидкость.

Для окисления органического вещества применяют смесь из 6 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 1 мл конц.  $\text{HCl}$ , которую добавляют небольшими порциями к несколько охлажденному остатку от выпаривания хлористого метилена. Процесс окисления начинается внезапно, его поддерживают в умеренных границах постепенным добавлением смеси кислот. Под конец нагревают на маленьком пламени, но только до прекращения выделения окислов азота. В результате этих операций получается светлая красно-бурая жидкость. Если она оказалась более темной, то добавляют еще 2 мл конц.  $\text{HCl}$  и выпаривают. Общая продолжительность окисления составляет около часа.

По окончании окисления прибавляют до 80 мл воды; при этом получается бесцветный (иногда зеленоватый или желтоватый) раствор без какого-либо хлопьевидного осадка.

Для осаждения молибдена к раствору прибавляют 50 мл 50%-ного раствора ацетата аммония, нагревают до кипения и прибавляют по каплям 4%-ный раствор нитрата свинца в минимальном избытке. После охлаждения осадок молибдата свинца отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором нитрата аммония, затем — водой. Осадок доводят до постоянного веса при 500—600° С и взвешивают.

Ошибка определения 40 мг Мо составляет около 0,4% при отношении  $Mo : V = 1 : 10$ .

Раствор три-н.бутиламмония готовят следующим образом. Смешивают 110 мл трибутиламина при охлаждении с 5 г активированного угля и 60 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. После полного охлаждения прибавляют еще 5 г угля и 80 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты, перемешивают до охлаждения и отфильтровывают уголь. Применяют свежеперегнанный бесцветный трибутиламин. Слабое желтое окрашивание хлорида трибутиламмония при анализе не приводит к ошибкам.

### Отделение молибдена экстракцией его соединения с толуол-3,4-дитиолом

Соединения молибдена и вольфрама с толуол-3-4-дитиолом образуются и экстрагируются при различной концентрации кислоты. Это позволяет осуществить разделение обоих элементов [399, 421, 464, 766, 1334, 1522].

Разделение молибдена и вольфрама (при определении последнего в сталях) с использованием толуол-3-4-дитиола производится следующим образом [421].

Сначала получают комплексное соединение молибдена с толуол-3,4-дитиолом в среде соляной кислоты (уд. в. 1,06) при комнатной температуре (20—25° С) в присутствии сульфата гидросиламина; комплекс экстрагируют амилацетатом. При этом весь вольфрам остается в водной фазе, так как он при указанных условиях не взаимодействует с реагентом. Затем к водной фазе прибавляют толуол-3,4-дитиол, а также хлорид двухвалентного олова, нагревают. Образовавшееся комплексное соединение вольфрама экстрагируют амилацетатом, измеряют оптическую плотность экстракта. Метод применим для всех типов сталей.

В среде соляной кислоты (уд. в. <1,05) молибден образует соединение с толуол-3,4-дитиолом очень медленно, в среде соляной кислоты (уд. в. >1,08) реакция ускоряется, но при этом образуется уже некоторое количество соединения вольфрама [2]. При дальнейшем повышении концентрации соляной кислоты количество образующегося соединения вольфрама увеличивается. Весь вольфрам переходит в соединение в среде соляной кислоты уд. в. 1,16.

Аналогичный метод разделения был применен при определении 0,002—0,1% Мо и W в металлическом титане [1334]. При получении соединения молибдена с толуол-3,4-дитиолом в качестве восстановителя применяли хлорид двухвалентного олова:

Лимонная кислота при концентрации 2% предотвращает осаждение 1—50 мкг W дитиолом и не мешает определению молибдена этим реагентом [464]. Соединение молибдена с дитиолом экстрагируют бутилацетатом и измеряют оптическую плотность экстракта.

Гринберг [766] подтвердил возможность разделения 0,1 мг W и 0,01—0,05 мг Mo экстракцией в форме соединения с толуол-3,4-дитиолом. Шестивалентный молибден восстанавливают и экстрагируют в среде 4 N HCl [при помощи 20%-ного раствора SnCl<sub>2</sub> в HCl (1:1)] при 20° C. Вольфрам в этих условиях практически не экстрагируется даже при 20-минутном встряхивании. Затем повышают концентрацию HCl до 9—11 N, прибавляют раствор соли трехвалентного титана и экстрагируют образовавшееся соединение пентавалентного вольфрама с толуол-3,4-дитиолом.

### ОТГОНКА

Описан метод разделения молибдена и вольфрама, основанный на нагревании их трехокисей в токе сухого HCl. В этих условиях молибден улетучивается в форме MoO<sub>2</sub>·2HCl [609, 1173, 1358, 1488]. При критическом экспериментальном изучении этого метода было выяснено [389], что невозможно количественно разделить молибден и вольфрам, находящиеся в виде трехокисей. Молибден неполностью сублимирует при 220—270° C в токе сухого HCl вследствие образования некоторого количества малолетучего оксихлорида Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>. Вольфрам сублимирует в заметных количествах уже при 220° C и в довольно значительных — при 270° C. Вследствие этого при разделении смеси трехокисей молибдена и вольфрама (в весовом отношении 1:1) не были получены удовлетворительные результаты (продолжительность сублимации составляла 10 час.).

Метод отделения молибдена от кремния отгонкой в виде MoO<sub>3</sub>·2HCl при анализе кремнемолибдатов [409] не обеспечивает получения удовлетворительных результатов [1459].

Молибден можно количественно отогнать в виде хлорида или оксихлорида нагреванием в токе CCl<sub>4</sub>—CO<sub>2</sub> [867]. Продукты дистилляции улавливают 15%-ный HNO<sub>3</sub>, осторожно упаривают и прокаливают до MoO<sub>3</sub>. Метод пригоден для анализа чистой соли молибдена, а также для определения молибдена в минералах и ферромolibдене.

Отмечается возможность отделения рения от молибдена дистилляцией из раствора в HClO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, к которому постепенно прибавляют HCl [820]. При этом рений количественно отгоняется. При содержании 0,25 г Mo в дистиллят переходит менее 0,05 мг Mo. Технеций отделяют от молибдена отгонкой из растворов в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [501].

### ЦЕМЕНТАЦИЯ

Свинец, а также медь количественно отделяют от молибдена цементацией металлическим алюминием в щелочном растворе при кипячении. Метод был применен при анализе руд [246].

Рений отделяют от молибдена дистилляцией в токе  $\text{HCl}$  из серноокислого раствора [722].

### КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЛЕДОВ МОЛИБДЕНА

Для этой цели могут применяться некоторые из методов, описанных в предыдущих разделах (стр. 128, 136). Кроме того, разработаны специальные методы выделения молибдена в форме различных неорганических и органических соединений. Методы концентрирования широко применяются при определении следов молибдена в почвах, горных породах, водах, полупроводниковых материалах и других объектах.

#### Выделение следов молибдена соосаждением с неорганическими соединениями

Молибден с концентрацией около  $9,6 \text{ мг/л}$  выделяют в форме трисульфида совместно с сульфидами других элементов при анализе вод [1400]. При концентрировании  $5\text{--}50 \text{ мкг}$  некоторых микроэлементов ( $\text{Mo}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ) на  $1 \text{ л}$  природной воды соосаждением с сульфидом кадмия (а также сульфидами висмута или цинка) получены удовлетворительные результаты [120]. Метод пригоден для полевых условий. С целью выделения следов молибдена при анализе почв его осаждают сероводородом после добавления к раствору соли висмута [1315]. Образующийся сульфид висмута служит коллектором для сульфида молибдена.

Разработан быстрый, пригодный для работы в поле метод концентрирования микроэлементов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Nb}$  и  $\text{Be}$ ) в природных водах соосаждением с карбонатом кальция [203]. Берут  $1 \text{ л}$  исследуемой воды. Метод может быть применен для концентрирования и последующего определения микроэлементов в сточных водах и водоемах, загрязненных стоками промышленных предприятий.

При концентрации  $10 \text{ N HNO}_3$  и выше количественно соосаждаются  $\text{Mo}$ ,  $\text{Nb}$  и  $\text{Te}$  с  $\text{MnO}_2$  [727].

Изучалась возможность выделения следов шестивалентного молибдена соосаждением с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  или  $\text{MnO}_2$  при поддержании  $\text{pH}$  в определенных границах [1439]. Более удобно соосаждают молибден с  $\text{MnO}_2$  при  $\text{pH}$   $3,8$ . Микроколичества молибдена выделяют соосаждением с гидратированной  $\text{MnO}_2$  при  $\text{pH}$   $3,8$  в случае анализа природных вод [1420].

Боде [486] изучал соосаждением  $\text{Mo}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Ti}$  и других элементов при выделении элементарного селена из растворов селенистой кислоты в  $1\text{--}8 \text{ N HCl}$  с использованием  $\text{SO}_2$ .

Концентрирование молибдена ( $2\text{--}1 \text{ мг}$ ) и других элементов достигалось флотированием осадка эфиром [1571].

## Выделение следов молибдена при помощи пирролидиндитиокарбамината и др.

Следы молибдена и различных тяжелых металлов концентрируют при их определении в почвах [1404] и растительных материалах [1410] экстракцией в форме соединений с пирролидиндитиокарбаминатом. Определение молибдена заканчивают спектральным методом.

Поль [1199] выделял следы Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Mo, Ni, Sb, Sn, V и Zn соосаждением с таллием при помощи пирролидиндитиокарбамината аммония и тионалида в уксуснокислой среде (рН 4) при анализе чистого алюминия. Навеска алюминия составляла 1 г. При этом частично осаждались Cr, Mn, Pb, Ti (последний вследствие гидролиза). Определение следов в полученном концентрате заканчивали спектральным методом.

Кох [938] концентрировал следы V, Cr, Mo, U, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se и Te при их определении в алюминии и солях алюминия путем добавления к водному раствору при рН 3, затем при рН 5, 7 и 9 водного раствора пирролидиндитиокарбамината аммония и экстракции раствором дитизона в хлороформе. Определение отдельных элементов в концентрате производили спектральным методом.

Аналогично производили концентрирование следов Mo, Ga, In, Tl и других элементов при их определении в металлическом титане и соединениях титана [939].

В ходе анализа золы синтетических волокон следы Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Cu, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl, U, V и Zn экстрагируют из тартратного раствора после добавления пирролидиндитиокарбамината аммония (или диэтилдитиокарбамината натрия) при рН 3,0; 5,0; 7,0 и 9,0 раствором дитизона в хлороформе [940]. Определение элементов заканчивают спектральным методом.

Для определения следов элементов в горных породах и почвах [1198] сначала удаляют  $\text{SiO}_2$  выпариванием с  $\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или  $\text{HClO}_4$ ) и железо — комбинированной экстракцией. Полученный в конце концов водный раствор содержит следы определяемых элементов, а также остаточные количества главных компонентов ( $\text{SiO}_2$ , Fe, Al и Ti). Затем следы элементов экстрагируют в форме соединений с пирролидиндитиокарбаминатом при рН 3,5—4 хлороформом, а потом при рН 8—9 — 0,01 %-ным раствором дитизона в хлороформе (после добавления новой порции пирролидиндитиокарбамината). В полученном концентрате определяют элементы спектральным методом. Таким путем в навеске (1 г) почвы или горной породы можно определять по 1 мкг Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pd и V и 5—10 мкг Bi, Pb, Sn, Zn.

## Выделение следов молибдена метилвиолетом и танином

Молибден можно выделить из его очень разбавленных растворов (1:10<sup>9</sup>) практически количественно (на 95—100%) соосаждением осадками таната или роданида метилвиолета из растворов 0,2 М соляной кислоты [168, 172]. Сначала молибден вместе с некоторыми сопутствующими элементами выделяют с осадком, образованным танином и метилвиолетом. Осадок озоляют, переводят молибден в раствор, затем выделяют его с осадком роданида метилвиолета из 0,2 N HCl при концентрации винной кислоты, равной ~0,05 M. При втором соосаждении молибдена вольфрам выделяется только на 10—20%. Таким путем удается отделить следы молибдена от большинства сопутствующих элементов [172]. Кроме указанных количеств вольфрама, в осадке вместе с молибденом находятся небольшие количества олова, сурьмы и висмута, если они содержались в анализируемом объекте. Молибден после выделения определяли фотометрическим роданидным методом.

Выделение следов молибдена из силикатных пород, не содержащих больших количеств сурьмы, висмута и олова, выполняют следующим образом [172].

Разложение породы. 1—2 г тонкоизмельченного гранита сплавляют в муфеле или на паяльной горелке с пятикратным количеством NaHCO<sub>3</sub>. Плав выщелачивают 200—250 мл горячей воды, остаток отфильтровывают и промывают 50—100 мл 1%-ного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Раствор нейтрализуют 6 N HCl по метиловому оранжевому и прибавляют еще 10 мл 6 N HCl. При нормальном ходе анализа кремневая кислота не выпадает. Если это произойдет, то осадок отфильтровывают, озоляют и сплавляют с NaHCO<sub>3</sub>.

Соосаждение с танатом метилвиолета. К полученному раствору прибавляют 7,5 мл 2%-ного водного раствора танина, затем при перемешивании добавляют по каплям 15 мл 2%-ного водного раствора метилвиолета. После получасового стояния осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, смоченный промывным раствором (к 1 л воды прибавляют 10 мл 6 N HCl, 1 мл 2%-ного раствора танина и 5 мл 2%-ного раствора метилвиолета). Первые порции фильтрата возвращают на повторную фильтрацию. Осадок промывают 3—4 раза промывным раствором, переносят вместе с фильтром в тигель, смачивают несколькими каплями H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), обугливают под лампой для сушки и озоляют в муфеле при температуре не выше 500° С.

Соосаждение с роданидом метилвиолета. Остаток в тигле после озоления смачивают 3—5 каплями раствора NaOH, прибавляют 2—3 мл воды, нагревают на водяной бане 20—30 мин., переносят раствор в стакан, смывая тигель 250 мл воды. Прибавляют растворы: 7 г винной кислоты в 30 мл воды, 5 г NH<sub>4</sub>SCN в 10 мл воды и 10 мл 6 N HCl. Если раствор мутный, его фильтруют. Затем медленно, по каплям, при помешивании вводят 25 мл раствора метилвиолета. Через 30—40 мин. осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, смоченный промывным раствором (к 1 л воды прибавляют 10 мл 6 N HCl, 5 г NH<sub>4</sub>SCN, 5 г винной кислоты и 5 мл 2%-ного раствора метилвиолета). Осадок промывают 3—4 раза, переносят в тигель, озоляют, а молибден определяют роданидным методом.

Л. И. Павленко [237] выделяла  $10^{-5}$ — $10^{-6}\%$  Мо метилвиолетом и танином при спектральном определении в изверженных горных породах. В. И. Кузнецов, Л. Г. Логинова и Г. В. Мясоедова [171] выделяли таким путем следы молибдена из природных вод. Определение молибдена заканчивают спектральным методом. Таким путем удается определить еще 0,3 мкг Мо в 1 л воды любой минерализации.

В. И. Кузнецов и Г. В. Мясоедова [172] разработали метод отделения молибдена от больших количеств вольфрама, основанный на их различном поведении при соосаждении с роданидом метилвиолета в присутствии винной кислоты.

Для выделения молибдена требуются следующие растворы.

1. Формальдегидселеноводород. Смесь сухих порошкообразных селена (2 г), NaCl (2 г) и алюминиевой пыли (1,4 г) нагревают в закрытом тигле на газовой горелке. Полученный черно-серый плав, содержащий около 60%  $Al_2Se_3$ , помещают в маленькую колбочку, а из капельной воронки медленно прибавляют воду. Выделяющийся  $H_2Se$  пропускают в раствор, содержащий 10 мл (~40%-ного) формалина, 50 мл воды и 1—2 капли соляной кислоты. К концу процесса в колбочку с селенидом алюминия прибавляют разбавленную соляную кислоту для его полного разложения и вытесняют остатки селеноводорода водородом, образующимся при растворении избыточного металлического алюминия. Полученный реагент обычно окрашен в буроватый цвет, так как формальдегид содержит следы тяжелых металлов. Хранят в закрытом сосуде не более двух суток. Через 2—3 дня раствор мутнеет, и на стенках выделяется светло-желтый осадок.

2. Промывной раствор. К 1 л воды прибавляют 10 мл конц. HCl, 5 г роданида аммония, 5 г винной кислоты, 2 мл формальдегидселеноводорода и 5 мл 2%-ного раствора метилвиолета. Выпавший осадок отфильтровывают, фильтрат используют для промывания осадков.

3. Очистка реагентов. К 100 мл воды прибавляют 50 мл 2%-ного раствора метилвиолета, 5 мл 6 N соляной кислоты и 1 мл формальдегидселеноводорода. Хорошо перемешивают. В другом стакане в 120 мл воды растворяют 7 г винной кислоты и 5 г роданида аммония, прибавляют 5 мл соляной кислоты, 0,5 мл раствора формальдегидселеноводорода и хорошо перемешивают. Далее 2 мл первого раствора по каплям и при помешивании прибавляют ко второму раствору, а 2 мл второго раствора — к первому. После получасового стояния осадки отфильтровывают, фильтраты используют для работы.

Отделение молибдена выполняют следующим образом. К 50 мл раствора анализируемого вольфрамата, содержащего 0,5—1 г вольфрама, прибавляют фильтрат, содержащий винную кислоту и роданид аммония. При хорошем перемешивании тонкой струей приливают фильтрат, содержащий метилвиолет. После 30—40-минутного стояния выпавший осадок отфильтровывают через фильтр, смоченный промывным раствором, промывают 3—4 раза, переносят во взвешенный тигель и озоляют в муфеле при температуре не выше 500°С.

Остаток после озоления обрабатывают аммиаком и производят осаждение еще два раза. В остатке определяют молибден роданидным методом. Найденное содержание молибдена умножают на 1,1 при двукратном соосаждении и на 1,2 — при трехкратном.

Результаты приведены в табл. 4.

## Однократное сосаждение молибдена с осадком роданида метилвиолета

Объем 300 мл, 0,2 N HCl, 0,053 M винная кислота

Введено, мг		Мо : W	Сосаждение, %	
Мо	W		Мо	W
0,003	30	1 : 10 000	100	17
0,03	30	1 : 1000	97	13
0,3	30	1 : 100	97	12
3,0	30	1 : 10	96	19
30	30	1 : 1	101	13
0,01	0,01	1 : 1	97	15
0,01	0,1	1 : 10	96	13
0,01	1,0	1 : 100	100	13
0,01	10	1 : 1000	105	15
0,01	100	1 : 10 000	99	13

А. К. Бабко и П. В. Марченко [30] выделяли микроколичества молибдена из металлического циркония высокой чистоты при помощи основного красителя — метилвиолета — в присутствии роданидов. Образующийся тройной комплекс, содержащий шестивалентный молибден, роданид и метилвиолет, количественно сосаждается с роданидом метилвиолета. Осадок удобно отделять флотацией при помощи легких не смешивающихся с водой жидкостей. Определение молибдена в полученном концентрате заканчивают фотометрическим методом. Цирконий в форме фторидного комплекса не образует малорастворимого соединения при условиях выделения молибдена.

К 2 г циркония в платиновой чашке добавляют 10 мл разбавленной (1 : 4) серной кислоты и по каплям — 8 мл фтористоводородной кислоты (1 : 1). После полного растворения навески жидкость упаривают до начала выпадения солей, остаток растворяют в 10 мл воды, прибавляют две капли 0,3%-ного раствора метилвиолета (как индикатор) и небольшими порциями — разбавленный (1 : 1) аммиак до перехода окраски от желтой к сине-зеленой (pH ≈ 1). После прибавления каждой капли аммиака жидкость хорошо перемешивают до полного растворения выпавшего осадка гидроксида циркония. Полученный раствор переносят в делительную воронку, добавляют 10 мл 1 M роданида аммония и 6 мл 0,3%-ного раствора метилвиолета (в три приема, порциями по 2 мл).

Образовавшийся осадок отделяют флотацией, для чего прибавляют 5 мл толуола и встряхивают. После расслаивания водную фазу сливают, а осадок промывают 1%-ным раствором роданида аммония, растворяют в 2 мл серной кислоты (1 : 3), раствор переносят в кварцевый стаканчик, добавляют 1 мл 30%-ной перекиси водорода и выпаривают на песчаной бане до появления густых белых паров. Если при этом жидкость не обесцвечивается, то добавляют еще перекись водорода и повторяют выпаривание. Жидкости дают остыть, разбавляют водой до 10—20 мл и определяют молибден роданидным методом.

При навеске 2 г Zr можно определить 5 · 10<sup>-5</sup>% Мо.

При указанных условиях вместе с молибденом количественно осаждается висмут метилвиолетом и роданидом.

## Выделение следов молибдена и других элементов 8-оксихинолином

8-Оксихинолин, иногда в комбинации с другими реагентами, применяют для выделения следов молибдена и других элементов при их спектральном определении в различных материалах [563, 749, 750, 803, 1098, 1322].

8-Оксихинолин при pH 5,1—5,2 позволяет осуществить концентрирование около 0,001 мг Co, Ni и Mo и около 0,4 мг Cu и Zn при анализе почвенных экстрактов и растительных материалов [1322]. Функцию коллектора выполняют 8-оксихинолинаты железа и алюминия; при этом достигается 500-кратное обогащение. Отфильтрованный осадок высушивают, осторожно прокаливают при 450°C; определение названных элементов заканчивают в полученном концентрате спектральным методом. Ошибка единичного определения редко превышает 10%.

Осаждение 8-оксихинолином и танином применяли для обогащения молибдена (2,5—40 мкг/г) при анализе известняка для сельскохозяйственных целей [563].

Для обогащения следов молибдена и большого числа других элементов при их спектральном определении применяют экстракцию в форме 8-оксихинолинатов и дитизонатов хлороформом [749]. Таким же путем отделяют мешающие элементы (железо) при спектральном определении молибдена и других элементов, когда в распоряжении аналитика имеется спектрограф малой разрешающей силы [750].

Следы молибдена (2—10 мкг Mo) и других элементов выделяют из золы растительных материалов и почв осаждением при помощи 8-оксихинолина, танина и тионалида. Определение заканчивают спектральным методом [1097, 1098].

## Глава IV

# ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

### Определение в форме трехокиси

Из различных окислов молибдена [742, 917, 1020] для аналитической химии имеет значение главным образом трехокись  $\text{MoO}_3$ , которая образуется при прокаливании на воздухе металлического молибдена, низших окислов молибдена, сульфидов молибдена (стр. 156), молибдата аммония [266] и различных органических соединений молибдена. Двуокись  $\text{MoO}_2$  в настоящее время не имеет практического значения.

Трехокись молибдена в общем удовлетворяет требованиям, предъявляемым к формам взвешивания. Она представляет устойчивое кристаллическое вещество белого цвета. Иногда трехокись имеет зеленоватый или голубоватый оттенок, обусловленный присутствием небольших количеств продуктов восстановления. При нагревании до температуры красного каления  $\text{MoO}_3$  становится желтой, однако при охлаждении возвращается белая окраска. Температура плавления  $\text{MoO}_3$  по одним данным составляет  $795^\circ\text{C}$  [676, 860], по другим —  $791^\circ\text{C}$  [774].

Трехокись молибдена имеет следующую упругость паров (в мм) при  $600\text{—}1155^\circ\text{C}$  [676]:

610°	650°	700°	750°	800°	950°	1050°	1100°	1155°
0,009	0,05	0,30	1,75	23,4	105,1	288,3	476,2	760,0

Упругость паров  $\text{MoO}_3$  в присутствии  $\text{PbO}$  значительно уменьшается и достигает минимума при содержании, соответствующем образованию  $\text{PbMoO}_4$ ; еще более сильно понижает упругость паров присутствие  $\text{CaO}$ , причем из  $\text{CaMoO}_4$  при  $1200^\circ\text{C}$   $\text{MoO}_3$  заметно не улетучивается [676]. Двуокись кремния не влияет заметно на летучесть  $\text{MoO}_3$ .

При нагревании в течение 2 час. при  $300^\circ\text{C}$  вес  $\text{MoO}_3$  остается практически постоянным — он уменьшается всего на 0,034%

[1171]. При 400, 500 и 600°C потеря веса через 2 часа составляет соответственно 0,026, 0,072 и 0,435%. При 400—600°C потеря в весе такова, что становится невозможным очень точное микроопределение молибдена. При определении микроколичеств молибдена (~20 мг  $\text{MoO}_3$ ) следует нагревать  $\text{MoO}_3$  при 300°C. По другим данным [508], при температуре ниже 500°C совсем не наблюдается потери в весе  $\text{MoO}_3$ , а при температуре между 500—600°C потеря в весе составляет не более 0,1 мг за час [508]. Рекомендуется прокалывать  $\text{MoO}_3$  при температуре 500—550°C при макроопределениях [1335, 1337].

Трехокись молибдена изучали термогравиметрическим методом [635, 636].

Трехокись молибдена не действует на фарфор при 400—450°C [1470], но разрушает его при высокой температуре [610, 1099].

Трехокись молибдена представляет ангидрид молибденовой кислоты. Она способна также соединяться с кислотами, образуя сложные гетерополикислоты. Известны также многочисленные изополикислоты молибдена.

Трехокись молибдена растворима в водных растворах сильных кислот [455, 887, 1121, 1284, 1320]. Прокаленная при высоких температурах,  $\text{MoO}_3$  трудно растворяется в кислотах. Она легко растворима в растворах едких щелочей.

Трехокись молибдена взаимодействует с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; было выделено соединение  $\text{MoO}_2\text{SO}_4$  и ряд его производных [1082, 1121, 1320]. Это позволило высказать предположение о существовании ионов  $\text{MoO}_2^{2+}$  в таких соединениях, как  $\text{MoO}_2\text{SO}_4$ , а также в растворах  $\text{MoO}_3$  в кислотах [1138]. Джонс [887], однако, показал, что в таких растворах не существуют простые ионы  $\text{MoO}_4^{2+}$ . Весьма вероятно образование ионов  $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ .

Идентификация различных окислов молибдена ( $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ,  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ,  $\text{MoO}_3$ ) может быть осуществлена рентгеновским методом [1020].

Определение молибдена в различных объектах заканчивают взвешиванием  $\text{MoO}_3$  [495, 845, 1140, 1181, 1469]. Многие методы также упомянуты в других разделах монографии (стр. 63, 79, 115, 122, 124, 125, 127, 165, 166).

**Образование  $\text{MoO}_3$  при прокаливании  $\text{MoS}_3$**  Осадки сульфида молибдена, полученные разными методами, обычно не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к весовым формам. Их промывание сероуглеродом, а также диэтиловым эфиром не приводит к получению удовлетворительных результатов. Поэтому осадки переводят в  $\text{MoO}_3$ , которую и взвешивают. Иногда  $\text{MoS}_3$  восстанавливают до  $\text{MoS}_2$ ; однако этот метод в настоящее время не применяют на практике.

При количественном переведении  $\text{MoS}_3$  в  $\text{MoO}_3$  применяли различные окислители: окись ртути [1467], окись свинца и

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  [1326],  $\text{HNO}_3$  [465, 836]. Но в их применении нет какой-либо необходимости, если сульфид молибдена прокалить при  $600^\circ\text{C}$  [508].

Сульфид молибдена ( $\sim 0,1$  г) количественно переходит в  $\text{MoO}_3$  в случае прокалывания в течение часа при температуре около  $600^\circ\text{C}$  [508]. Вольф [1548] отмечает, что при переведении осажденного  $\text{MoS}_3$  в  $\text{MoO}_3$  следует нагревать до температуры не выше  $450^\circ\text{C}$ , чтобы избежать потерь  $\text{MoO}_3$ .

Рекомендуется [465] прокаленный остаток растворять и несколько раз выпаривать с  $\text{HNO}_3$ .

Осадок трисульфида молибдена вместе с бумажным фильтром высушивают в тигле и затем очень осторожно обугливают на маленьком пламени горелки Буизена; после этого тигель помещают в электрическую печь, предварительно нагретую так, чтобы температура дна тигля была около  $500^\circ\text{C}$  [1412]. Переход трисульфида в трехокись молибдена заканчивается через 15 мин. Получаемые результаты занижены примерно на 0,5 мг, если из фильтрата не производили выделения следов молибдена.

Траутман [1461] переводил осажденный сульфид молибдена в трехокись нагреванием на маленьком пламени при анализе молибденового блеска.

При прокалывании в течение 10 час. при  $500\text{--}550^\circ\text{C}$  сульфида молибдена, осажденного тритиокарбонатом натрия, не получается чистой трехокиси  $\text{MoO}_3$  [721]. Последняя всегда окрашена в серый цвет и содержит серу. Для молибдена получают повышенные на 1,5% результаты. Обработка нитратом аммония не улучшает результаты. При  $600^\circ\text{C}$  получают трехокись  $\text{MoO}_3$ , не содержащую серы, однако при такой температуре уже наблюдаются заметные потери  $\text{MoO}_3$  вследствие улетучивания. Хотя в литературе [877, 1441, 1552, 1553] рекомендуют определять молибден осаждением в форме сульфида и прокалыванием последнего до  $\text{MoO}_3$ , однако этот метод в настоящее время следует применять только в том случае, когда почему-либо невозможно использовать более совершенные методы. Не рекомендуется [612] определять молибден взвешиванием в форме  $\text{MoO}_3$  при контроле металлургического производства вследствие длительности метода.

**Образование  $\text{MoO}_3$  при прокалывании органических соединений молибдена.** Шестивалентный молибден часто выделяют осаждением  $\alpha$ -бензоиноксимом, а также продуктом конденсации ванилина и бензидина,  $\beta$ -нафтохинолином и другими органическими реагентами. Полученные осадки обычно не имеют постоянного состава; поэтому определение молибдена заканчивают осторожным прокалыванием до  $\text{MoO}_3$  и взвешиванием последней. Методы выделения молибдена  $\alpha$ -бензоиноксимом подробно рассмотрены на стр. 122.

Продукт конденсации ванилина и бензидина в виде уксусно-кислого раствора выделяет из растворов молибдатов щелочных металлов на холоду объемистый, очень тонкий красно-бурый осадок непостоянного состава [834]. Получаемый из нагретого раствора осадок отфильтровывается лучше. Осадок абсорбирует соли щелочных металлов\*.

Для количественного осаждения молибдена раствор 0,008—0,40 г молибдата щелочного металла нагревают до кипения в 20—80 мл воды, прибавляют 5—30 мл раствора реагента (3%-ный раствор ванилиденбензидина в 50%-ной уксусной кислоте) и кипятят 30 сек., затем через 3—5 час. осадок собирают на бумажном фильтре («синяя лента») и промывают 30—100 мл раствора, полученного разбавлением 20 мл раствора реагента водой до 500 мл. Фильтр с осадком осторожно озоляют в фарфоровом тигле над маленьким пламенем, затем прокаливают в электрической печи при 400° С, полученную  $\text{MoO}_3$  взвешивают. Метод дает точные результаты. Вольфраматы осаждаются реагентом.

Выделение молибдена  $\beta$ -нафтохинолином разработано применительно к анализу сталей, ферромolibдена [101, 363]. Навеску стали растворяют в разбавленной серной кислоте, а навеску ферромolibдена — в смеси соляной и азотной кислот, производят окисление азотной кислотой, раствор выпаривают до паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По растворении сухого остатка отфильтровывают кремневую и вольфрамовую кислоты. Отделяют железо избытком щелочи. Из аликвотной части фильтра осаждают шестивалентный молибден  $\beta$ -нафтохинолином из слабосернокислого раствора (по лакмусу). Отфильтрованный и промытый осадок осторожно озоляют в муфеле при 400—450°С до  $\text{MoO}_3$ . Метод дает удовлетворительные результаты.

Определение молибдена в его мылах производят осторожным прокаливанием навески и взвешиванием  $\text{MoO}_3$  [1352].

Ионы молибдата осаждают 4-амино-4-хлордифенилом при рН 1,8—2,8; полученный осадок прокаливают до  $\text{MoO}_3$  [1340].

### Определение молибдена в форме $\text{MoS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{MoS}_2$ , $\text{MoO}_2$ и металла

Индийские ученые [1432—1434] нашли условия количественного выделения и взвешивания молибдена в форме  $\text{MoS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ \*\*.

Количество молибдена находят умножением веса высушенного при специальных условиях осадка на фактор 0,4211.

\* Термогравиметрическое изучение образующегося осадка см. [639, 637, 642].

\*\* О гравиметрическом определении молибдена в сталях осаждением сероводородом и взвешиванием в форме  $\text{MoS}_3$  см. [1282]. Вольфрам удерживают в растворе добавлением винной кислоты.

К 25 мл раствора молибдата аммония прибавляют избыток (5—20 мл) 15 N раствора сульфида аммония или 2 N раствора сульфида натрия. На каждые 50 мг Мо требуется около 15 мл раствора сульфида. К полученному раствору тиосоли прибавляют избыток разбавленной соляной кислоты (6 N, или 2 N) до полного исчезновения окраски от тиосоли и выделения осадка сульфида молибдена. Раствор с осадком нагревают до кипения, дают осадку осесть, затем отфильтровывают его через взвешенный фильтр Гуча или стеклянный фильтр 4, промывают последовательно водой, этанолом и диэтиловым эфиром, просасывают воздух 15 мин., высушивают в вакуумэксикаторе 30 мин. и взвешивают.

При определении 0,00859 и 0,04994 г Мо было найдено соответственно 0,00859; 0,00863; 0,00859 и 0,05003; 0,05000; 0,05011 г Мо.

Полученный осадок сульфида молибдена нельзя высушивать нагреванием, так как при этом наблюдается непрерывное изменение веса.

О термоллизе осадка  $\text{MoS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  см. [1436].

Разработан прямой термогравиметрический метод определения молибдена после его выделения в форме  $\text{MoS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [1436]. При нагревании последний переходит в  $\text{MoO}_3$ .

Трисульфид молибдена  $\text{MoS}_3$  переводят в  $\text{MoS}_2$  нагреванием выделенного сероводородом из кислых растворов осадка в струе водорода [586, 629, 1004, 1274]. Образующийся при этом устойчивый дисульфид  $\text{MoS}_2$  взвешивают. Этот метод переведения  $\text{MoS}_3$  в  $\text{MoS}_2$ , хотя и дает удовлетворительные результаты при очень тщательном выполнении, однако отнимает много времени [1524]. Высушивание осадочного  $\text{MoS}_3$  до постоянного веса требует около 2 час.; осадок сульфида всегда загрязнен серой. Восстановление отнимает много времени, так как в случае нагревания в струе водорода при слишком низкой температуре постоянный вес достигается очень медленно, а при более сильном нагревании легко наступает дальнейшее восстановление.

Метод был использован при определении молибдена в молибденовом блеске и молибденовых рудах [586, 832, 1416].

Определение молибдена в формуле двуокиси  $\text{MoO}_2$  производится восстановлением соединения шестивалентного молибдена нагреванием в токе водорода. Полученную двуокись  $\text{MoO}_2$  взвешивают. Этот метод применим только в тех, очень редких на практике случаях, когда молибден находится в форме соединений с летучими компонентами. Рамельсберг [1221] считает метод восстановления до  $\text{MoO}_2$  трудно выполнимым вследствие невозможности контролировать полноту протекания реакции. Он предложил производить восстановление водородом до металлического молибдена в платиновой трубке. Пфортген [1187] показал, что сравнительно быстро можно осуществить восстановление до металла также в фарфоровом тигле в струе водорода при нагревании в пламени паяльной горелки. Этот метод был успешно

применен Ведехорстом [1524] для анализа диселенида молибдена  $\text{MoSe}_2$ , причем были получены точные результаты. Однако указанный метод практического значения не имеет.

### Определение молибдена в форме $\text{PbMoO}_4$

Предложенный в 1871 г. метод определения молибденовой кислоты в виде свинцовой соли [560] был впоследствии предметом многочисленных исследований [492, 505, 506, 644, 846, 1001, 1520]. Метод широко применяют на практике, он дает точные результаты, легко выполним, однако отнимает много времени. При осаждении ионов молибдена добавлением раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  при определенных условиях получают более чистый зернистый, легче отфильтровываемый и промываемый осадок, чем при осаждении раствором  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  [1520].

Для определения молибдена [1520] молибдат щелочного металла, содержащий около 0,4 г  $\text{MoO}_3$ , растворяют в 180 мл воды в стакане емкостью 350 мл. Анализируемую трехокись молибдена растворяют в аммиаке, к раствору прибавляют  $\text{HNO}_3$  до нейтральной или слабокислой реакции. К раствору молибдата аммония кислоту не добавляют. К раствору молибдата других щелочных металлов прибавляют 8 капель конц.  $\text{HNO}_3$  на каждые 0,4 г  $\text{MoO}_3$ . Раствор нагревают до кипения и поддерживают его в кипящем состоянии в процессе добавления осадителя. Затем прибавляют из бюретки по каплям при непрерывном перемешивании 4%-ный раствор  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  [1520]. После добавления небольшого избытка осадителя молочнообразный раствор просветляется. Как только раствор просветлел, его кипятят 2—3 мин. при непрерывном перемешивании, затем осадку дают осесть на дно. К почти прозрачной жидкости над осадком прибавляют еще каплю раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  для контроля полноты осаждения. Для сокращения продолжительности промывания осадка нужно избегать добавления значительного избытка осадителя.

После осаждения прибавляют разбавленный аммиак по каплям из бюретки до нейтральной или слабощелочной реакции по лакмусу, затем прибавляют несколько капель  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до слабокислой реакции. Таким путем устраняют небольшую ошибку от растворимости осадка молибдата свинца в разбавленной азотной кислоте, добавляемой до осаждения с целью получения зернистого компактного осадка.

Раствор с осадком оставляют стоять на несколько минут, затем жидкость декантируют через беззольный фильтр; осадок промывают декантацией 3—4 раза горячим 2—3%-ным раствором нитрата аммония, порциями раствора по 75 мл. Затем осадок промывают на воронке. Полноту промывания контролируют пропусканием  $\text{H}_2\text{S}$  в фильтр. Воронку с фильтром высушивают при  $100^\circ\text{C}$ . Осадок по возможности полно удаляют с фильтра, последний озоляют в фарфоровом тигле, после чего присоединяют основную часть осадка, прокаливают  $\text{PbMoO}_4$ . Метод дает точные результаты.

При гравиметрическом определении молибдена в форме  $\text{PbMoO}_4$  концентрация молибдена не должна превышать 0,2 г на 300 мл раствора, осаждение следует производить в присутствии 25—30 мл концентрированного раствора ацетата натрия и 10 мл уксусной кислоты [1001]. Необходимо избегать добавления избытка ацетата свинца. В присутствии фосфата прибавляют 35 г хлорида аммония.

Изучалась возможность гравиметрического определения молибдена в форме  $PbMoO_4$  в анализируемых материалах, содержащих большие количества Pb, Ca, Ba, Si, As, Sb, P, Cr, Al, Fe, V, W и  $SO_4^{2-}$  [492, 505, 506]. Определению молибдатов путем осаждения из слабоуксуснокислых растворов в присутствии ацетата аммония и взвешивания в форме  $PbMoO_4$  не мешают Mn, Cu, Co, Ni, Zn, Mg,  $Hg^{II}$ , Cd, Al [505, 506, 846]. В случае необходимости осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте и повторно осаждают иона молибдата. В присутствии урана переосаждение необходимо производить всегда.

И. Б. Мизецкая [201] определяла сумму молибдена и вольфрама выделением и взвешиванием  $PbMoO_4$  и  $PbWO_4$  из фильтра после отделения фосфорной кислоты в виде  $MgNH_4PO_4$ .

Различные варианты осаждения и взвешивания  $PbMoO_4$  часто применяют при определении молибдена в природных и технических объектах: рудах [14, 190, 491, 492, 1252, 1253], растениях и почвах [1391], сталях [10, 80, 215, 579, 612, 745, 770, 846, 857, 858, 929, 1441], ферромolibдене [321], сплавах молибдена с никелем [846], порошкообразном никеле [846], карбидах, силицидах и боридах молибдена [12].

С. М. Анисимов, И. А. Каковский и В. С. Чайковская [14] подтвердили высокую точность гравиметрического определения молибдена в форме  $PbMoO_4$  в природном молибдените (ошибка 0,2 мг). Метод не позволяет определять небольшие количества молибдена в хвостах от флотации. Недостатком метода они считают необходимость тщательного выполнения всех операций, предусмотренных прописью, и его большую продолжительность.

### Определение молибдена в форме $BaMoO_4$ и $SrMoO_4$

Смит и Бредбэри [1357] определяли ион молибденовой кислоты осаждением и взвешиванием в форме молибдата бария. Полученные ими результаты были большей частью заниженными.

При осаждении и взвешивании молибденовой кислоты в форме молибдата бария \* Вендехорст [1524] всегда получал слишком низкие и неудовлетворительные результаты, которые объясняются относительно высокой растворимостью осадка. При осаждении молибдата бария из раствора, содержащего этанол, получают повышенные результаты.

При гравиметрическом определении ионов молибдата  $BaMoO_4$  следует осаждать из горячего, почти нейтрального раствора (рН 6,1—9,0) избытком в 10—30% раствора хлорида бария [1336]. Ионы карбоната и хлорида практически не соосаждаются. Осадок молибдата бария прокаливают при 300—900°C. В указанных условиях для молибдена получают удовлетворительные резуль-

\* Методу см. [1357].

таты. [1336]. Позже было установлено [1339], что при найденных оптимальных условиях осаждения молибдата бария удается определять более 5 мг  $\text{MoO}_3$  в 200 мл раствора. Минимальная концентрация молибдена в анализируемом растворе составляет  $5 \cdot 10^{-4}$  мол/л. При меньшей концентрации ионы молибдата количественно не осаждаются. Определению ионов молибдата мешают элементы, образующие малорастворимые гидроксиды при рН 6,1 и выше. Мешают даже небольшие количества цинка. Определение молибдена возможно при концентрации магния в анализируемом растворе менее 0,01 мол/л.

О гравиметрическом определении молибдена в форме  $\text{BaMoO}_4$  см. также [779].

Отмечается [1357, 1524] невозможность гравиметрического определения молибдена в форме молибдата стронция. Однако при следующих условиях удается определять молибден с погрешностью около 0,5% [547].

К анализируемому раствору молибдата прибавляют кислоту или щелочь до точки перехода фенолфталеина, затем к раствору объемом 40 мл прибавляют около 0,5 мл 1 N  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 10 мл 2%-ного раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Прибавляют при температуре кипения 10%-ный раствор  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Отфильтрованный осадок  $\text{SrMoO}_4$  промывают 25%-ным этанолом, прокалывают и взвешивают.

### Определение молибдена в форме $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$

Молибден можно легко и с высокой точностью определять в молибдатах щелочных металлов осаждением и взвешиванием в форме  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  [1056]. Метод был успешно применен для определения молибдена в его сплавах с алюминием [697].

Молибдат определяют путем его осаждения раствором  $\text{AgNO}_3$ , содержащим радиоактивный изотоп  $\text{Ag}^{110}_{47}$ , и измерения активности полученного осадка [762]. Количество молибдена находят по заранее построенной калибровочной прямой (на оси абсцисс откладывают количество молибдена в миллиграммах, на оси ординат — число импульсов в 1 мин.). Осаждение  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  при построении калибровочной прямой и определении молибдена производят в идентичных условиях. Активность осадков измеряют при одинаковых геометрических условиях. Для 1,6—16 мг Мо получены удовлетворительные результаты.

### Определение молибдена в форме $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MoS}_4]$

На осаждении и взвешивании молибдена в форме  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MoS}_4]$  основаны макрогравиметрический [1376] и микрогравиметрический [1381] методы его определения. При определении 0,0052—0,0777 г Мо погрешность не превышала  $\pm 0,1$  мг Мо [1376], а при определении 0,215—2,365 мг Мо мак-

симальная погрешность была от  $-0,0031$  до  $+0,0020$  мг Мо [1381]. Молибден можно определять в форме указанного соединения в присутствии большого числа посторонних элементов [1376, 1381].

Продолжительность макрогравиметрического определения менее 30 мин. [1376].

Ионы щелочных металлов и аммония не мешают определению молибдена. Ионы щелочноземельных металлов, Mg, Zn, Ni, Co, Mn,  $\text{VO}_3^-$  и Al маскируют добавлением комплексона III. Ион алюминия можно также маскировать тартратом аммония. В присутствии ионов Fe и Cu к раствору прибавляют небольшой избыток цианида калия. Ионы Mn, Co и Zn можно блокировать также в форме их цианидных соединений. Вольфраматы маскируют добавлением тартрата аммония.

Если присутствует свинец, то он осаждается в форме сульфида PbS, который отфильтровывают до осаждения молибдена. Мешают Be, Cd, Hg, Sn, Ti, Sb, Bi и U.

Метод был успешно применен для определения молибдена в молибденитах и молибденитовых концентратах [731].

### Определение молибдена в форме $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$

Шестивалентный молибден количественно осаждается 8-оксихинолином, если к раствору прибавить 10 мл 1 N ацетата аммония, нагреть до кипения, затем прибавить несколько миллилитров 5%-ного раствора 8-оксихинолина в 4 N  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , снова нагреть 2—3 мин. до кипения и тотчас отфильтровать осадок через стеклянный фильтр-тигель [424]. Осадок следует промыть горячей водой до исчезновения избытка 8-оксихинолина, высушить при  $130\text{--}140^\circ\text{C}$  и взвесить  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ . Умножение найденного веса  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  на 0,2307 или 0,346 дает количество соответственно Мо или  $\text{MoO}_3$ .

Нирикер и Тредвел [1143] осаждали шестивалентный молибден 8-оксихинолином при следующих условиях. Раствор молибдата аммония (24—96 мг Мо) разбавляют до 100—200 мл, прибавляют 2 N NaOH по каплям до pH 7,3 (по фенолрот), раствор нагревают до кипения, прибавляют 4%-ный раствор 8-оксихинолина в 50%-ном этаноле в избытке 50—100%. При этом осаждается  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ . Вольфрам и ванадий остаются в растворе. Последние осаждаются при понижении pH до 5,0—5,5 добавлением по каплям 2 N  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Раствор с осадком кипятят 5—10 мин., затем осадок быстро отфильтровывают через тигель, смывая его горячим фильтратом, и промывают 3—4 раза небольшим количеством горячей воды (5—10 мл), высушивают при  $120\text{--}140^\circ\text{C}$  до постоянного веса и взвешивают.

Метод дает удовлетворительные результаты. Присутствие небольших количеств иона аммония, соответствующих 1—5 мл концентрированного аммиака, не влияет на результаты определения молибдена. Содержание в растворе, из которого осаждают молибден, вольфрам, ванадий и железо при помощи 8-оксихинолина (pH 5,3), 0,01 молл ортофосфорной кислоты, не сказывается на результатах определения названных элементов.

В присутствии комплексона III в среде ацетатного буферного раствора (уксусная кислота и ацетат аммония) 8-оксихинолин осаждает только шестивалентные молибден и вольфрам, пятивалентный ванадий [1213, 1215]. Не осаждаются Pb, Bi, Hg<sup>II</sup>, Cd, Cu, Fe, Al, Cr, Co, Zn, Mn, Ni и другие элементы. При определении молибдена в присутствии названных элементов получают точные результаты. Титан и бериллий сначала отделяют от молибдена осаждением аммиаком в присутствии комплексона III.

К нейтрализованному анализируемому раствору, содержащему 6—10-кратные количества по весу комплексона III, считая на присутствующие металлы, прибавляют 3—5 мл ацетатного буферного раствора (приготовленного смешиванием 3 ч. 50%-ного раствора ацетата аммония и 4 ч. 50%-ного раствора уксусной кислоты), разбавляют до 80 мл, нагревают до кипения и осаждают шестивалентный молибден при непрерывном перемешивании добавлением 3%-ного раствора 8-оксихинолина (в разбавленной уксусной кислоте и ацетате аммония) до появления едва заметного желтого окрашивания раствора над осадком. Затем нагревают еще 2—3 мин., осадок отфильтровывают через стеклянный тигель 3 или 4 и тщательно промывают горячей водой до получения бесцветного фильтрата. Высушивают час при 130—140° С и взвешивают  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ .

При определении молибдена в молибдате свинца (вульфенит) поступают следующим образом [1213]. Навеску вещества растворяют в минимальном количестве соляной кислоты при добавлении азотной кислоты, раствор разбавляют до 80 мл, прибавляют необходимое количество комплексона III. Раствор нейтрализуют по метиловому оранжевому, прибавляют 3—4 мл ацетатного буферного раствора, а далее поступают, как указано выше.

3—4 г ферромолибдена растворяют в концентрированной азотной кислоте при добавлении небольших количеств соляной кислоты. Нерастворимый осадок отфильтровывают, хорошо промывают горячей водой, фильтрат и промывные воды разбавляют в мерной колбе емкостью 500 мл. Отбирают пипеткой 5—20 мл этого раствора, разбавляют до 80 мл. После добавления комплексона III нейтрализуют по метиловому оранжевому и далее поступают, как указано выше. Метод дает точные результаты.

При определении молибдена в присутствии пятивалентного ванадия последний восстанавливают до четырехвалентного состояния при помощи комплексона II или сульфита натрия в кислой среде [1028]. Четырехвалентный ванадий образует с комплексоном устойчивое соединение и не осаждается 8-оксихинолином при условиях осаждения шестивалентного молибдена. Удовлетворительные результаты получают при двадцатикратном количестве ванадия.

Анализируемый раствор, содержащий Mo, V и другие катионы, подкисляют до pH 1—2 и прибавляют твердый комплексон II. Образовавшийся ион  $\text{VO}_2^{2+}$  дает с избытком комплексона II устойчивое соединение. При больших количествах ванадий восстанавливают прибавлением кристаллического сульфита натрия к раствору с pH < 1. Раствор кипятят около 10 мин., разбавляют до 100 мл, доводят pH до 3—5 при помощи аммиака, прибавляют 5 мл ацетатного буферного раствора (50 г  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , 60 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 100 мл воды), нагревают и осаждают молибден 3%-ным раствором 8-оксихинолина в разбавленной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Для перевода в  $\text{MoO}_3$  8-оксихинолилат молибдена нагрывают со щавелевой кислотой [852, 1143] или обрабатывают газообразным аммиаком при нагревании [1143].

Возможно последовательное определение молибдена и вольфрама 8-оксихинолином [1143].

Молибден определяют в сталях осаждением и взвешиванием в форме  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  [213, 214, 856]. Молибден сначала отделяют от железа, хрома, никеля и других элементов осаждением их избытком щелочи или другим методом.

А. В. Виноградов и Т. И. Евсева [84] успешно определяли молибден в его концентратах осаждением в форме  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  из 0,1 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии комплексона III (без отделения железа и других элементов). Если присутствует вольфрам, то его маскируют добавлением щавелевой кислоты. Определение молибдена заканчивают взвешиванием промытого и высушенного при 120—140° С осадка. Метод дает точные результаты. Он был применен для определения молибдена в сплавах на основе ниобия и циркония [85].

Полуколичественное определение 0,06—0,5 *мкг* Мо в 50 *мкл* раствора возможно по объему осадка  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ , полученного при определенных условиях [869].

#### Определение молибдена в форме соединений с $\alpha$ -бензоинноксимом и *N*-бензоилфенилгидроксиламином

При определенных условиях  $\alpha$ -бензоинноксим осаждает молибден в форме  $\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$ . Количественное осаждение шестивалентного молибдена (менее 100 *мг*) производят добавлением раствора  $\alpha$ -бензоинноксима в ацетоне [819]. Концентрация ацетона в конечном растворе может достигать 20%. Присутствие ацетона исключает влияние избытка реагента на результаты определения молибдена. Не мешают  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и  $\text{V}^{\text{IV}}$ . Мешают Nb, Si, Ta, Pd,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Помехи, вызываемые  $\text{V}^{\text{V}}$  и  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , устраняют восстановлением при помощи  $\text{SO}_2$  или соли Мора.

Молибден определяют следующим образом [819]. К 25 *мл* 5%-ного сернистого раствора, содержащего 8—20 *мг*  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , прибавляют избыток раствора соли Мора для восстановления шестивалентного хрома и пентавалентного ванадия, затем по каплям при перемешивании — 10 *мл* 0,05 *M* раствора  $\alpha$ -бензоинноксима в смеси (1 : 1) ацетона и воды. Через 10 мин. декантируют во взвешенный стеклянный фильтрующий тигель, осадок промывают декантацией 5 *мл* 1%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и переносят на фильтр при помощи воды. Следят за тем, чтобы осадок в тигле всегда был покрыт жидкостью. Промывают стенки тигля и осадок двумя порциями (по 5 *мл*) смеси (1 : 1) ацетона и воды. Высушивают при 105° С до постоянного веса и взвешивают  $\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$ .

Метод был успешно применен для определения 0,16—1% Мо в сталях, не содержащих вольфрама [819]. Перед осаждением

молибдена к раствору прибавляли ацетон до концентрации 15—20%.

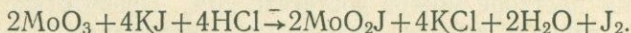
На основании результатов изучения осаждения шестивалентного молибдена *N*-бензоилфенилгидроксиламином разработан следующий гравиметрический метод [1349].

К раствору молибдата аммония объемом около 300 мл, содержащему 0,03—0,08 г Мо, прибавляют 10 *N* HCl до концентрации 0,01—2,5 *N*, нагревают до 60° С, прибавляют этанольный раствор *N*-бензоилфенилгидроксиламина (0,25—0,44 г в 10—15 мл этанола). Избыток реагента должен составлять 0,03%. Раствор с осадком нагревают 30 мин. при 60° С на водяной бане, осадок MoO<sub>2</sub>(C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> отфильтровывают через стеклянный фильтр 3, промывают сначала теплой (60° С) 0,02 *N* HCl, а затем 10 мл дистиллированной воды. Высушивают 1 час при 110—115° С и взвешивают. Фактор пересчета на молибден составляет 0,1737. Полученный осадок можно также прокалить при 500—525° С и взвешивать MoO<sub>3</sub>.

Молибден может быть определен в присутствии шестивалентного хрома (0,004—0,009 г). В этом случае осадок необходимо прокалить до MoO<sub>3</sub>. Шестивалентный вольфрам осаждается реагентом из кислых растворов и мешает определению молибдена. Двухвалентный кобальт (0,1 г), никель (0,15 г) и медь (0,12 г) не мешают; полученный в этом случае осадок промывают сначала 0,2 *N* HCl, затем 0,02 *N* HCl. В присутствии трехвалентного железа (0,8 г) и пятивалентного ванадия (0,008 г) прибавляют 1—2 г комплексона III.

### Другие гравиметрические методы определения молибдена

Шестивалентный молибден окисляет ионы J<sup>-</sup> до J<sub>2</sub> в кислом растворе в присутствии металлического серебра:



К раствору молибдата прибавляют избыток KJ и HCl и встряхивают с электролитически полученным серебром в атмосфере H<sub>2</sub>. Выделившийся при этом J<sub>2</sub> связывается серебром. Увеличение веса серебра пересчитывают на количество молибдена [1180].

## Глава V

### ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Большинство наиболее важных титриметрических методов определения молибдена основано на окислительно-восстановительных реакциях. Шестивалентный молибден восстанавливают до трехвалентного или пятивалентного состояния, а затем титруют его раствором какого-либо окислителя потенциметрически или визуально. Трехвалентный молибден окисляется на воздухе, особенно при низкой концентрации кислоты; поэтому во многих случаях необходимо предохранять растворы от соприкосновения с воздухом или же прибегать к специальным приемам работы. Многие такие методы мало надежны и сложны. Более удобны титриметрические методы, основанные на восстановлении молибдена до пятивалентного состояния, например висмутом, с последующим титрованием раствором окислителя.

Практическое значение имеют некоторые титриметрические методы, основанные на осаждении ионов молибденовой кислоты растворами солей свинца и некоторых других металлов.

#### Определение молибдена в форме $PbMoO_4$

На практике применяют различные варианты титриметрических методов определения молибдена, основанные на осаждении молибдата свинца. Для установления конечной точки используют внешние и внутренние химические индикаторы на ионы молибдата или свинца, адсорбционные индикаторы, потенциметрические, амперометрические, кондуктометрические и фототурбидиметрические методы.

**Индикаторные методы установления конечной точки титрования.** Многие авторы [492, 505, 553, 628, 765, 1317] изучали применение танина для установления конечной точки. В настоящее время танин редко используют на практике для этой цели.

Для установления конечной точки при титровании молибдата раствором нитрата или ацетата свинца рекомендуется приме-



Титрованию мешают Fe, Ni, Cu, Co и другие элементы, реагирующие с индикаторами, а также ионы хромата, вольфрамата, ванадата, осаждаемые ионом свинца. Кроме того, ванадат дает с обоими индикаторами интенсивное фиолетовое окрашивание. Мешают анионы ацетата, тартрата, цитрата.

При определении молибдена в молибденовых концентратах поступают следующим образом [989]. Навеску (2,5 г) сплавляют с перекисью натрия в железном тигле, плав обрабатывают холодной водой. Для полного окисления прибавляют еще 1 г перекиси натрия и нагревают до кипения. Охлажденный раствор разбавляют в мерной колбе точно до 1 л. После фильтрования через сухой бумажный фильтр («синяя лента») берут для титрования 10 мл фильтрата, разбавляют водой до ~250 мл, прибавляют разбавленную азотную кислоту до pH 2—3. Затем кипятят несколько минут для удаления  $\text{CO}_2$ , прибавляют 1 г уротропина, чтобы установить необходимое значение рН, прибавляют 8—10 капель 0,1%-ного водного раствора пиридил-(2-азо-4)-резорцина и титруют нагретый до кипения раствор при энергичном перемешивании добавлением по каплям 0,1M раствора нитрата свинца до перехода желтой окраски в устойчивую красную. Погрешность составляет  $\pm 0,01$  мл 0,1 M раствора нитрата свинца.

При определении молибдена в концентрате этим методом было найдено 60,3 и 60,6% Mo, а гравиметрическим (осаждение в виде сульфида и прокаливание до  $\text{MoO}_3$ ) — 60,4 и 60,4% Mo.

Титриметрическое определение продолжается 30 мин. (не считая времени разложения), гравиметрическое — 5—6 час.

Если анализируемый материал содержит вольфрам, то он титруется вместе с молибденом.

Дешмукх [617] предложил дифенилкарбазон как внутренний индикатор при определении молибдата путем титрования им стандартизованного раствора нитрата свинца. В конечной точке титрования появляется отчетливое розовое окрашивание.

Водно-этанольный раствор молибдата титруют раствором нитрата свинца в присутствии дифенилкарбазида до изменения окраски [617, 658]. Около 10 мкг Mo определяют на хроматограммах на бумаге (после отделения от вольфрама, хрома, ванадия) титрованием раствором нитрата свинца в присутствии дифенилкарбазида [967, 968, 970—972]. Погрешность составляет  $\pm 3,5\%$  \*.

Для нахождения конечной точки при титровании ионов молибдата раствором соли свинца применяли различные адсорбционные индикаторы: ализариновый красный [258, 259], фенолрот [1257], конгорот [941], эозин А [541, 1253], эритрозин [1253], тропеолин 00 [258, 941]. Аниловый зеленый, бисмаркбраун, бензоазурин, диамин розовый, иодэозин, родамин G, сафранин, азолитимин, флуоресцеин и другие не дали хороших результатов [258]. Ханкел [807] изучил 22 красителя трех классов (фта-

\* При титровании ионов  $\text{Pb}^{2+}$  раствором молибдата в качестве индикатора применяют  $\text{KSCN}$  и  $\text{SnCl}_2$  [964]; по достижении конечной точки появляется красное окрашивание.

леины, азокрасители и антрахиноновые красители) как адсорбционные индикаторы при титровании ионов молибдата раствором нитрата свинца. Пять красителей оказались пригодными для установления конечной точки титрования.

**Физико-химические методы установления конечной точки титрования.** Дикенс и Бреннеке [626] титровали раствор молибдата раствором перхлората свинца при определенных условиях с применением пластинки из молибденовой жести в качестве индикаторного электрода. Рингбом [1257] титровал ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  раствором нитрата серебра с использованием электрода  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6\text{—Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Н. К. Сенюта [274] прибавлял избыток соли свинца и в фильтрате оттитровывал ее раствором  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  после добавления этанола с платиновым индикаторным электродом при  $75^\circ\text{C}$ .

Для нахождения конечной точки при титровании  $0,01\text{ M}$  раствора молибдата натрия  $0,1\text{ M}$  раствором ацетата свинца применяли кондуктометрический метод [1279].

Конечную точку при титровании молибдата раствором соли свинца очень удобно устанавливать амперометрическим методом с использованием ртутного капаящего электрода [196, 216, 414, 1445], платинового вращающегося электрода [27, 317], с применением двух поляризуемых электродов из платиновой проволоки [355], фототурбидиметрическим методом [275, 685]. Амперометрические методы применяли для определения молибдена в сталях [27, 216, 355, 1445], ферромолибдене [216, 275, 355], железоникельмолибденовых сплавах [317], никельсодержащих электролитах [27].

**Непрямые методы.** Для титриметрического определения молибдена, находящегося в форме нормального молибдата, применяли тиосульфат бария [1297]. Ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  осаждают из щелочного раствора ( $\text{NaOH}$ ) добавлением кристаллического  $\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и этанола. После отфильтровывания и промывания осадка ионы тиосульфата в фильтрате определяют титрованием раствором иода. Парамолибдаты переводят в нормальный молибдат кипячением с  $\text{NaOH}$ . Раствор доводят до  $\text{pH } 8,2\text{—}10,1$  добавлением  $\text{NaOH}$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  осаждают при комнатной температуре добавлением трехкратного избытка кристаллического  $\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Этанол добавляют до 50%-ной концентрации. Осадок отфильтровывают через 5 мин. и промывают небольшими порциями 70%-ного этанола. Фильтрат разбавляют до 300—400 мл, создают слабокислую реакцию добавлением  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , прибавляют  $\text{KJ}$  и крахмал и титруют ионы тиосульфата.

При непрямом комплексонометрическом методе определения молибдена [1482] к ацетатсодержащему раствору молибдата прибавляют избыток стандартизованного раствора ацетата свинца и в центрифугате оттитровывают ионы свинца при рН 10 раствором комплексона в присутствии пирокатехинового фиолетового. Погрешность — около 0,2%.

### Непрямое комплексонометрическое определение молибдена в форме $\text{CaMoO}_4$

Непрямой комплексонометрический метод определения молибдата основан на его осаждении хлоридом кальция и титровании ионов кальция раствором комплексона III после переведения отфильтрованного осадка  $\text{CaMoO}_4$  в растворимое состояние [990, 1372, 1373]. Более надежные результаты дает следующий метод [990]. К раствору с осадком  $\text{CaMoO}_4$  при рН 10 прибавляют некоторое количество цианида калия для маскировки следов тяжелых металлов, избыток ионов кальция связывают добавлением комплексона III, причем в качестве индикатора служит эриохромчерный Т вместе с комплексономатом магния. Осадок  $\text{CaMoO}_4$  растворяют затем добавлением измеренного избытка титрованного раствора комплексона III при нагревании и избыток комплексона III оттитровывают стандартизованным раствором соли магния. Израсходованное количество комплексона III соответствует количеству кальция и, следовательно, молибдена. Относительная погрешность составляет около 1% при определении 50—200 мг Мо.

### Определение молибдена в форме $\text{BaMoO}_4$

Бринтцингер и Ян [509] титровали ионы молибдата 0,1 N раствором  $\text{BaCl}_2$  при 95° С с применением металлического молибдена (в форме палочки) в качестве индикаторного электрода. При определении 9,46 и 18,92 мг Мо было найдено соответственно 9,45 и 18,91 мг Мо. По окончании осаждения  $\text{BaMoO}_4$  наблюдался отчетливый скачок потенциала электрода. Бринтцингер и Ян [509] ошибочно считали, что металлический молибден функционирует как электрод на анионы молибдата. Металлический молибден отмечает только изменение концентрации (активности) ионов водорода в процессе титрования ионов молибдата раствором  $\text{BaCl}_2$  [1115]. Скачок потенциала в конечной точке часто совсем не наблюдается [1115].

### Определение молибдена в форме $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$

Изучалась возможность потенциометрического [76, 1379, 1515] и кондуктометрического [540] титрования ионов молибдата раствором  $\text{AgNO}_3$  в водных и водно-этанольных растворах.

Разработанные методы не имеют практического значения. При амперометрическом титровании ионов молибдата раствором  $\text{AgNO}_3$  с платиновым вращающимся микрокатодом получают невоспроизводимые результаты [284]. Объем расходуемого раствора  $\text{AgNO}_3$  в значительной мере зависит от продолжительности титрования, что связано, по-видимому, с изменением состава осадка молибдата серебра во времени. Кривые амперометрического титрования имеют аномальный вид.

### Ацидиметрическое определение молибдена

Предложено несколько вариантов ацидиметрического определения молибдена [182, 836, 925, 1328].

При ацидиметрическом титровании молибденовой кислоты А. И. Лазарев [182] рекомендует устанавливать конечную точку потенциометрическим методом. Индикаторным электродом служит литая чашка из сурьмы, электродом сравнения — хлорсеребряный электрод. Молибденовую кислоту растворяют в избытке раствора  $\text{NaOH}$ , доводят рН до 6,7 и титруют 0,2 *N* раствором  $\text{HCl}$  до рН 3,2. Метод дает точные результаты. Он был применен для определения молибдена в молибдатах натрия и кальция и молибденовой кислоте. Было изучено ацидиметрическое титрование шестивалентного молибдена в присутствии маннита, глицерина или оксалата [182].

### Определение молибдена при помощи фосфата

Ионы молибдата определяют титрованием раствором фосфата натрия в присутствии избытка  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до прекращения образования осадка [836]. Метод не нашел практического применения.

### Определение молибдена 8-оксихинолином и 5,7-дибром-8-оксихинолином

Осадок 8-оксихинолината  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  (стр. 163) растворяют в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и после разбавления раствора титруют 8-оксихинолин броматометрически [424]. Метод дает удовлетворительные результаты. Берг [446] рекомендует растворять осадок в 4 *N*  $\text{NaOH}$ , затем прибавить раствор к концентрированной соляной кислоте и после разбавления водой оттитровать 8-оксихинолин броматометрически. Последний вариант был успешно применен для определения полумикроколичеств молибдена [1102].

8-Оксихинолиновый броматометрический метод применяли для определения молибдена в сталях [213, 214] после отделения железа, хрома, никеля и других элементов избытком едкой

щелочи, а также — в сплавах на основе ниобия и циркония [84] и в концентратах [84].

Броматометрическое потенциометрическое или визуальное титрование проводится после растворения  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  в ортофосфорной кислоте [1143].

Осадок 5,7-дибром-8-оксихинолината  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_4\text{ONBr}_2)_2$  можно растворить в 1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , восстановить шестивалентный молибден в кадмиевом редукторе и оттитровать трехвалентный молибден раствором бромата потенциметрически [1143].

Шестивалентный молибден осаждают в виде 5,7-дибром-8-оксихинолината  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_4\text{ONBr}_2)_2$ , свободного от соосадившегося 5,7-дибром-8-оксихинолина, и определяют количество реагента, связанного с молибденом, ванадатометрическим методом [222].

К 10 мл раствора молибдата, 0,1 N по соляной кислоте, добавляют на холоду 10 мл ацетона и 5 мл 0,6%-ного раствора 5,7-дибром-8-оксихинолина в соляной кислоте (1:1). Оставляют стоять на 30 мин., осадок отфильтровывают через тампон из асбестовой ваты, вложенной в воронку, промывают холодным 15%-ным раствором ацетона в 0,05 N HCl, а затем три раза — холодной водой. Далее осадок растворяют в 75 мл 10 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании и определяют 5,7-дибром-8-оксихинолин ванадатометрическим методом. Для этого к полученному раствору прибавляют 25 или 50 мл 0,05 N раствора ванадата в 6 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После окисления 5,7-дибром-8-оксихинолина должно остаться не менее 5—6 мл раствора ванадата. Смесь кипятят 1 мин., затем выдерживают на кипящей водяной бане 1 час, охлаждают и оттитровывают избыток ванадата 0,05 N раствором соли Мора в присутствии фенилантрапиновой кислоты.

Грамм-эквивалент молибдена равен  $95,95 : 20 = 4,7975$ . Пятивалентный ванадий восстанавливается до четырехвалентного состояния, а 5,7-дибром-8-оксихинолин окисляется до пиридин-2,3-дикарбоновой (хинолиновой) кислоты.

При определении 0,30; 0,50; 0,60; 1,00; 1,50 и 2,00 мг Mo найдено соответственно 0,30; 0,50; 0,60; 1,01; 1,48 и 2,01 мг Mo.

### Определение молибдена комплексометрическими методами

Комплексон III применяют для прямого и непрямого титриметрического определения шести- и пятивалентного молибдена. Наиболее удовлетворительные результаты дают методы, основанные на образовании соединения пятивалентного молибдена с комплексомон III. Последний также применяют для маскировки сопутствующих элементов при определении шестивалентного молибдена различными методами.

**Титрование шестивалентного молибдена.** Показана возможность [64] прямого титрования шестивалентного молибдена

раствором комплексона III при рН 4—5 (индикатор — 0,1%-ный раствор пирокатехина + 0,1%-ный раствор индигокармина). Переход окраски в конечной точке недостаточно отчетлив, его наблюдение требует некоторого навыка; поэтому лучше титровать со свидетелем. Определение выполняют довольно быстро, но точность метода недостаточно высока. При 80—300 мг Мо ошибка определения составляет  $\pm 2\%$  в области оптимальных значений рН. Точность определения молибдата зависит от количества прибавленного пирокатехина. Метод мало селективен. Ионы вольфрамата, марганца, железа, цинка, никеля, кобальта и бария мешают. Не мешают даже большие количества ионов кальция, магния и стронция в случае титрования при комнатной температуре.

Кроме пирокатехина, в качестве индикатора при комплексонометрическом титровании шестивалентного молибдена может быть использован также дифенилкарбазид [64]. Образующая этим реагентом окраска с шестивалентным молибденом исчезает при добавлении избытка комплексона III. Однако дифенилкарбазид не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с пирокатехином в присутствии индигокармина.

Другие реагенты, дающие цветные реакции с шестивалентным молибденом (танин, ализарин S, хинализарин, азометин из Н-кислоты и салицилового альдегида, кверцетин, морин и др.) не дают удовлетворительных результатов из-за нечетливости перехода окраски вблизи конечной точки.

При прямом титровании шестивалентного молибдена раствором комплексона III в присутствии пирокатехинового фиолетового получить сколько-нибудь удовлетворительные результаты не удается [986].

Амперометрическое титрование шестивалентного молибдена раствором комплексона III [64] при различных значениях рН производилось на обычной установке с капельным ртутным электродом при потенциале  $-0,8$  в относительно насыщенного каломельного электрода на фоне 0,1 М  $\text{KNO}_3$ . Точность амперометрического титрования в значительной степени зависит от рН раствора, и только при рН 4,7 получают удовлетворительные результаты. Амперометрическое титрование шестивалентного молибдена не имеет большого практического значения.

Было высказано предположение о возможности определения шестивалентного молибдена добавлением избытка комплексона III и оттитровывания последнего раствором соли цинка или другого металла [920, 1292]. Однако при проверке этого метода [64, 986] были получены совершенно неудовлетворительные результаты.

**Титрование пентавалентного молибдена.** Предложено несколько вариантов комплексонометрического определения мо-

либдена в пятивалентном состоянии [63, 147, 801, 986, 988]. Пятивалентный молибден можно определять титрованием избытка комплексона III раствором соли цинка в присутствии хромоген черного ET-00 при pH 10 [63]. При определении 2—115 мг Мо получают удовлетворительные результаты.

В стакан емкостью 200 мл помещают 2—5 мл раствора солянокислого гидразина (имеющего концентрацию 0,01 г/мл), 1—3 мл конц. HCl; объем доводят до 30 мл водой. Полученный раствор нагревают до кипения на электрической плитке, затем по каплям медленно добавляют не больше 10 мл нейтрального или слабнокислого анализируемого раствора молибдата, содержащего от 10 до 100 мг Мо. Продолжают кипятить несколько минут, пока раствор не станет желто-коричневым. К полученному таким образом раствору прибавляют определенный объем 0,01 М раствора комплексона III точно известной концентрации и на кончике шпателя смесь хромоген черного ET-00 с хлоридом натрия (в отношении 1:200). Кислый раствор нейтрализуют аммиаком или едким натром до перехода желтой окраски раствора в слабо-зеленую; затем на каждые 100 мл раствора добавляют 2 мл буферного раствора с pH 10 (аммиак и хлорид аммония), кипятят полученный раствор. После охлаждения до 40—60° С раствор должен быть ярко-зеленым. В противном случае добавляют еще немного индикатора. Титруют горячий (40—60°) раствор 0,01 М раствором сульфата цинка до перехода ярко-зеленой окраски в красно-коричневую от одной капли титранта.

Продолжительность определения — около 30 мин.

При выполнении определения молибдена надо строго придерживаться условий восстановления шестивалентного молибдена, чтобы избежать образования молибденовой сини. Если при восстановлении шестивалентного молибдена появляется немного молибденовой сини, то следует повысить кислотность раствора и кипятить его продолжительное время, или выпаривать раствор досуха.

При нейтрализации кислого раствора пятивалентного молибдена, содержащего избыток комплексона III, иногда появляется помутнение (вследствие гидролиза Mo<sup>V</sup>), которое, однако, после нагревания исчезает.

Если перед титрованием раствор пятивалентного молибдена с избытком комплексона III не нагревают до кипения и не титруют при 40—60° С, то получают пониженные результаты.

В анализируемом растворе должны отсутствовать тартраты, цитраты, оксалаты, нитраты, а также другие окислители. Мешает железо.

Небольшие количества вольфрама (10 мг W на 40 мл раствора) не мешают определению молибдена. При восстановлении молибдена в присутствии вольфрама образуется немного синего соединения, а при длительном кипячении в 0,7 М HCl выпадает грязно-синий осадок (загрязненная вольфрамовая кислота), который растворяется в щелочи. Синее соединение исчезает в присутствии избытка комплексона III в щелочной среде при нагревании, и для молибдена получают удовлетворительные

результаты. При больших количествах вольфрама синее соединение полностью не исчезает; оно мешает титрованию.

Элементы, которые обычно титруют комплексоном III в щелочной среде в присутствии хромоген черного ET-00, мешают определению молибдена. В этом случае можно сначала оттитровать сумму пятивалентного молибдена и сопутствующих элементов, а затем в другой порции анализируемого раствора оттитровать сопутствующие элементы, не производя восстановления шестивалентного молибдена (который при условиях титрования не образует устойчивого соединения с комплексоном III); по разности находят количество молибдена.

В присутствии ионов магния и кальция надо проводить титрование раствором  $MgSO_4$  и вместо  $NH_4OH$  взять  $NaOH$  или  $KOH$  при нейтрализации. Индикатор хромоген черный ET-00 лучше добавлять перед титрованием и нейтрализовать кислый раствор по универсальной индикаторной бумаге.

Метод комплексонометрического определения пятивалентного молибдена, предложенный Ласснер и Шарф [986], основан на добавлении избытка стандартизированного раствора комплексона III и его оттитровании при pH 4 раствором соли меди в присутствии 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в качестве индикатора. Титрование следует проводить в горячем растворе и при добавлении метанола вследствие малой растворимости соединения меди с индикатором при комнатной температуре в отсутствие метанола. Определению молибдена не мешают двадцатикратные количества вольфрама, если к раствору добавлена винная кислота. Шестивалентный молибден восстанавливают до пятивалентного состояния сульфатом гидразина. При многократном установлении конечной точки титрования абсолютная ошибка составляет  $\pm 0,01$  мл 0,05 M раствора комплексона III, что соответствует 0,095 мг Мо.

Если избыток комплексона III оттитровать раствором соли висмута при pH 1—2 в присутствии ксиленолового оранжевого, то для молибдена получают менее удовлетворительные результаты, чем в предыдущем случае, так как переход окраски в конечной точке значительно менее отчетлив.

К приблизительно нейтральному раствору молибдата прибавляют избыток 0,05 M раствора комплексона III, 5 г винной кислоты, 2—3 г сульфата гидразина и 2 мл (1:1) серной кислоты. Все нагревают до кипения и кипятят 5 мин., затем pH доводят до 4, прибавляют треть по объему этанола и 5—8 капель 0,1%-ного спиртового раствора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола. Горячий раствор титруют 0,05 M раствором сульфата меди до появления фиолетовой окраски, а затем 0,05 M раствором комплексона III — до появления желтого окрашивания. Точность титрования ограничивается капельной ошибкой.

При повышенных концентрациях молибдена анализируемый раствор следует разбавить, так как интенсивное желтое окрашивание затрудняет наблюдение перехода окраски в конечной точке.

1 мл 0,05 M раствора комплексона III соответствует 0,959 мг Мо.

Определению макроколичеств молибдена (9,6—20 мг) с использованием 0,05 М растворов комплексона III и сульфата меди не мешают ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , тартрата и цитрата [988]. Ионы  $\text{F}^-$  препятствуют полному восстановлению молибдена до пятивалентного состояния. Введение ионов  $\text{F}^-$  после восстановления молибдена не сказывается на результатах его определения. Добавление винной кислоты и фторидов маскирует  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Ta}^{\text{V}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Th}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ce}^{\text{III}}$ ,  $\text{La}^{\text{III}}$  и  $\text{U}^{\text{IV}}$ . Мешают ионы  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и  $\text{Pb}^{\text{II}}$ . Ионы  $\text{Fe}^{\text{III}}$  мешают вследствие восстановления двухвалентной меди, применяемой вместе с пиридилазонафтолом как индикатор.

Макрокомплексометрический метод был применен для определения молибдена в его сплавах с вольфрамом (10%), а также с танталом (50%). Максимальная ошибка составляла  $\pm 0,5\%$  (отн.) [988].

При комплексометрическом определении 0,5—2,4 мг Мо в 1—7 мл при pH 4,5—5 применяют 0,005 М растворы комплексона III и сульфата меди [988]. Ошибка составляет  $\pm 0,02$  мг Мо при многократном установлении конечной точки титрования. Определению 0,5—2,4 мг Мо не мешают 100—500 мг W. Титрование проводят без добавления этанола, который препятствует установлению конечной точки титрования.

Возможно фотометрическое титрование пятивалентного молибдена раствором комплексона III [63,801].

### Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена металлическими магнием или алюминием

При определенных условиях металлические магний и алюминий количественно восстанавливают шестивалентный молибден до трехвалентного состояния.

Гласман [739] применял магний вместо цинка для восстановления шестивалентного молибдена в сернокислых или солянокислых растворах. Восстановленный молибден титруют раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Дениже [614] рекомендует вместо цинка для восстановления шестивалентного молибдена применять алюминиевую фольгу. Восстановление идет до соединений, соответствующих формулам  $\text{Mo}_3\text{O}_5$  или  $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_2$ . Восстановленный молибден титруют раствором перманганата. Следует принимать во внимание содержание железа в алюминиевой фольге.

О восстановлении шестивалентного молибдена в среде 2—4 N HCl или 1,25 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при помощи металлического алюминия в форме порошка или пластинок см. также [776, 1321].

Шестивалентный молибден восстанавливают металлическим алюминием также в щелочном растворе [499].

Точное титриметрическое определение молибдена с использованием металлического алюминия выполняют следующим образом [1255]. К 25 мл водного раствора молибдата аммония, содержащему 1—2 миллиэкв Мо, помещенному в колбочку Эрленмейера емкостью 125 мл, прибавляют 14 миллиэкв алюминиевой пудры. Стенки колбочки смывают 25 мл 2,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, пропускает азот в колбочку через трубку, подогревают на небольшой электрической плитке. После растворения алюминия продолжают нагревание еще 5 мин., пропуская через раствор азот. Колбочку с раствором снимают с горячей плитки и немедленно титруют стандартизованным раствором перманганата калия в токе азота. Конечная точка устанавливается легко. При титровании охлажденных растворов наблюдается сравнительно медленное окисление образующегося пентавалентного молибдена перманганатом калия.

Метод очень удобен и прост, не требует какой-либо аппаратуры или дорогих реагентов и дает такие же точные результаты, как при восстановлении молибдена в серебряном редуторе. Если вместо алюминиевой пудры взять алюминиевую фольгу, то хотя молибден и восстанавливается количественно до трехвалентного состояния, но более медленно. Определению молибдена мешают все вещества, восстанавливающиеся металлическим алюминием.

#### **Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена неамальгмированным или амальгмированным цинком**

Титриметрический метод определения молибдена, основанный на его восстановлении в солянокислом растворе металлическим цинком до трехвалентного состояния и последующем окислении стандартизованным раствором KMnO<sub>4</sub>, был предложен еще в 1864 г. [1195]. После противоречивых данных о степени восстановления шестивалентного молибдена и возможности определения молибдена с удовлетворительной точностью [1017, 1316, 1527] Пфордтен [1186] в 1882 г. усовершенствовал метод таким образом, что молибдат восстанавливают цинком в очень сильно концентрированном относительно HCl растворе, затем восстановленный молибден титруют после добавления MnSO<sub>4</sub> раствором KMnO<sub>4</sub>. Однако этот вариант метода не применим к повышенным количествам молибдена [706]. Анализируемый раствор должен содержать 0,3 г МоО<sub>3</sub> [1187].

Впоследствии восстановление шестивалентного молибдена металлическим цинком и титрование полученного трехвалентного молибдена проводили при различных условиях [548, 551, 633, 900, 1222, 1250, 1262, 1323, 1529], причем некоторые из вариантов дают вполне удовлетворительные результаты [900, 1222, 1250] и были успешно применены для определения молибдена в различных материалах [1250].

Вместо металлического цинка более целесообразно восстанавливать шестивалентный молибден амальгмированным металлическим цинком, обычно в редуторе Джонса. Разработаны

различные варианты метода восстановления молибдена амальгамированным металлическим цинком [14, 19, 328, 427, 492, 877, 929, 1457, 1568]; их используют при техническом анализе [14, 18, 257, 328, 338, 492, 929, 1457].

С. М. Анисимов, И. А. Каковский и В. С. Чайковская [14] рекомендуют определять молибден в молибдените и хвостах от флотации следующим образом: спекать их с карбонатом натрия при  $700^{\circ}\text{C}$  в фарфоровом тигле 3—4 часа, восстанавливать шестивалентный молибден амальгамированным цинком в редукторе Джонса и проводить прямое титрование полученного трехвалентного молибдена раствором перманганата калия. При определении небольших количеств молибдена следует добавлять избыток стандартизированного раствора перманганата калия, затем последний оттитровывать раствором соли Мора. Хорошие результаты для небольших количеств молибдена получают также при добавлении раствора трехвалентного молибдена к раствору  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  в ортофосфорной кислоте и титровании перманганатом калия. В обоих случаях конечная точка титрования отчетлива. При определении  $<5\%$  Мо необходимо вводить поправку на контрольный опыт.

Клингер [929] получил удовлетворительные результаты при проверке методов определения 0,41 и 3,25% Мо в сталях титрованием раствором перманганата после:

- 1) отделения его избытком едкого натра и восстановления металлическим цинком в колбе;
- 2) осаждения  $\text{MoS}_3$  сероводородом и восстановления металлическим цинком в колбе;
- 3) осаждения  $\text{MoS}_3$  сероводородом и восстановления металлическим неамальгамированным цинком в редукторе Джонса. Все варианты дали практически совпадающие результаты; они могут быть рекомендованы для использования.

Е. В. Анкудимова и В. И. Петрашень [18] получали заниженные на 0,6—0,7% результаты при проверке описанного в руководстве Ферьянчич [328] метода определения молибдена, основанного на его восстановлении до трехвалентного состояния в сернокислом растворе в редукторе Джонса с амальгамированным цинком, прибавлении к раствору соли трехвалентного железа и титровании перманганатом. Необходимо проведение контрольного опыта и введение поправки. При восстановлении в редукторе Джонса получают очень большие объемы жидкостей (275—300 мл) при промывании. Это обстоятельство затрудняет установление конечной точки титрования и несколько понижает точность получаемых результатов.

Была изучена возможность потенциметрического титрования трехвалентного молибдена раствором перманганата калия в среде серной [510, 1114] и соляной [1396] кислот.

Клингер, Штенгель и Кох [931] разработали метод определения молибдена в сталях (0,07—3% Мо), ферромolibдене и

рудах без отделения железа, марганца, хрома, никеля, кобальта, алюминия, циркония, ванадия и других элементов\*. Большую часть молибдена восстанавливают металлическим неамальгмированным гранулированным цинком до трехвалентного состояния в делительной воронке, затем довосстанавливают молибден в титрационном сосуде добавлением небольшого избытка (нескольких капель) раствора соли двухвалентного хрома до наступления скачка потенциала платинового электрода в атмосфере азота и титруют в среде  $\text{HCl}$  (1:1) при  $80^\circ\text{C}$  раствором бихромата также в атмосфере инертного газа. Первый скачок потенциала соответствует окончанию окисления избытка двухвалентного хрома, второй — окончанию окисления трехвалентного молибдена до пятивалентного состояния. Скачки потенциала отчетливы, метод дает точные и хорошо воспроизводимые результаты. Определению молибдена указанным методом не мешают ортофосфорная, серная, а также азотная и фтористоводородная кислоты [931]. Если присутствует медь, то при восстановлении металлическим цинком она выделяется в элементарном состоянии, и отделяется при последующем фильтровании. Ионы цинка, поступающие в раствор при восстановлении, не только не мешают, но ускоряют установление потенциала электрода. Находящиеся в больших количествах в растворе двухвалентное железо не мешает титрованию трехвалентного молибдена. Ванадий перед началом титрования раствором бихромата находится в трехвалентном состоянии; он начинает окисляться только по окончании окисления молибдена до пятивалентного состояния. Однако ванадий уменьшает отчетливость скачка потенциала. Удаётся определять  $24 \text{ мг Mo}$  в присутствии  $125 \text{ мг V}$  и  $1 \text{ г Fe}$  с достаточной точностью. Определению молибдена мешают титан и вольфрам. При проверке этого метода в различных лабораториях [929] для молибдена были получены удовлетворительные результаты в случае сталей, не содержащих вольфрама и содержащих 0,78 и 12,5% W после отделения последнего.

Трехвалентный молибден, полученный при восстановлении металлическим цинком, кроме  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  титровали также растворами  $\text{KJO}_3$  [864], метиленового голубого [929, 932].

Для определения молибдена в растворах, содержащих высокие концентрации хлоридов [538], анализируемый раствор пропускают через редуктор Джонса с амальгамированным цинком. Вытекающий из редуктора раствор соединения трехвалентного молибдена прибавляют к раствору молибдата натрия (в избытке) при такой кислотности, которая обеспечивает образование молибденовой сини (рН 0—1). Затем полученную молибденовую синь титруют стандартизированным раствором  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  до

\* Ср. [92].

обесцвечивания. Молибденовая синь достаточно устойчива в присутствии кислорода воздуха. Метод дает такие же точные результаты, как и обычный перманганатометрический метод в среде  $H_2SO_4$ .

### Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена жидкой амальгамой цинка

Восстановление шестивалентного молибдена жидкой амальгамой цинка при различных условиях изучали многие исследователи [13, 18, 239, 333, 631, 755, 760, 894, 1124, 1265, 1286, 1566, 1568, 1569].

Наказано [1124] восстанавливал шестивалентный молибден до трехвалентного состояния жидкой амальгамой цинка в серно-кислом растворе в атмосфере  $CO_2$ , затем он производил визуальное титрование раствором перманганата. Кано [894] после восстановления серноокислого раствора шестивалентного молибдена жидкой амальгамой цинка полученный трехвалентный молибден титровал раствором перманганата калия с платиновым индикаторным электродом. Метод дает точные результаты. При титровании следует избегать сильного разбавления раствора. Г. А. Панченко [239] титровал трехвалентный молибден, полученный восстановлением молибдата в среде  $HCl$  или  $H_2SO_4$  жидкой амальгамой цинка, раствором иода.

Есимура [1566] показал, что шестивалентный молибден количественно восстанавливается до пятивалентного состояния при помощи жидкой амальгамы цинка в обычном редукторе Сомер в растворе  $NaHCO_3$  при  $pH$  8, содержащем большой избыток пирофосфата натрия для предотвращения образования осадка. При этих условиях также восстанавливаются  $U^{VI}$ ,  $V^{V}$  и  $Sb^{V}$  (до  $U^{IV}$ ,  $V^{III}$ ). Скорость восстановления шестивалентного молибдена значительно меньше, чем в случае кислых растворов (необходимо встряхивание длительное время). Окраска восстановленных растворов молибдена примерно одинакова как в кислых, так и в щелочных растворах. Восстановленный молибден титруют стандартизованным 0,1 N раствором  $KBrO$  в присутствии индигокармина или дифениламиносульфоната натрия. При этом для 15—62 мг  $Mo$  получены удовлетворительные результаты.

При восстановлении шестивалентного молибдена жидкой амальгамой цинка в среде серной и соляной кислот различной концентрации в атмосфере азота в зависимости от условий могут образоваться соединения трехвалентного молибдена красного цвета или менее устойчивые соединения зеленого цвета [631]. Увеличение концентрации ионов водорода и хлора благоприятствует образованию красных соединений. Найдены условия образования только красной формы.

Шестивалентный молибден количественно восстанавливают до трехвалентного состояния жидкой амальгамой цинка в среде 2,5—40%-ной  $H_2SO_4$  [631]. При этом первоначально бесцветный раствор становится бурым, затем — зеленым, если восстановление проводить при комнатной температуре. Соединение трехвалентного молибдена зеленого цвета при повышенной температуре переходит в соединение красного цвета. Увеличение концентрации серной кислоты способствует переходу соединения зеленого цвета в соединение красного цвета. В растворах, содержащих более 40%  $H_2SO_4$ , соединения молибдена зеленого цвета практически не образуется [631].

Восстановление шестивалентного молибдена жидкой амальгамой цинка в среде 3—18%-ной  $HCl$  ничем не отличается от восстановления в среде  $H_2SO_4$  [631]. В среде 18%-ной  $HCl$  последняя фаза восстановления протекает весьма медленно, буроватый оттенок раствора исчезает очень медленно (через 20 мин.). В этом случае получается раствор зеленого соединения трехвалентного молибдена.

В растворах содержащих более 19%  $HCl$ , шестивалентный молибден восстанавливается [631] очень быстро (2—4 мин.).

На кривых титрования сернокислых растворов зеленого соединения трехвалентного молибдена 0,1  $N$   $KMnO_4$  имеются два ясных скачка потенциала, соответствующие окончанию переходов  $Mo^{III} \rightarrow Mo^V \rightarrow Mo^{VI}$  [631]. Однако определять молибден по первому скачку потенциала нельзя, так как расход раствора перманганата зависит от концентрации  $H_2SO_4$ . Расход раствора перманганата на окисление трехвалентного молибдена до шестивалентного состояния не зависит от концентрации  $H_2SO_4$ . В этом случае результаты титрования хорошо воспроизводимы. Расход перманганата не зависит также от температуры в пределах 20—90° С. Вблизи конечной точки потенциал электрода при 60—80° С устанавливается быстрее.

Титрование растворов соединения трехвалентного молибдена зеленого цвета в умеренносолянокислых растворах (начальная концентрация  $HCl$  1 и 5%) раствором  $K_2Cr_2O_7$  протекает аналогично титрованию в среде  $H_2SO_4$  раствором  $KMnO_4$  [631]. Молибден следует определять по расходу раствора  $K_2Cr_2O_7$  на окисление  $Mo^{III} \rightarrow Mo^{VI}$ ) [631].

В среде 10 и 30%-ной  $HCl$  можно определять молибден по количеству раствора  $K_2Cr_2O_7$ , израсходованному для достижения первого ( $Mo^{III} \rightarrow Mo^V$ ) и второго ( $Mo^V \rightarrow Mo^{VI}$ ) скачков потенциала [631]. Расходы  $K_2Cr_2O_7$  не зависят от температуры, однако целесообразно титровать при 70—75° С, когда наблюдается наибольший скачок потенциала [631].

Особенно успешное титрование трехвалентного молибдена в среде 10 и 30%-ной  $HCl$  объясняется образованием соединения красного цвета [631].

В качестве окислителей трехвалентного молибдена были применены также растворы  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KJO}_3$ , хлорамина Т,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  и  $\text{J}_2$  [631]. Наиболее перспективным оказался хлорамин Т.

Е. И. Фогельсон и Н. В. Калмыкова [333], Е. В. Анкудимова и В. И. Петрашень [18] не получили удовлетворительных результатов при восстановлении шестивалентного молибдена жидкой амальгамой цинка в упрощенном приборе Соменя и титровании полученного трехвалентного молибдена в атмосфере  $\text{CO}_2$  раствором ванадата натрия в присутствии фенилантраниловой кислоты или перманганатом калия.

Трехвалентный молибден (0,1*N* раствор), полученный восстановлением молибдата амальгамой цинка, титруют раствором  $\text{KMnO}_4$  при освещении ультрафиолетовыми лучами в сосуде из жаропрочного высококремнистого стекла после добавления флуоресцирующего индикатора — фосфина и родамина В [755]. В конечной точке наблюдается изменение окраски флуоресценции. В качестве хемилюминесцирующего индикатора при прямом титровании трехвалентного молибдена в среде 2 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  раствором перманганата в атмосфере  $\text{CO}_2$  применяли силоксен [656].

При изучении влияния мышьяка на результаты определения молибдена [760] раствор молибдата в 1,5 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащий различные количества мышьяка, восстанавливали жидкой амальгамой цинка, затем титровали его 0,1 *N*  $\text{KMnO}_4$ . При этом для молибдена всегда получали слишком высокие результаты, а конечная точка титрования была неотчетливой. Таким образом, мышьяк мешает определению молибдена. При растворении сталей в соляной кислоте мышьяк улетучивается в виде  $\text{AsH}_3$  и, таким образом, не мешает определению молибдена. Но при высоком содержании мышьяка в сталях (более 0,16%) необходимо произвести отгонку его в виде  $\text{AsH}_3$  перед тем, как отделять шестивалентный молибден от железа при помощи 6*N*  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Восстановление шестивалентного молибдена в кислых растворах жидкой амальгамой цинка используется при анализе различных материалов: руд [372, 962], сталей [330, 760, 929], ферромolibдена [376—378, 631, 962, 1480], пермаллое [377, 379]. Восстановленный молибден титруют раствором перманганата [333, 378, 962], ванадатом в присутствии фенилантраниловой кислоты [18, 293, 333, 962], метиленовой голубой [377, 379].

Иинума и Иосимори [848] определяли молибден следующим образом. Раствор молибдата аммония, содержащий 50—400  $\mu\text{г}$  Мо, помещали в редуктор для жидких амальгам и восстанавливали шестивалентный молибден насыщенной амальгамой цинка в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Затем к раствору, содержащему трехвалентный молибден, прибавляли соль трехвалентного железа, а образовавшееся двухвалентное железо окисляли кулонометрически,

применяя амперометрический метод для нахождения конечной точки. Для шестивалентного молибдена таким путем были получены удовлетворительные результаты.

Ионы ортофосфорной кислоты не мешают. Метод был успешно применен для определения фосфорной кислоты после ее осаждения в виде фосформолибдата.

Количество шестивалентного молибдена в фосформолибдате аммония можно определить оксидиметрически путем восстановления  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  до  $\text{Mo}^{\text{III}}$  жидкой цинковой амальгамой и титрованием полученного трехвалентного молибдена раствором перманганата [1480]. Метод был использован для полумикроопределения ионов фосфорной кислоты. Осадок фосформолибдата растворяли в 5 мл 2 N  $\text{NH}_4\text{OH}$  после двадцатичетырехчасового стояния.

### Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена кадмием

Восстановление шестивалентного молибдена в кадмиевом редуторе было изучено в серноокислом, солянокислом и фосфорнокислом растворах [1007, 1142, 1472]. Шестивалентный молибден восстанавливается в кадмиевом редуторе до трехвалентного состояния в сильносерноокислом растворе [1472], однако незначительно [1007]. Он восстанавливается количественно до трехвалентного состояния в солянокислых растворах [1007]. Восстановление шестивалентного молибдена в редуторе Джонса металлическим кадмием было использовано в техническом анализе, в частности, при определении молибдена в ферромolibдене, молибденовых рудах, шлаках [328, 1007].

Жидкая амальгама кадмия количественно восстанавливает шестивалентный молибден в атмосфере  $\text{CO}_2$  до трехвалентного состояния при таких же условиях, как и жидкая амальгама цинка [893].

При титровании полученного трехвалентного молибдена раствором перманганата калия получают точные результаты.

Молибден можно точно определить в присутствии железа и хрома (но не ванадия) путем восстановления жидкой амальгамой кадмия в атмосфере  $\text{CO}_2$ . При этом он восстанавливается до трехвалентного состояния в среде 3—4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем его титруют раствором бихромата калия до пятивалентного состояния в присутствии восстановленной метиленовой голубой [113]. По окончании окисления молибдена до пятивалентного состояния начинается окисление двухвалентного железа; при этом появляется голубое окрашивание метиленовой синей. Восстановление молибдена и железа заканчивается за 5—6 мин. Для молибдена получают точные результаты.

Метод был успешно применен для определения 0,16—0,43% Mo в сталях. Не мешает марганец и медь. Если вместо амальга-

мы кадмия в этом методе использовать жидкую амальгаму цинка, то определению молибдена будет мешать хром, который восстанавливается до двухвалентного состояния и затем титруется бихроматом [13]. Однако в отсутствие хрома и присутствии железа для молибдена получают точные результаты.

Путем применения жидких амальгам кадмия и висмута удалось разработать дифференциальный титриметрический метод определения ванадия и молибдена в железе и сталях титрованием перманганатом калия и ванадатом аммония [1289].

Определение молибдена в ферромolibдене выполняют следующим образом [1305]. Навеску мелкоизмельченного ферромolibдена (0,1—0,2 г) обрабатывают 10—15 мл  $H_2SO_4$  (1:1), затем прибавляют 1—2 мл конц.  $HNO_3$  для полного растворения. Раствор выпаривают с  $H_2SO_4$  до появления густых белых паров для удаления  $HNO_3$ . После охлаждения раствор переводят в редуктор и прибавляют  $HCl$  и воду в таком количестве, чтобы в полученном растворе объемом 100 мл концентрация  $HCl$  была 6  $N$ , а  $H_2SO_4$  — 1  $N$ . К этому раствору прибавляют 1 мл 0,5%-ного раствора сафранина как индикатора и 100—150 г жидкой амальгамы кадмия; все встряхивают 10 мин. в атмосфере  $CO_2$ . После отделения амальгамы полученный трехвалентный молибден титруют 0,1  $N$  раствором  $CuSO_4$  до тех пор, пока фиолетовое окрашивание не будет сохраняться 30 сек. 1 мл 0,1  $N$   $CuSO_4$  соответствует 4,798 мг  $Mo$ . Продолжительность одного определения молибдена составляет 40—50 мин.

### Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена свинцом

Тонкодисперсный свинец в редукторе количественно восстанавливает шестивалентный молибден в сильносолянокислых растворах до трехвалентного состояния [1471]. Полученный трехвалентный молибден титруют раствором перманганата после добавления  $MnSO_4$  (см. также [1568]). Свинец для восстановления получают погружением цинковой палочки в концентрированный слабоподкисленный раствор ацетата свинца, промыванием выделившихся кристалликов свинца этанолом и эфиром, высушиванием их в вакууме и растиранием.

Штелик [1396] титровал молибден, восстановленный при помощи металлического свинца, раствором  $Ce(SO_4)_2$  с платиновым электродом в среде  $HCl$  (1:1) после добавления  $MnSO_4$ .

Гранулированный свинец количественно не восстанавливает шестивалентного молибдена [1569].

Есимура [1563] выполнил сравнительное исследование восстановления шестивалентного молибдена в редукторе Джонса, заполненного обычным порошкообразным свинцом и свинцом, активированным медью путем пропускания раствора  $CuSO_4$  произвольной концентрации в соляной кислоте. При этом концентрация соляной кислоты (1 $N$ ; 3 $N$  и 6 $N$ ) в анализируемом растворе, температура (20 и 60°С) и другие условия были одинаковыми при восстановлении молибдена в обоих редукторах. Полученный раствор трехвалентного молибдена прибавляли

к раствору  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  в избытке, затем производили титрование раствором  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . Опыты показали, что активирование свинцового редутора медью позволяет проводить количественное восстановление шестивалентного молибдена при более низкой кислотности как при комнатной температуре ( $20^\circ\text{C}$ ), так и при более высокой ( $60^\circ\text{C}$ ). Например,  $32,53 \text{ мг}$   $\text{Mo}$  в  $3 \text{ N}$   $\text{HCl}$  при  $20^\circ\text{C}$  восстанавливается в активированном свинцовом редуторе количественно, а в неактивированном редуторе — не полностью. При работе с активированным редутором скорость пропускания раствора имеет меньшее значение, чем при работе с неактивированным редутором. Таким образом, активирование свинцового редутора медью расширяет возможности его использования. Свинцовый редутор Джонса может работать при сравнительно высоких концентрациях свободной кислоты в анализируемом растворе. Необходимо позаботиться о том, чтобы частицы металлической меди из активированного свинцового редутора не попадали в приемник.

Аналогичные результаты были получены при восстановлении  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tl}^{\text{IV}}$  и  $\text{V}^{\text{V}}$ .

Жидкая амальгама свинца восстанавливает шестивалентный молибден до трехвалентного состояния [1264, 1265, 1363, 1568]. Титрование восстановленного раствора перманганатом в присутствии концентрированного  $\text{MnSO}_4$  дает очень хорошие результаты.

### Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена висмутом

**Восстановление амальгамой висмута.** Шестивалентный молибден количественно восстанавливается до пятивалентного состояния амальгамой висмута в солянокислом растворе в присутствии воздуха [18, 304, 322, 1362, 1364]. Концентрация соляной кислоты находится в пределах  $2,2\text{—}3 \text{ N}$  [1362]. В атмосфере  $\text{CO}_2$  восстановление молибдена идет до валентности ниже пяти [1362]. Восстановленный молибден титруют раствором перманганата после добавления  $20 \text{ мл}$  смеси Цимермана-Рейнгарда.

Концентрация соляной кислоты влияет на степень восстановления шестивалентного молибдена жидкой амальгамой висмута [1364]. В присутствии воздуха в среде  $1,7\text{—}2,6 \text{ N}$   $\text{HCl}$  шестивалентный молибден количественно восстанавливается до пятивалентного состояния; при концентрации выше  $4,8 \text{ N}$   $\text{HCl}$  молибден полностью восстанавливается до трехвалентного состояния (даже при соприкосновении с воздухом)\*. В атмосфере  $\text{CO}_2$  молибден восстанавливается до трехвалентного состояния при концентрации соляной кислоты выше  $4,8 \text{ N}$ .

\* При высокой концентрации  $\text{HCl}$  трехвалентный молибден стабилизируется.

Восстановление шестивалентного молибдена висмутовой амальгамой в среде серной кислоты происходит совершенно иначе [1364].

Ю. И. Усатенко и О. В. Даценко [322] восстанавливали шестивалентный молибден жидкой амальгамой висмута в среде 1,5—2,0 *N* HCl после отделения молибдена от других элементов катионитом (сульфоуголь). Они отмечают, что для восстановления более удобно применять амальгаму висмута, чем амальгаму цинка, так как нет необходимости удалять воздух.

Е. В. Анкудимова и В. И. Петрашень [18] восстанавливали Mo<sup>VI</sup> до Mo<sup>V</sup> амальгамой висмута в склянке емкостью 200 мл с притертой пробкой. После восстановления раствор фильтровали через сухой складчатый фильтр, аликвотную часть фильтрата оттитровывали. При определении 0,0535 г Мо было найдено от 0,0532 до 0,0536 г Мо. Молибден количественно восстанавливается до пятивалентного состояния при указанных условиях в среде 2*N* HCl. При использовании амальгам висмута и цинка удается определить шестивалентный молибден и трехвалентное железо [1364].

**Восстановление металлическим висмутом.** Вместо амальгамы висмута для восстановления шестивалентного молибдена часто более удобно применять металлический висмут. Хотя были предложены методики, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния металлическим висмутом в среде серной кислоты [110, 201, 294], однако оказалось [15, 18], что в этом случае молибден количественно не восстанавливается до пятивалентного состояния. Восстановление следует проводить в среде 1,0—1,5 *N* соляной кислоты [15, 17]. При более высокой концентрации HCl (1,75 *N* и выше) молибден начинает восстанавливаться до трехвалентного состояния.

При последующем титровании пятивалентного молибдена (полученного в среде 1,5 *N* соляной кислоты) раствором ванадата получают вполне удовлетворительные результаты. По точности этот метод не уступает гравиметрическому (в виде PbMoO<sub>4</sub>), однако времени затрачивается значительно меньше. Большие количества хлоридов калия и натрия (до 100 г/л) не влияют на результаты определения молибдена.

Висмутовый редутор для восстановления шестивалентного молибдена представляет бюретку с краном емкостью 50 мл, заполненную на 1/4 высоты зернами висмута 0,50—0,25 мм [15]. Металлический висмут готовят из химически чистой окиси, восстанавливая ее сахарным углем. При хранении редутор заполняют 1,0—1,25 *N* HCl.

Е. В. Анкудимова и В. И. Петрашень [17] определяли молибден в рудном концентрате путем восстановления шестивалент-

ного молибдена в висмутовом редукторе в солянокислом растворе и последующего титрования раствором ванадата. При кислотном разложении концентрата не удалось получить удовлетворительных результатов. Его разложение производят сплавлением с КОН (но не с NaOH).

Берут точную навеску (1 г) тонкоизмельченного и прокаленного в течение 2 час. при 300—310°C молибденового концентрата. Помещают приблизительно 6 г КОН на дно железного тигля, всыпают сверху навеску концентрата и снова помещают 6 г КОН. Берут тигель щипцами, и сплавление начинают с очень острого «облизывания» стенок тигля небольшим пламенем газовой горелки. Если начинается сильное вспучивание, то тигель на короткое время убирают с огня, пока оно не уменьшится. Сплавление продолжают около 10 мин. Его считают законченным, когда плав становится прозрачным, на стенках не видно черной пленки неразложившегося концентрата, а при застывании плав имеет коричневый цвет без черного налета. По окончании сплавления тигель убирают с огня, застывающий плав вращательным движением размещают по стенкам тигля и ставят на холодную металлическую плиту.

После остывания и растрескивания плава в тигель наливают воду до краев плава. Плав очень скоро отстает от стенок, и тогда содержимое тигля переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, охлаждают и доводят раствор в колбе до метки; перемешивают и по отстаивании осадка берут в две конические колбы (на 100 мл) по  $\frac{1}{10}$  части раствора. В каждую колбу прибавляют по 10 капель 30%-ной перекиси водорода для удаления главным образом органических восстановителей и кипятят 1 мин. Растворы охлаждают, в первую колбу прибавляют 1—2 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют соляной кислотой.

К количеству кислоты, затраченному на нейтрализацию щелочи, прибавляют то количество кислоты, которое необходимо по расчету для создания кислотности от 1,25 до 1,5 *N* (6,5—80 мл). Это суммарное количество кислоты сразу выливают во вторую колбу и быстро перемешивают (это обязательно). Раствор из первой колбы отбрасывают, а раствор из второй колбы пропускают через висмутовый редуктор (см. стр. 187). Из редуктора выпускают 1,0—1,25 *N* HCl так, чтобы уровень последней возвышался над поверхностью висмута на 2—3 мм. Выливают подготовленный описанным выше образом раствор в редуктор и пропускают его со скоростью 10—15 мл/мин. Затем колбу смывают 1—1,25 *N* HCl порциями по 10—15 мл и пропускают также через редуктор.

Раствор восстановленного молибдена (янтарного цвета) и промывные воды собирают в одну колбу, добавляют 12—15 мл концентрированной серной кислоты, 3—5 капель раствора фенилантрапилового кислоты и титруют раствором ванадата аммония до появления красно-фиолетовой окраски. Точность метода почти не уступает гравиметрическому свинцово-молибдатному методу. Этот метод отнимает в 2—3 раза меньше времени, чем гравиметрический.

При анализе одного и того же образца молибденового концентрата найдено гравиметрическим свинцово-молибдатным методом — 49,7; 49,4; 49,8; 49,6; 49,5; и 49,7% Мо, а описанным методом — 49,6; 49,6; 49,6; 49,6; 49,6; 49,6; 49,6; 49,6% Мо.

Шестивалентный молибден восстанавливают металлическим висмутом в среде 5—6 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при его определении в ферромолибдене [110].

Как восстановитель металлический висмут имеет преимущества.

1. Висмут переходит в раствор при восстановлении в стехиометрических количествах вследствие нерастворимости в разбавленных  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2. Ионы висмута не мешают последующему титрованию молибдена раствором окислителя, так как они бесцветны и не окисляются.

3. Чистый висмут, не содержащий  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sb}$  и других примесей, легко доступен.

### Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена амальгамой олова

Жидкая 10%-ная амальгама олова количественно восстанавливает шестивалентный молибден до трехвалентного состояния [297]. При последующем титровании раствором  $\text{KMnO}_4$  вместе с трехвалентным молибденом окисляется также образовавшееся в эквивалентном количестве двухвалентное олово. Восстановление и титрование проводят в атмосфере  $\text{CO}_2$  (редуктор Сомер). При восстановлении молибдена в среде  $\text{HCl}$  получают завышенные на 2—3% результаты, особенно при малых количествах молибдена. При восстановлении в среде 2—5  $N$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  получают точные результаты, не зависящие от количества молибдена. Подогревание до 60—70°  $\text{C}$  ускоряет процесс восстановления (оно заканчивается через 3—5 мин.). Восстановление при комнатной температуре заканчивается через 10 мин. Трехвалентное железо восстанавливается вместе с молибденом.

Серноокислые или солянокислые растворы  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{U}^{\text{VI}}$  восстанавливаются до  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  и  $\text{U}^{\text{IV}}$  при пропускании через редуктор, заполненный металлическим оловом или амальгамированным оловом [1562]. В случае серноокислых растворов титруют полученные  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  или  $\text{U}^{\text{IV}}$  раствором  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  в атмосфере  $\text{CO}_2$ .

### Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена металлической ртутью в солянокислых растворах

Возможность восстановления молибдата в среде  $\text{HCl}$  металлической ртутью была отмечена еще в 1921 г. [1057]. Шестивалентный молибден количественно восстанавливается до пятивалентного состояния при встряхивании раствора с металлической ртутью 5 мин., если концентрация  $\text{HCl}$  находится в пределах 2—3,5  $M$  [717, 825, 1569]. При концентрации  $\text{HCl}$  ниже 1  $M$  обычно образуется малорастворимая молибденовая синь [717]. При концентрации  $\text{HCl}$  выше 4  $M$  образуется трехвалентный молибден [717, 825]. В среде 9  $M$   $\text{HCl}$  молибден практически полностью восстанавливается до трехвалентного состояния [717] (получается оранжево-розовый раствор). Вероятно, происходит восстановление небольшой части молибдена до трехвалентного

состояния при концентрации  $\text{HCl}$  ниже  $3,5 \text{ M}$ , однако образовавшийся трехвалентный молибден окисляется кислородом до пятивалентного состояния в процессе фильтрования раствора (см. ниже).

Солянокислые растворы пятивалентного молибдена достаточно устойчивы на воздухе при комнатной температуре [717]. В течение первых 6—9 час. заметить окисление пятивалентного молибдена кислородом воздуха не удается, если концентрация  $\text{HCl}$  выше  $1 \text{ M}$ . При более низкой концентрации  $\text{HCl}$  пятивалентный молибден быстро окисляется.

Восстановление шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния производится следующим образом [717]. В бутылку помещают около  $25 \text{ мл}$  чистой ртути, вводят туда раствор соединения шестивалентного молибдена и прибавляют  $\text{HCl}$  до концентрации  $3 \text{ M}$ , энергично встряхивают. Молибден количественно восстанавливается через 5 мин. По окончании восстановления раствор декантируют на фильтр, фильтрат собирают в стакан емкостью  $600 \text{ мл}$ . Ртуть и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в бутылке промывают пять раз порциями по  $20 \text{ мл}$  разбавленной (1:5)  $\text{HCl}$ , каждый раз хорошо встряхивая, и раствор декантируют на фильтр. (Заметные количества перекиси водорода не образуются в течение нескольких секунд при встряхивании разбавленного раствора соляной кислоты с ртутью.) При таком способе работы вся ртуть и большая часть образовавшейся каломели остаются в бутылке; ртуть может быть многократно использована для восстановления.

Полученный таким образом раствор пятивалентного молибдена титруют раствором сульфата четырехвалентного церия в присутствии соединения двухвалентного железа с *o*-фенантролином [717]. При титровании концентрация кислоты должна быть выше  $2 \text{ N}$ , раствор объемом около  $300 \text{ мл}$  должен содержать не более  $0,25 \text{ г}$   $\text{Mo}$ . В противном случае может образоваться красный осадок, не взаимодействующий с избытком сульфата четырехвалентного церия; осадок затрудняет установление конечной точки титрования. Указанный осадок образуется, когда в кислом растворе находятся одновременно трехвалентный церий, шестивалентный молибден, соединение двухвалентного железа с *o*-фенантролином. Поэтому к титруемому раствору пятивалентного молибдена в  $2 \text{ NHCl}$  прибавляют 5—10  $\text{мл}$  концентрированной серной кислоты. Если необходимо, то раствор разбавляют добавлением  $2 \text{ N HCl}$  до указанной выше концентрации молибдена. Затем прибавляют две капли  $0,025 \text{ M}$  раствора соединения двухвалентного железа с *o*-фенантролином и титруют при комнатной температуре раствором сульфата четырехвалентного церия. В конечной точке наблюдается очень отчетливое изменение окраски.

Результаты определения молибдена приведены ниже.

Взято $\text{Mo}$ , г	Ошибка в определении $\text{Mo}$ , г
0,2494	—0,0002
0,2494	—0,0001
0,2494	0
0,1968	—0,0004
0,1968	—0,0005
0,0806	—0,0001
0,0806	—0,0001
0,0806	—0,0002

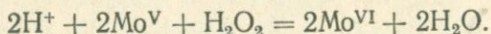
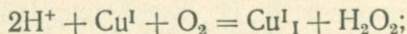
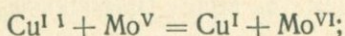
Определению молибдена ( $\sim 0,25$  г) не мешают 0,25 г ионов фосфата или арсената, 5 г солей аммония. Железо следует отделить осаждением в виде гидроксида при помощи аммиака.

Е. В. Анкудинова и В. И. Петрашень [18] при определении молибдена по методике Фурмана и Марри получили несколько заниженные результаты. При определении 0,0519 г Мо было найдено от 0,0515 до 0,0517 г Мо. Увеличение продолжительности встряхивания от 5 до 8 мин. не привело к улучшению результатов. Несколько заниженные результаты объясняются [18] образованием небольших количеств молибденовой сини при добавлении неподкисленного раствора молибдата к металлической ртути. Синяя окраска раствора при последующем добавлении соляной кислоты и встряхивании исчезает очень медленно. Если к раствору молибдата аммония прибавить соляную кислоту до концентрации 3—3,5 N, а затем перелить его в склянку с металлической ртутью, то синяя окраска не появляется, и для молибдена получают хорошие результаты. В этом случае при определении 0,0519 г Мо было найдено от 0,0517 до 0,0520 г Мо.

При определении макроколичеств молибдена получают удовлетворительные результаты несмотря на то, что при встряхивании металлической ртути с раствором соляной кислоты в присутствии кислорода воздуха (и в отсутствие соединений молибдена) образуются значительные количества перекиси водорода [1117]. Дело в том, что когда в растворе находится соединение молибдена, то образовавшаяся перекись водорода быстро разлагается каталитически. Весь молибден находится в пятивалентном состоянии. Однако при определении микроколичеств молибдена ( $\sim 0,005$  г) необходимо проводить восстановление в атмосфере инертного газа, чтобы исключить влияние кислорода воздуха и образование перекиси водорода.

Медь даже в небольших количествах очень сильно мешает определению молибдена [717, 1117]. Для него получают слишком низкие результаты. Медленная реакция аутоокисления пятивалентного молибдена кислородом воздуха резко ускоряется в присутствии меди как катализатора. Предполагается, что при этой реакции образуется перекись водорода в качестве промежуточного продукта. Когда раствор соединения пятивалентного молибдена, полученного в ртутном редукторе, фильтруют в присутствии воздуха, то происходит окисление следовых количеств ионов одновалентной меди кислородом с образованием перекиси водорода, которая затем окисляет некоторое количество пятивалентного молибдена. Вследствие протекания этой реакции для молибдена получают низкие результаты. В то же время при определенных условиях (1N HCl) пятивалентный молибден способен восстанавливать медь до одновалентного состояния.

Все протекающие реакции можно изобразить следующими уравнениями:



Такая схема процессов подтверждена экспериментально.

Опыты показывают, что в присутствии меди в среде 5*N* HCl пятивалентный молибден быстро окисляется кислородом воздуха.

Для титрования полученного пятивалентного молибдена могут быть применены сульфат четырехвалентного церия в присутствии ферроина [1240], дифенилбензидина [1240], соединения меди с фталоцианинтетрасульфокислотой [1303] или метаниловой желтой [488]; ванадат натрия в присутствии соединения меди с фталоцианинтетрасульфокислотой [1238] в присутствии *N*-фенилантрапилового кислоты [288, 293, 294, 333, 1240], дифенилбензидина [1240]; бихромат калия в присутствии *N*-фенилантрапиловой кислоты [1421] или дифенилбензидина [1421]. При соблюдении соответствующих условий во многих случаях получают удовлетворительные для молибдена результаты.

Разработан метод, основанный на восстановлении молибдена до трехвалентного состояния металлической ртутью в среде 26%-ной HCl при 80°С [1477]. Трехвалентный молибден оттитровывают потенциометрически 0,1 *N* раствором Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при 80°С и концентрации 18% HCl после добавления раствора MnSO<sub>4</sub>.

#### **Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена металлическим серебром**

Шестивалентный молибден количественно и быстро восстанавливается до пятивалентного состояния в среде 2 *M* HCl при 60—80°С [469, 825, 1510] и 3 *M* HCl при 20°С [825] при пропускании через редуктор, наполненный металлическим серебром. В среде 1 *M* HCl при комнатной температуре молибден не восстанавливается количественно до пятивалентного состояния [1510]. В среде 4 и 6 *M* HCl восстановление протекает при комнатной температуре до валентности ниже пяти [469]. В среде 6 *M* HCl и в конц. HCl молибден количественно восстанавливается до трехвалентного состояния [775, 818, 825]; полученный раствор окрашен в интенсивно-красный цвет [775, 825]. Восстановления молибдена до валентности ниже трех не наблюдается [825].

Для восстановления шестивалентного молибдена необходимо применять мелкоизмельченное металлическое серебро, не содержащее следов меди [775, 825]. Последняя ускоряет окисление

пятивалентного молибдена кислородом воздуха, вследствие чего получаются колеблющиеся и всегда слишком низкие для молибдена результаты.

Серебро следует получать цементацией чистым металлическим цинком из растворов  $\text{AgNO}_3$  [775, 825], причем для получения крупинок одинакового размера следует выделять из раствора только часть серебра. Порошкообразное серебро, приготовленное цементацией электролитной медью [1510], всегда содержит около 0,06%  $\text{Cu}$ , которую не удается удалить промыванием соляной кислотой [775]. Электролитически полученное серебро также содержит несколько сотых процента меди, если серебряный анод загрязнен медью [775].

Серебряные редукторы могут иметь различную активность [775]. В некоторых редукторах шестивалентный молибден количественно восстанавливается при комнатной температуре, в других — только при температуре 70—80° С. Редуктор после двухмесячного хранения, будучи заполнен 2 М  $\text{HCl}$ , теряет свою активность; его не удается регенерировать металлическим цинком.

Необходимый для восстановления серебряный редуктор [469, 1515] представляет вертикально поставленную трубку с внутренним диаметром 20 мм и высотой 180 мм с припаянным внизу крапом и пластинкой из пористого стекла в нижней части (или тампоном из стеклянной ваты); трубку наполняют порошкообразным металлическим серебром таким образом, чтобы получился столб высотой 120 мм. Анализируемый раствор пропускают сверху вниз, наливая его через капельную воронку. Для теплоизоляции редуктор снаружи покрывают слоем асбеста.

Для восстановления шестивалентного молибдена применяли также серебряный редуктор, заполненный обрезками серебряной жести ( $\sim 0,6 \times 0,5 \times 0,5$  мм) или проволоки [630]. Металлическое серебро подвергали специальной обработке. Раствор молибдата в 2 N  $\text{HCl}$  при 70° С пропускали через редуктор со скоростью 5 мл/мин. При титровании полученного раствора пятивалентного молибдена 0,05 N  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  или 0,05 N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  средняя ошибка из 50 определений составляла  $\pm 0,3\%$ .

Раствор, содержащий пятивалентный молибден в 2 М  $\text{HCl}$ , можно титровать раствором  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  в присутствии соединения о-фенантролина с двухвалентным железом в качестве индикатора [469]. Метод дает точные результаты при определении молибдена в отсутствие других восстанавливаемых веществ.

К 50 мл анализируемого раствора молибдата прибавляют  $\text{HCl}$  до концентрации 2 М, затем 3 мл ортофосфорной кислоты\* (уд. в. 1,689). Раствор нагревают до 60—80° С и пропускают его со скоростью 10 мл/мин. через серебря-

\* Ортофосфорная кислота не влияет на полноту и скорость восстановления шестивалентного молибдена, но существенно улучшает переход окраски индикатора в конечной точке.

ный редуктор, который до этого был нагрет пропусканьем 150 мл горячей 2 М НСl. Вытекающий раствор собирают в стакан емкостью 400 мл, и редуктор промывают при помощи 150 мл 2 М НСl. Первые несколько промываний производят при помощи горячего раствора НСl. Скорость пропускания последних 100 мл раствора увеличивают. Раствор охлаждают, прибавляют каплю 0,025 М раствора комплекса двухвалентного железа с о-фенантролином и титруют 0,1 N раствором  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . Последние 0,3—0,4 мл раствора  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  следует добавлять по каплям при энергичном перемешивании [469].

При добавлении титранта образующийся осадок фосфата четырехвалентного церия растворяется при перемешивании. В конечной точке титрования капля окислителя вызывает отчетливое обесцвечивание раствора.

Необходимо проводить контроль со всеми применяемыми реактивами (поправка составляет 0,02—0,10 мл раствора  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  в зависимости от содержания железа в кислотах). Нитраты (даже 0,2 мг) мешают определению молибдена, получают пониженные результаты. Мешают железо, вольфрам.

В случае слишком быстрого титрования пятивалентного молибдена раствором  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  при комнатной температуре получают колеблющиеся и слишком высокие результаты вследствие того, что осаждающийся фосфат четырехвалентного церия растворяется очень медленно и частично адсорбируется на образующемся коллоидальном  $\text{AgCl}$  [775]. Ошибка уменьшается при механическом перемешивании и медленном титровании (15—20 капель/мин) вблизи конечной точки (3 капли/мин). Лучше всего после восстановления шестивалентного молибдена довести концентрацию НСl до 4 М. В этом случае титрование производят с обычной скоростью, вблизи конечной точки раствор  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  прибавляют со скоростью 2—3 капли/мин. Переход окраски индикатора в этих условиях особенно отчетлив при искусственном освещении. Относительная погрешность составляет  $\pm 0,2\%$ . При титровании более 5 мг Мо в присутствии ферроина и потенциметрически получают практически одинаковые результаты [775]. При 1—5 мг Мо с ферроином в случае титрования 0,01 N  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  получают значительно более точные (погрешность 5%) и воспроизводимые результаты, чем при потенциметрическом титровании вследствие медленного установления потенциала (в среде 2 и 4 М НСl в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Вместо дорогостоящего  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  Вейнер и Борис [1515] успешно применяли для титрования пятивалентного молибдена в среде НСl раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (стандартизированный по  $\text{MoO}_3$ ); при этом ионы хлора не окисляются. Для ускорения реакции окисления пятивалентного молибдена бихроматом прибавляют  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , и титрование проводят при нагревании. В качестве индикатора используют дифениламин. Титрование раствором  $\text{KMnO}_4$  в присутствии ионов хлора после добавления  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на холоду дает в общем удовлетворительные результаты, если ко-

нечную точку устанавливать потенциометрически [1515]; переход окраски недостаточно отчетлив. 50 мл анализируемого раствора в 2 М НСl, должен содержать 200—300 мг МоО<sub>3</sub>. При значительно бóльших количествах МоО<sub>3</sub> восстановление в серебряном редуторе указанных размеров происходит недостаточно полно. К полученному желто-бурому раствору пятивалентного молибдена прибавляют 3—4 мл конц. Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> для ускорения реакции окисления, 4 капли 0,2%-ного раствора дифениламина в конц. Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и еще горячий раствор (40—50° С) титруют стандартизированным раствором К<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> до появления устойчивого голубого окрашивания. Желто-бурое окрашивание от пятивалентного молибдена в процессе титрования постепенно переходит в зеленое, обусловленное ионами Cr<sup>3+</sup>. Переход окраски в конечной точке очень отчетлив, при более высокой концентрации мешает зеленая окраска. Метод [775] дает всегда заниженные на 1% результаты при определении 150 мг Мо.

В случае титрования пятивалентного молибдена раствором бихромата в присутствии других индикаторов не удалось получить хороших результатов [775].

Восстановление молибдена в серебряном редуторе имеет существенные преимущества по сравнению с восстановлением другими восстановителями. Молибден количественно восстанавливается только до пятивалентного состояния; при этом условия могут изменяться в сравнительно широких пределах. Серебро при восстановлении переходит в малорастворимый хлорид, бóльшая часть которого остается в редуторе. Получаемые растворы не содержат ионов серебра. Сравнительно высокая стоимость серебра не может быть препятствием для широкого использования серебряного редутора, поскольку он работает длительное время и легко регенерируется. Приготовление редутора просто.

#### Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена металлическими сурьмой или медью.

Шестивалентный молибден в среде 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> восстанавливается металлической сурьмой, по-видимому, до пятивалентного состояния при температуре кипения раствора в атмосфере СО<sub>2</sub> [1565]. Сурьму берут в форме двух палочек весом по 20 г, которые прикрепляют к платиновой проволоке. Восстановление проводят в колбе емкостью 250 мл с обратным воздушным холодильником (стеклянная трубка 1 м) и трубкой для подвода СО<sub>2</sub>. По окончании восстановления молибдена в атмосфере СО<sub>2</sub> колбу закрывают пробкой, охлаждают, затем извлекают палочки сурьмы при помощи платиновой проволоки. Для титрования восстановленного молибдена подобрать подходящий окислитель не удалось. При комнатной температуре сурьма имеет небольшую восстановительную способность даже в случае высокой концентрации кислоты.

Шестивалентный молибден, а также пятивалентный ванадий и трехвалентное железо восстанавливаются в сернокислых растворах металлической медью [1561] в редуторе Джонса. Есимура [1561] безуспешно пытался титровать восстановленный раствор раствором Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; помехи вызывают ионы одновалентной меди, образующиеся в процессе восстановления. Замаскировать одновалентную медь не удалось.

Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена металлическими железом, никелем или кобальтом. Есимура [1563] изучал восстановление шестивалентного молибдена в редуторе Джонса, заполненном мелкими стружками неактивированного или активированного железа. Активирование железа производилось пропусканием раствора сульфата меди в соляной кислоте. Полученный трехвалентный молибден титровали раствором железозаммиачных квасцов в присутствии роданида калия. При таких опытах не удалось установить каких-либо определенных преимуществ каждого редутора вследствие трудности установления конечной точки титрования.

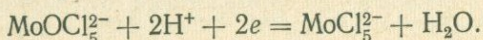
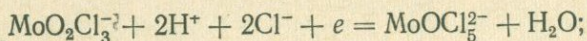
Шестивалентный молибден в среде  $3N$   $HCl$  восстанавливается металлическим никелем в редуторе Джонса при комнатной температуре так же быстро, как и свинцом [1565]. Скорость пропускания раствора —  $50$   $мл/мин$ . Выделение водорода не наблюдается. Восстановленный молибден титруют. При определении  $31,1$   $мг$   $Mo$  было найдено  $31,0$   $мг$   $Mo$ . Восстанавливаются также (при иной кислотности)  $Sn^{IV}$ ,  $U^{VI}$ ,  $W^{VI}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Ti^{IV}$ ,  $V^V$ .

Восстановление шестивалентного молибдена проводилось также металлическим никелем в форме пластинок  $1 \times 1 \times 0,2$   $см$  в среде  $6N$   $H_2SO_4$  при кипячении [1565]. Так как молибден при этом может частично восстановиться до трехвалентного состояния, то перед титрованием перманганатом его следует окислить кислородом воздуха до пятивалентного состояния. При определении  $31,1$   $мг$   $Mo$  было найдено  $30,9$   $мг$   $Mo$ . Другие элементы ( $Cu^{II}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sn^{IV}$ ,  $Ti^{IV}$ ,  $U^{VI}$ ,  $V^V$ ,  $W^{VI}$ ) также восстанавливаются и могут быть оттитрованы раствором  $KMnO_4$  или  $Ce(SO_4)_2$ .

Шестивалентный молибден количественно восстанавливается металлическим кобальтом в среде  $3,7$ — $1,7N$   $H_2SO_4$  до пятивалентного состояния [247]. В обычную капельную воронку емкостью  $100$   $мл$  помещают  $10$ — $12$   $г$  х. ч. кобальта в виде стружки,  $10$   $мл$  анализируемого раствора молибдата и серную кислоту (1:4) до концентрации  $1,7$ — $3,7$   $мол/л$ . Содержимое воронки встряхивают  $5$ — $10$   $мин$ . Возникает коричнево-желтое окрашивание раствора. Полученный раствор пятивалентного молибдена титруют раствором перманганата. При определении  $0,0465$   $г$   $Mo$  было найдено  $0,0470$ ;  $0,0461$ ;  $0,0461$ ;  $0,0461$  и  $0,0461$   $г$   $Mo$ .

### Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена двухвалентным хромом

Восстановление шестивалентного молибдена в среде соляной кислоты ионами двухвалентного хрома протекает ступенчато:



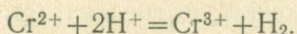
По окончании восстановления молибдена до пятивалентного, а затем — до трехвалентного состояния наблюдаются два отчетливых скачка потенциала платинового или вольфрамового индикаторных электродов [58, 135, 295, 510, 825, 1458]. В среде серной кислоты шестивалентный молибден также восстанавливается до пятивалентного, а затем — до трехвалентного состояния [58, 825]. Отчетливость скачков потенциала зависит от концентрации соляной или серной кислоты, присутствия различных ионов, природы материала индикаторного электрода и других факторов [58, 62, 295, 510, 825, 1458]. Различные условия титро-

вания шестивалентного молибдена описаны в монографии по хрометрии [54].

В случае титрования шестивалентного молибдена раствором соли двухвалентного хрома при самых различных условиях не наблюдается скачка потенциала, соответствующего образованию четырехвалентного молибдена [510, 825, 1458].

Весь молибден находится в пятивалентном состоянии [292, 294], если к сернокислому раствору молибдата прибавить избыток раствора  $\text{CrCl}_2$ , а затем оставить на воздухе; при этом избыток двухвалентного хрома и образовавшийся трехвалентный молибден окисляются.

Второй скачок находится при таких низких потенциалах, когда платиновый индикаторный электрод может частично функционировать как водородный электрод вследствие ускорения на его поверхности реакции:



Это приводит к уменьшению второго скачка потенциала. Изучение титрования шестивалентного молибдена с различными электродами из материалов, на поверхности которых наблюдается высокое перенапряжение водорода (металлическая ртуть, вольфрам, графит, тантал), показало следующее [58]: второй скачок потенциала при титровании молибдена в среде серной кислоты резко возрастает в случае замены платинового электрода вольфрамовым и графитовым. При титровании с ртутным электродом наблюдается один большой скачок потенциала, соответствующий окончанию восстановления молибдена до трехвалентного состояния. Кроме того, с ртутным электродом наблюдается еще один скачок потенциала до того, как молибден перейдет в трехвалентное состояние. Положение этого скачка изменяется от титрования к титрованию и связано с моментом исчезновения ранее образовавшейся пленки на поверхности ртути. Скачка потенциала по окончании восстановления шестивалентного молибдена до пятивалентного не наблюдается. Это может быть объяснено тем, что ртуть в сильнокислой среде восстанавливает небольшие количества шестивалентного молибдена до пятивалентного с образованием эквивалентных количеств ионов одновалентной ртути (на поверхности ртути наблюдается образование пленки). Реакция протекает на поверхности электрода. При титровании раствором соли двухвалентного хрома происходит восстановление как молибдена, так и образовавшихся ионов одновалентной ртути (пленка на ртути растворяется), поэтому наблюдается скачок потенциала в точке, соответствующей окончанию восстановления молибдена до трехвалентного состояния. Очевидно, ртутный индикаторный электрод может применяться только при титровании шестивалентного молибдена в чистых растворах и в присутствии таких элементов,

которые не восстанавливаются ионом двухвалентного хрома. Это обстоятельство сильно понижает практическую ценность ртутного индикаторного электрода.

Амальгамированный платиновый электрод в этом случае функционирует примерно так же, как платиновый, но не ртутный. С платиновым амальгированным электродом наблюдаются сравнительно небольшой, но отчетливый скачок потенциала по окончании восстановления шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния, а с платиновым электродом (при одинаковых условиях) наблюдается хорошо выраженный скачок потенциала. С платиновым и амальгамированным платиновым электродами отчетливого скачка потенциала по окончании восстановления пятивалентного молибдена до трехвалентного состояния не наблюдается при выбранных условиях. С танталовым электродом наблюдаются два отчетливых скачка потенциала по окончании восстановления шестивалентного молибдена до пятивалентного, а затем — до трехвалентного состояния. Однако этот электрод не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с вольфрамовым или графитовым электродами при выполнении потенциометрических титрований.

Следует отметить, что при титровании молибдена в среде серной кислоты потенциал всех изучаемых электродов при переходе  $\text{Mo}^{\text{V}}$  до  $\text{Mo}^{\text{III}}$  не устанавливается быстро, поэтому вблизи конечной точки нужно выжидать 2—3 мин. после добавления каждой новой порции раствора соли двухвалентного хрома.

При титровании шестивалентного молибдена в среде соляной кислоты с различными индикаторными электродами в общем отмечаются такие же особенности, как и при титровании в среде серной кислоты. Существенное отличие состоит в том, что с платиновым и амальгамированным платиновым электродами в среде соляной кислоты наблюдается вполне отчетливый второй скачок потенциала, в то время как в среде серной кислоты второй скачок потенциала с названными электродами не отмечается. Второй скачок потенциала с вольфрамовым и графитовым электродами в среде соляной кислоты весьма отчетлив и при идентичных условиях по величине примерно в два раза превышает скачок потенциала с платиновым индикаторным электродом, простираясь в область значительно более отрицательных потенциалов.

Потенциал платинового, амальгамированного платинового, графитового и танталового электродов в среде  $\text{HCl}$  (1:1) устанавливается медленно при восстановлении  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  до  $\text{Mo}^{\text{V}}$  и  $\text{Mo}^{\text{V}}$  до  $\text{Mo}^{\text{III}}$ . Потенциал вольфрамового и ртутного электродов устанавливается быстро.

Таким образом, вольфрамовый индикаторный, а также графитовый индикаторный электроды имеют несомненные преимущества по сравнению с платиновым электродом при титровании

шестивалентного молибдена в среде как серной, так и соляной кислоты. Наблюдаемый во второй точке эквивалентности отчетливый и достаточно большой скачок потенциала обеспечивает точное установление положения конечной точки титрования даже при пониженных количествах молибдена, что увеличивает надежность и точность его определений, в том числе и в присутствии других элементов.

По окончании восстановления шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния в среде соляной кислоты (2 : 1; 1 : 1 и 1 : 2) наблюдаются сравнительно небольшие, но вполне отчетливые скачки потенциала вольфрамового электрода. Первые скачки потенциала увеличиваются с уменьшением концентрации соляной кислоты. Вторые скачки потенциала при титровании в среде соляной кислоты, соответствующие окончанию восстановления пятивалентного молибдена до трехвалентного состояния, значительно больше первых. Величина скачков потенциала в этом случае увеличивается с повышением концентрации соляной кислоты.

До достижения первого скачка потенциал вольфрамового электрода в среде HCl устанавливается быстро. Между первым и вторым скачками потенциал устанавливается быстро в среде HCl (2 : 1) и (1 : 1) и медленно — в среде HCl (1 : 2).

В среде 10 и 4%-ной серной кислоты наблюдаются большие и отчетливые скачки потенциала вольфрамового электрода по окончании восстановления шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния. С уменьшением концентрации серной кислоты скачок потенциала несколько увеличивается.

Скачок потенциала по окончании восстановления пятивалентного молибдена до трехвалентного состояния в среде 10%-ной серной кислоты выражен менее отчетливо, чем первый скачок; он находится в области очень низких потенциалов, но вполне пригоден для использования в потенциометрическом титровании.

В среде 4%-ной серной кислоты второй скачок потенциала выражен сравнительно плохо. Титровать молибден в среде серной кислоты по второму скачку потенциала следует только в тех случаях, когда почему-либо нецелесообразно работать в среде соляной кислоты.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. В среде серной кислоты следует титровать молибден с вольфрамовым электродом по первому скачку, в среде соляной кислоты — по второму скачку потенциала, хотя в этом случае пригоден также и первый скачок потенциала. Неодинаковое поведение молибдена при титровании в среде серной и соляной кислот, по-видимому, объясняется различием состояния его ионов в шести-, пяти- и трехвалентном состоянии в таких растворах.

При титровании растворов шестивалентного молибдена раствором соли двухвалентного хрома конечную точку можно устанавливать амперометрическим методом с вращающимся платиновым микроэлектродом при потенциале от 0,4 до 0,6 в на фоне 4—5 N HCl или 4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [243]. После достижения конечной точки наблюдается возрастание диффузионного тока.

Молибден можно легко определять потенциометрически в присутствии V [105, 348, 692], Cu [58, 692], Ti [60, 692], W [135, 692], Cr [87, 135, 512], Fe [58, 60, 511—513, 692, 1354] и других элементов [87]. В некоторых случаях возможно последовательное определение одного или двух из названных элементов.

На реакции восстановления шестивалентного молибдена двухвалентным хромом основаны практически важные потенциометрические, а также амперометрические методы определения молибдена в молибдените [295], молибденово-вольфрамовых рудных концентратах [105], молибденово-вольфрамовых сплавах [105, 106], сталях [135, 243, 512, 523, 1414], ферромолибдене [58, 135, 243] и других материалах [197].

Последовательное титрование трехвалентного железа и шестивалентного молибдена раствором соли двухвалентного хрома или другого восстановителя может привести к удовлетворительным результатам только при их соизмеримых количествах. При определении небольших количеств молибдена в присутствии железа более целесообразно определять молибден по методу Клингера, Штенгеля и Коха [931]. Они определяли молибден в сталях, ферромолибдене, шлаках и рудах путем его восстановления при помощи металлического цинка в среде HCl, а затем довосстановления при помощи раствора CrCl<sub>2</sub> и последующего потенциометрического титрования трехвалентного молибдена раствором K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Первый скачок потенциала соответствует окончанию окисления избытка CrCl<sub>2</sub>, а второй — окончанию окисления трехвалентного молибдена.

### Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена трехвалентным титаном

Ионы трехвалентного титана при определенных условиях количественно восстанавливают шестивалентный молибден до пятивалентного состояния [825, 931, 933, 1313, 1454, 1458, 1541, 1547]. На этом основаны потенциометрические [1313, 1454, 1458, 1541, 1547] и визуальные [151, 1313] методы определения молибдена. В качестве индикатора применяли моноиндигосульфокислоту [151]. Возможно последовательное потенциометрическое или визуальное титрование двухвалентной меди и шестивалентного молибдена [1313], определение молибдена в присутствии вольфрама [151, 929, 931], определение молибдена в гетерополикислотах [151]. При определении молибдена в ферромолибдене [1547] и

сталиях [929, 931, 1313, 1465] необходимо сначала отделить железо.

При определении молибдена в сталях восстановлением  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  избытком титрованного раствора  $\text{TiCl}_3$  (после отделения железа) и оттитровыванием последнего раствором  $\text{FeCl}_3$  в присутствии  $\text{KSCN}$  [1464] были получены плохо воспроизводимые и недостаточно точные результаты.

Изучалась возможность титрования различными окислителями пентавалентного молибдена, полученного восстановлением при помощи солей трехвалентного титана [294, 1396].

### Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена хлоридом двухвалентного олова

Шестивалентный молибден в среде  $\text{HCl}$  (1 : 1) количественно восстанавливается хлоридом двухвалентного олова до пентавалентного состояния [626, 825, 1396, 1479]. По окончании восстановления наблюдается отчетливый скачок потенциала платинового индикаторного электрода. Количественное восстановление шестивалентного молибдена до пентавалентного состояния наблюдается также в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 : 3) при добавлении 2—3 мл конц.  $\text{HCl}$  [1479]. В менее кислой среде потенциал индикаторного электрода устанавливается плохо и скачок потенциала не отчетлив [1479]. Вблизи конечной точки титрования концентрация  $\text{HCl}$  должна быть (1 : 1). Небольшие количества соли Мора (0,05 г) ускоряют установление потенциала электрода [330, 1479].

Характер восстановления шестивалентного молибдена хлоридом двухвалентного олова в значительной степени зависит от концентрации  $\text{HCl}$  в растворе [825, 981]\*. При очень высокой концентрации  $\text{HCl}$  молибден может восстанавливаться до трехвалентного состояния [825, 981].

Потенциометрическое титрование шестивалентного молибдена производят в среде  $\text{HCl}$  (1 : 1) в атмосфере  $\text{CO}_2$  [1479]. При последовательном титровании шестивалентного хрома и шестивалентного молибдена или пентавалентного ванадия и шестивалентного молибдена получают удовлетворительные результаты [1479]. Молибден можно успешно определять в сталях после отделения железа, вольфрама и других элементов [92, 285, 330, 332, 523, 626, 929, 931, 1479], в рудах и породах [956].

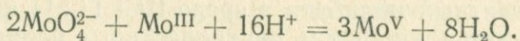
Была изучена возможность титрования пентавалентного молибдена, полученного восстановлением при помощи  $\text{SnCl}_2$  растворами  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  [1396],  $\text{KMnO}_4$  [1396], ванадата [981].

\* В. С. Сырокомский и Ю. В. Клименко [294] сообщают, что растворы  $\text{SnCl}_2$  восстанавливают шестивалентный молибден медленно и неполно при различных температурах и концентрациях кислоты. Условия проведения опытов не указаны. Данные о том, что двухвалентное олово может восстанавливать шестивалентный молибден до двухвалентного [666] или четырехвалентного [615] состояния несомненно ошибочны.

Продолжен метод определения шестивалентного молибдена, основанный на добавлении избытка  $K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$  и иодометрическом титровании последнего [896].

### Методы, основанные на восстановлении шестивалентного молибдена трехвалентным молибденом

В солянокислых растворах шестивалентный молибден количественно восстанавливается до пятивалентного состояния раствором соли трехвалентного молибдена [61, 1260]. При определенных условиях реакция протекает строго стехиометрически в соответствии с уравнением:



В точке эквивалентности наблюдается отчетливый скачок потенциала платинового индикаторного электрода. Для шестивалентного молибдена получают удовлетворительные результаты. Определению молибдена не мешают многие элементы.

Растворы солей трехвалентного молибдена получают восстановлением шестивалентного молибдена амальгамированным цинком или на свинцовом катоде [59]. Сильносолянокислые растворы соединений трехвалентного молибдена красного цвета устойчивы на воздухе более 1—2 час. [631]. Титрование проводят в атмосфере  $CO_2$ .

### Метод, основанный на восстановлении гидразином

Разработан титриметрический метод определения шестивалентного молибдена, основанный на его количественном восстановлении небольшим избытком сульфата гидразина в среде 1—2 *M*  $HCl$  при нагревании в течение 10 мин. на водяной бане [1239]. После охлаждения к раствору прибавляют соляную кислоту до концентрации 4 *M*, затем 5 мл сиропообразной  $H_3PO_4$  (на 50 мл раствора) и 0,5 мл 0,1%-ного раствора дифенилбензидина; все титруют 0,05 *N* раствором сульфата четырехвалентного церия до появления фиолетового окрашивания. Пятивалентный молибден можно титровать также в среде 3 *N*  $HCl$  после добавления 5 мл сиропообразной  $H_3PO_4$  в присутствии ферроина. Избыток гидразина не мешает титрованию пятивалентного молибдена.

Полученный пятивалентный молибден можно оттитровать стандартизированным раствором ванадата натрия. Для этого к раствору прибавляют  $H_2SO_4$  до концентрации 8 *N*, 2 капли 0,1%-ного раствора *N*-фенилантраниловой кислоты и титруют раствором ванадата до появления розового окрашивания. Мож-

но также к раствору пятивалентного молибдена прибавить HCl до концентрации 4N, 5 мл сиропообразной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и 1 мл 1M раствора щавелевой кислоты, 0,5 мл 0,1%-ного раствора дифенилбензидина и оттитровать раствором ванадата натрия.

### Метод, основанный на восстановлении перхлоратом одновалентной ртути в присутствии роданидов

Перхлорат одновалентной ртути количественно восстанавливает шестивалентный молибден в присутствии ионов роданида до пятивалентного состояния [307]. Восстановление протекает на холоду в 1,0—1,5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Нитрат одновалентной ртути в отсутствие ионов роданида не восстанавливает шестивалентного молибдена.

Для определения шестивалентного молибдена [307] к анализируемому раствору прибавляют серную кислоту с таким расчетом, чтобы при разбавлении до 80—100 мл концентрация ее составляла 1,0—1,5 мол/л. Затем прибавляют 50—60 мл воды, 10 мл 40%-ного раствора роданида аммония и 0,5 мл 10%-ного раствора иодида калия. Подготовленный таким образом раствор титруют 0,07—0,1 N раствором перхлората одновалентной ртути с платиновым индикаторным электродом. В конечной точке наблюдается небольшой, но отчетливый скачок потенциала. Потенциал устанавливается быстро.

При определении 0,018—0,096 г Мо ошибка не превышает +0,84%. При кислотности выше 1,5—2N получаются заниженные результаты.

Электрод после каждого титрования обрабатывают горячей хромовой смесью и прокаливают.

Применять нитрат одновалентной ртути вместо перхлората нельзя, так как в этом случае совершенно невозможно установить конечную точку титрования.

Титрование шестивалентного молибдена раствором Hg<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> не мешает вольфрам. Выпадающий при подкислении раствора осадок вольфрамовой кислоты практически не влияет на титрование. Так, при определении 0,0220 г Мо в присутствии 0,14 г W ошибка составляет +0,46%.

### Другие титриметрические методы, основанные на реакциях восстановления и окисления

Есимура [1564] для восстановления Mo<sup>VI</sup>, W<sup>VI</sup>, Fe<sup>III</sup>, Ti<sup>IV</sup>, V<sup>V</sup> и других элементов применял легкоплавкие сплавы Вуда и Розе. Когда раствор нагрет, то сплав взаимодействует в жидком состоянии. По окончании восстановления охлаждают водой и затвердевший сплав удаляют. Полученные Mo<sup>III</sup>, W<sup>III</sup>, Fe<sup>II</sup>, Ti<sup>III</sup> и V<sup>II</sup> окисляют избытком K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> или Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; определение заканчивают обычным путем.

Для восстановления молибдена жидкими амальгамами цинка, олова или кадмия применяли обычные делительные воронки [1424].

Реакция восстановления шестивалентного молибдена раствором соли трехвалентного ниобия не позволила разработать удовлетворительный метод для молибдена [292, 294]. Трехвалентный ниобий, вероятно, образует с молибденом сильноокрашенные соединения. Они не разрушаются даже большим избытком окислителя.

Было изучено электролитическое восстановление шестивалентного молибдена [88, 1142, 1473].

Опубликованы работы по окислению трех- и пентавалентного молибдена различными окислителями при потенциометрическом или индикаторном контроле за ходом реакции [549, 720, 849, 1039, 1114, 1237, 1259, 1261—1263, 1397, 1423, 1567].

Бруцин, добавляемый в форме 0,1%-ного раствора в 3 *N* уксусной кислоте, может служить как индикатор при титровании растворов пентавалентного молибдена раствором  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  [1304]. Трифенилметановые красители (эриоглауцин А, эриогрин В и ксиленцианол FF) не являются удовлетворительными редоксиндикаторами при титровании пентавалентного молибдена раствором соли четырехвалентного церия в среде  $\text{HClO}_4$  [1241].

Молибден можно определять титрованием осадка  $\text{MoS}_3$  в сильнощелочной среде раствором иода; при этом сера окисляется до ионов сульфата [709].

---

## ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА \*

### Определение молибдена в форме роданидных соединений

Различные варианты роданидного метода определения небольших количеств молибдена часто применяют на практике [11, 33, 95, 273, 597, 917, 1360] вследствие их высокой чувствительности, селективности и доступности необходимых реагентов. Оптическую плотность растворов роданидных соединений пятивалентного молибдена измеряют непосредственно или роданидные соединения молибдена экстрагируют органическими растворителями и измеряют оптическую плотность полученных экстрактов.

Длительное время роданидный метод определения молибдена считался одним из наиболее надежных фотометрических методов [95], хотя он имеет существенные недостатки. Количественное протекание восстановления шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния при получении роданидных соединений трудно контролировать. При умеренной концентрации кислоты в растворе (1—4 М) в процессе восстановления шестивалентного молибдена наблюдается тенденция к образованию соединения синего цвета, в котором часть молибдена находится в пяти-, а часть — в шестивалентном состоянии. Молибден в этом соединении восстанавливается количественно до пятивалентного состояния очень медленно и плохо. Пятивалентный молибден в соединении голубого цвета плохо взаимодействует с ионами роданида с образованием характерно окрашенных роданидных соединений. Поэтому шестивалентный молибден следует восстанавливать до пятивалентного в сильнокислой среде, когда исключено образование молибденовой сини. По окончании восстановления раствор можно разбавить водой; при этом молибденовой сини уже не образуется.

\* Определение молибдена атомно-абсорбционным спектрофотометрическим методом см. [602, 602a].

Влияние полимеризации соединений молибдена на точность его определения роданидным методом практически не изучено.

Оптическая плотность получаемых растворов роданидных соединений пентавалентного молибдена зависит от многих факторов. Поэтому Краутамел и Джонсон [597] не рекомендуют метод определения молибдена, основанный на измерении оптической плотности водных растворов роданидных соединений пентавалентного молибдена. См. также [655].

Для получения более надежных результатов рекомендуется производить определение не в водной среде, а в водно-ацетоновой (или же в присутствии другого органического растворителя, смешивающегося с водой). Другой путь улучшения метода состоит в экстракции роданидных соединений молибдена несмешивающимися с водой органическими растворителями. Однако далеко не всегда удастся получить хорошо воспроизводимые и надежные для молибдена результаты. Более или менее точные результаты получают, если измеряемый и стандартные растворы были приготовлены по возможности при идентичных условиях.

Вопрос о точности и воспроизводимости результатов определения малых количеств молибдена роданидным методом (с  $\text{SnCl}_2$ ) неоднократно обсуждался в литературе (см., например, [251, 260]).

Определение молибдена в виде роданидных соединений без экстракции.

Общие замечания

Выполнено большое число исследований для нахождения оптимальных условий фотометрического определения молибдена роданидным методом [26, 32а, 117, 123, 219, 264а, 264б, 300, 353, 358, 593, 603, 604, 650, 839]. Различные авторы указывают на самые различные оптимальные условия. Изучалось влияние природы и концентрации кислоты, концентрации и последовательности прибавления реагентов и других факторов на величину оптической плотности и ее постоянство. О влиянии отдельных факторов имеется множество взаимоисключающих утверждений.

В результате систематического изучения влияния концентрации соляной кислоты, роданида калия, хлорида двух- и четырехвалентного олова, серной кислоты на интенсивность окрашивания роданидных соединений молибдена рекомендуются [839] следующие оптимальные условия: 5%  $\text{HCl}$ , 0,6%  $\text{KSCN}$ ,  $>0,1\%$   $\text{SnCl}_2$ . При указанных условиях получается максимальная и наиболее устойчивая окраска. Все же, видимо, только часть молибдена находится в форме окрашенного соединения, а устойчивость окрашивания остается недостаточно большой.

При фотометрическом определении молибдена роданидным методом необходимо контролировать концентрацию кислоты в растворе [123, 650, 839]. Оптимальная концентрация соляной кислоты составляет 1,2—2 *мол/л* [650, 839]. По другим данным [300], при концентрации серной или соляной кислот в пределах разбавления от 1 : 5 до 1 : 7 окрашивание от роданидных соединений пентавалентного молибдена вполне устойчиво (заметно не изменяется 30 мин. и более).

Устойчивая окраска растворов роданидных соединений пентавалентного молибдена развивается быстро в среде хлорной и серной кислот при использовании в качестве восстановителя  $\text{SnCl}_2$ , если концентрация серной кислоты равна 10—15% [593]. При более низкой и более высокой концентрации серной кислоты постоянная оптическая плотность достигается очень медленно. В среде одной хлорной кислоты постоянная величина оптической плотности достигается быстро, если ее концентрация не ниже 17%. Концентрация серной или хлорной кислот влияет на величину оптической плотности растворов.

Соединения пентавалентного молибдена с роданидом устойчивы и в присутствии азотной (но не азотистой) кислоты [264а, 283, 300]. Однако многие исследователи подчеркивают необходимость полного удаления азотной кислоты до получения роданидных соединений молибдена.

В водных растворах, особенно при низких концентрациях роданида, образующиеся соединения молибдена сравнительно быстро разлагаются, что препятствует достаточно точному измерению оптической плотности и получению надежных результатов. Экстракция роданидных соединений не смешивающимися с водой органическими растворителями (диэтиловый эфир, сложные эфиры, высшие спирты) повышает их устойчивость.

В среде 2—3 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  максимум светопоглощения роданидного комплекса молибдена меняется с изменением концентрации роданида и не зависит от природы восстановителя [219]. При отношении в растворе  $\text{Mo}^V : \text{SCN} = 1 : 5$  в среде 3,5 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (восстановитель КЖ) максимум на кривой светопоглощения находится при 505 *мк*, а при концентрации роданида  $\geq 0,2$  *M* — при 460 *мк*.

Максимум абсорбции водных растворов роданидных соединений пентавалентного молибдена (в отсутствие ацетона) при высокой концентрации ионов роданида находится при 460 *мк*, кажущийся молярный коэффициент погашения комплекса янтарного цвета равен 12 300 в присутствии железа (22° С, 0,60 *M*  $\text{KSCN}$ , 1 *M*  $\text{HCl}$ ) [1184]. В отсутствие железа кажущийся молярный коэффициент погашения равен 6300 в 0,123 *M*  $\text{KSCN}$  [1184]

В водной и водно-ацетоновой среде при концентрации соляной кислоты меньше 0,25 *M* пентавалентный молибден образует сначала роданидное соединение красного цвета, которое

затем переходит в более устойчивое соединение оранжевого цвета [597]. Соединение красного цвета ( $8,19 \cdot 10^{-5} M Mo^V$ ) в среде  $0,12 M HCl$  при концентрации 60% ацетона,  $0,06 M NH_4SCN$  имеет максимум поглощения при 512 мк, а соединение оранжевого цвета — при 460 мк. Изобестическая точка находится при 492 мк [597].

Л. Б. Зайчикова [133] при определении молибдена в виде роданидных соединений применяла в качестве восстановителя тиомочевину в присутствии катализатора — соли меди, которая образует растворимый бесцветный тиомочевинный комплекс, не мешающий определению молибдена. В отсутствие меди тиомочевина восстанавливает шестивалентный молибден, а также трехвалентное железо чрезвычайно медленно. Оптимальная концентрация серной кислоты находится в пределах 9—10 об. % При понижении концентрации кислоты окраска раствора принимает розоватый оттенок, при повышении — устойчивость окраски уменьшается. В присутствии 10 мг  $Cu$  максимальная оптическая плотность достигается через 5 мин.

Железо влияет на окраску раствора, придавая ей розоватый оттенок. Поэтому при изготовлении шкалы надо учитывать присутствие железа [133].

Последовательность прибавления реактивов имеет существенное значение. Следует сначала прибавлять раствор соли меди (в случае ее отсутствия в анализируемом растворе), затем раствор тиомочевины, а потом роданид\* [133, 200].

Тиомочевина при определенных условиях позволяет получать устойчивые во времени растворы молибденроданидных соединений, удовлетворительно подчиняющиеся закону Бера в широком интервале концентраций молибдена [200]. Оптическая плотность растворов не зависит от температуры в пределах 0—18° С. Наибольшая оптическая плотность наблюдается при концентрации  $NaCl$ , равной 8—12%. На величину оптической плотности не влияют 4—13%  $NH_4Cl$ , 6—18%  $MgSO_4$ , 8%  $(NH_4)_2SO_4$ . Азотная кислота задерживает развитие окраски. Замечается тенденция к некоторому уменьшению оптической плотности при больших количествах соли меди.

А. И. Лазарев и В. И. Лазарева [183] применили аскорбиновую кислоту как восстановитель при фотометрическом определении молибдена. Аскорбиновая кислота восстанавливает молибден до пятивалентного состояния. Оптимальные условия образования молибденроданидных соединений следующие: 1,4 мол/л  $H_2SO_4$ , 0,6 мол/л  $NH_4SCN$ , 0,05% мол/л аскорбиновой кислоты.

\* Для сравнения интенсивности окрасок может служить шкала имитирующих растворов, приготовленная из различных количеств 0,5%-ного раствора  $K_2Cr_2O_7$  и 5%-ного раствора  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , содержащего 1 мл конц.  $HCl$  в 1 л [133]. См. также [1119, 1120, 1417].

Оптическая плотность достигает максимума через 10 мин. Прибавление аскорбиновой кислоты до и после добавления роданида не влияет заметно на оптическую плотность растворов. Анионы азотной кислоты не влияют до концентрации 0,15 *мол/л*, при более высокой концентрации образуется муть.

Восстановление трехвалентного железа, особенно в присутствии роданидов, лимонной или щавелевой кислоты, протекает медленно, необходимо увеличивать продолжительность стояния до 20 мин. и концентрацию аскорбиновой кислоты до 0,1 *мол/л* [183]. При этом в присутствии ионов хлора окраска роданидных соединений железа исчезает особенно медленно. Поэтому при определении молибдена в сталях соляную кислоту надо удалять выпариванием. Присутствие в растворе соединений шестивалентного вольфрама с лимонной или щавелевой кислотой не мешает определению молибдена.

При фотометрическом определении молибдена в форме роданидных соединений в качестве восстановителя был успешно применен иодид калия (взятый в избытке) при добавлении сульфита натрия, что позволило избежать восстановления молибдена до валентности ниже пяти [96]. Окраска получаемых растворов более устойчива и развивается быстрее, чем при использовании  $\text{SnCl}_2$ , чувствительность метода сохраняется прежней. Растворы подчиняются закону Бера в интервале 0,2—20 *мг/мл* Мо. Оптимальная оптическая плотность растворов роданидных соединений молибдена наблюдается при концентрации иодида калия, равной 1%, и не изменяется в случае дальнейшего увеличения его концентрации до 3—4% [96]. Оптическая плотность сохраняется без изменения в течение нескольких часов. Необходимая концентрация иодида калия зависит от количества присутствующего трехвалентного железа. Стократные количества железа не мешают восстановлению молибдена иодидом калия.

Для восстановления шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния иодидом калия большое значение имеет концентрация  $\text{HCl}$  в растворе. Л. Б. Гинзбург и Ю. Ю. Лурье [96] проводили восстановление в среде 3—4 *М*  $\text{HCl}$ . Хоу [829] рекомендует проводить восстановление в среде 2 *М*  $\text{HCl}$ . Такая концентрация  $\text{HCl}$  оптимальна для развития окраски, вызванной роданидными соединениями пятивалентного молибдена. Максимальная окраска развивается через 20 мин., сохраняется 1 час, затем начинает уменьшаться. В среде 3 *М*  $\text{HCl}$  оптимальная окраска появляется уже через ~2 мин., но затем она начинает уменьшаться. В 1 *М*  $\text{HCl}$  окраска развивается медленно, достигая наибольшего, но не максимально возможного значения через 40 мин\*.

\* Для повышения избирательности определения молибдена в присутствии висмута оптическую плотность раствора следует измерять при 520 *мкм* [373].

При восстановлении шестивалентного молибдена иодидом калия в среде 2 М НСl добавление капли 0,1 М раствора  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{CuCl}_2)$  или  $\text{FeSO}_4[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)]$  в концентрированной НСl (до прибавления КJ и  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) в каждом случае увеличивает скорость развития окраски, но не влияет на конечную величину оптической плотности [829]. Медь влияет на скорость развития окраски более сильно, чем железо.

Кроутамел и Джонсон [597] восстанавливали шестивалентный молибден до пятивалентного состояния при помощи  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Если молибден определяют в водно-ацетоновой среде, то восстанавливают двухвалентную медь (а также трехвалентное железо) добавлением небольших количеств раствора  $\text{SnCl}_2$ . Если роданидные соединения пятивалентного молибдена экстрагируют диэтиловым эфиром, то двухвалентную медь не восстанавливают. Восстановление шестивалентного молибдена при помощи  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  обеспечивает возможность определения молибдена в присутствии вольфрама, который остается в шестивалентном состоянии [597].

Капрон и Хехман [895] показали, что некоторые растворимые в воде малолетучие органические растворители (гликолевые эфиры) увеличивают стабильность и устойчивость окрашивания растворов роданидных соединений пятивалентного молибдена\*. Из изученных гликолевых эфиров — целлосольва, диэтилцеллосольва, бутилцеллосольва, карбитола, метилкарбитола и бутилкарбитола — наиболее пригодны бутилкарбитол (монобутиловый эфир диэтиленгликоля) и бутилцеллосольв (монобутиловый эфир этиленгликоля). Получаемое в присутствии последних двух растворителей окрашивание в первые 5 мин. немного уменьшается, а затем остается постоянным в течение 24 час. Максимум абсорбции находится при 470 мк. Одинаково точные результаты получают при добавлении органического растворителя до или после прибавления роданида калия. Если органический растворитель прибавляют после введения хлорида двухвалентного олова, то получают низкие для молибдена результаты.

Ацетон стабилизирует окрашенные соединения пятивалентного молибдена с роданидом и повышает чувствительность фотометрического определения молибдена [597, 650, 1341]. В однофазной среде (60% ацетона и 40% воды) окрашенные роданидные соединения пятивалентного молибдена янтарного цвета вполне устойчивы [597], во всяком случае более устойчивы, чем в водном растворе.

Образующийся в среде 60%-ного ацетона при концентрации соляной кислоты 1 М и высокой концентрации ионов роданида комплекс  $\text{MoO}(\text{SCN})_3$  янтарного цвета имеет максимум поглощения при  $\sim 460$  мк в отсутствие

\* См. также [936].

или в присутствии железа и меди. При указанных условиях почти весь молибден находится в форме  $\text{MoO}(\text{SCN})_3$ . В присутствии меди кажущийся молярный коэффициент погашения при 460 мкм равен 18 800 при концентрации 0,33 М  $\text{KSCN}$  [21]. Эта величина хорошо согласуется с ранее найденной величиной  $18\,700 \pm 150$  при концентрации 0,60 М  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и остальных примерно одинаковых условиях [597]. В присутствии железа в среде 60%-ного ацетона при 460 мкм кажущийся молярный коэффициент погашения растворов  $\text{MoO}(\text{SCN})_3$  равен 19 700, а в отсутствие железа — 10 500 [1184].

В случае применения ацетона как восстановителя, обеспечивающего увеличение чувствительности метода и предотвращающего быстрое уменьшение янтарно-желтой окраски растворов [650], анализируемый раствор выпаривают или разбавляют таким образом, чтобы он содержал 5—1000 мкг Мо в 20 мл. Помещают 20 мл раствора в мерную колбочку емкостью 50 мл и прибавляют такое количество соляной кислоты, чтобы ее концентрация после разбавления раствора до 50 мл была 1,2—2 N. Если был взят водный раствор молибдена, то достаточно прибавлять 7 мл концентрированной соляной кислоты. Прибавляют 3 мл 10%-ного раствора роданида калия и 15 мл ацетона, все нагревают 20 мин. на водяной бане при 60—70°С (при этом, кроме шестивалентного молибдена, так же восстанавливается трехвалентное железо, если его было не слишком много). Если количество молибдена находится в указанных выше границах, то потери ацетона в процессе нагревания не имеют большого значения, даже когда оно продолжается 2—3 часа. После охлаждения раствор разбавляют до метки, измеряют оптическую плотность при 420 мкм. Количество молибдена находят по калибровочной кривой, построенной по растворам с известным содержанием молибдена.

Ионы трехвалентного железа мешают, если их концентрация велика [650]. В присутствии ионов  $\text{Fe}^{3+}$  при восстановлении образуется осадок. Если концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в конечном растворе превышает 100 мкг/мл, то его нужно удалить до прибавления  $\text{HCl}$ ,  $\text{KSCN}$  и ацетона лучше всего осаждением путем увеличения рН при помощи аммиака. При концентрации железа меньше 100 мкг/мл его можно не удалять, однако продолжительность нагревания при восстановлении следует увеличить до ~1 часа, что является недостатком.

Предложены различные другие варианты роданидного метода определения молибдена [604, 877, 1153, 1242, 1425].

А. К. Бабко и О. Ф. Драко [29] показали возможность фотометрического определения молибдена в виде роданидных соединений в присутствии в растворе примерно равных количеств вольфрама при определенных условиях. Роданидные соединения пятивалентного молибдена менее диссоциированы, чем роданидные соединения пятивалентного вольфрама.

Определению молибдена роданидным методом мешает рений. Его часто определяют при помощи роданида и  $\text{SnCl}_2$  [722].

Г. М. Ганзбург и М. С. Гаухман [91] показали возможность определения молибдена в сталях методом фотоколориметрического титрования, основанным на образовании молибденроданидных соединений. Метод дает удовлетворительные результаты и занимает 25 мин. В качестве титрующего реактива применяют 0,5 N раствор роданида аммония, восстановителем служит раствор  $\text{SnCl}_2$ .

## Определение молибдена в рудах и концентратах

Разработан быстрый метод определения небольших количеств молибдена в вольфрамовых и молибденовых рудах (после удаления железа) в форме роданидных соединений в водно-ацетоновом растворе с применением  $\text{SnCl}_2$  в качестве восстановителя и цитрата аммония для устранения помех от вольфрама [773]. Железо дает значительную ошибку и должно быть полностью удалено.

При определении 0,2—3% Мо в молибденсодержащих рудах и продуктах их переработки [96] 0,1—0,5 г анализируемого материала растворяют в 10—15 мл царской водки. Затем добавляют 10 мл серной кислоты (1:1) и нагревают до выделения густых белых паров; охлаждают, прибавляют 30—40 мл воды, кипятят для растворения солей, переводят раствор в мерную колбочку емкостью 100 мл, прибавляют воду до метки и перемешивают. Аликвотную часть раствора (0,06—0,6 мг Мо) переводят в мерную колбочку или цилиндр емкостью 50 мл, прибавляют 35 мл соляной кислоты (1:3), 3 мл 20%-ного раствора роданида, 1 г иодида калия и 1 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора сульфита натрия. После прибавления каждого из реагентов производят перемешивание раствора. Прибавляют до метки соляную кислоту (1:3) и измеряют оптическую плотность через 10 мин. с зеленым светофильтром (максимум пропускания при 520—560 мкм). Одновременно проводят контрольный опыт. Количество молибденов находят от калибровочной прямой. Метод дает удовлетворительные результаты.

Разработан быстрый и чувствительный метод фотометрического определения небольших количеств молибдена в шеелитовых рудах и концентратах [829], основанный на использовании иодида калия как восстановителя. Для удаления элементарного мода применяют сульфит натрия. Концентрация соляной кислоты должна быть 2 М. Если присутствуют большие количества вольфрама, то его удерживают в растворе добавлением цитрата аммония. Анализируемый материал переводят в растворимое состояние сплавлением с NaOH.

При пятнадцати определениях молибдена в шеелитовом концентрате, содержащем 70%  $\text{WO}_3$ , выполненных в течение нескольких дней, было найдено в среднем 2,63% Мо со стандартным отклонением 0,03. Определению молибдена не мешает до 5 мг  $\text{Sb}^{\text{III}}$ , поскольку сурьма образует с иодидом калия соединения слабо-желтого цвета в среде HCl. В присутствии больших количеств сурьмы необходимо проводить контрольный опыт без добавления роданида аммония. Пятивалентная сурьма восстанавливается иодидом калия и в количестве до 5 мг не мешает определению молибдена; следует только в этом случае заботиться о том, чтобы было прибавлено достаточное количество иодида калия и сульфита натрия.

При определении молибдена в рудах Л. Б. Зайчикова [133] применяла в качестве восстановителя тиомочевину.

К 0,1 или 0,5 г, если содержание молибдена менее 0,02%, тонкорастертой руды в стакане емкостью 30—40 мл прибавляют 3 мл царской водки и выпаривают до 0,5—1 мл. Затем вводят 2 мл разбавленной (1:1) серной кислоты и продолжают нагревание до выделения густых белых паров. По охлаждении прибавляют 1—2 мл воды, выпаривание повторяют до выделения белых паров. Прибавляют 10 мл воды, смывая ею стенки стаканчика, накрывают часовым стеклом и нагревают до кипения. Раствор охлаждают и, не фильтруя, переводят в мерную колбочку емкостью 50 мл. Разбавляют до метки и перемешивают. После отстаивания отбирают пипеткой аликвотную часть раствора (5 или 10 мл) в цилиндр для колориметрирования. При содержании менее 0,2% Мо используют весь раствор без разбавления. В случае небольшого содержания меди или ее отсутствия прибавляют 10 мг Си в виде раствора сульфата, 7 мл  $H_2SO_4$  (1:2), 5 мл 5%-ного раствора тиомочевины; все тщательно перемешивают. Затем прибавляют 0,5 мл 50%-ного раствора роданида аммония, разбавляют водой до 25 мл и снова перемешивают. Через 10 мин. сравнивают интенсивность окраски с эталоном.

При определении 0,008—1,5% Мо в различных стандартных образцах получены удовлетворительные результаты.

Л. Б. Гинзбург и Э. П. Шкробот [97] определяли большие количества молибдена (около 50%) фотоколориметрическим роданидным методом в концентратах, подбирая величину навески и разбавление раствора так, чтобы величина оптической плотности была в оптимальной области значений ( $D=0,43$ ).

Л. Н. Красильникова [164] при определениях 10—16% Мо в концентратах фотометрическим методом применяла щелочное сплавление с NaOH и  $Na_2O_2$ . Раствор разбавляли таким образом, чтобы оптическая плотность находилась в пределах 0,3—0,4. Результаты фотометрического и гравиметрического определения молибдена удовлетворительно совпадают.

Рекомендуется определять молибден роданидным методом в рудах после их разложения нагреванием с царской водкой и последующим выпариванием с серной кислотой [140]. Медь, если она присутствует, удаляют сначала из раствора осаждением едким натром и отфильтровыванием осадка основной соли.

Чжан Пей-хуа и Я И-хуа [353] определяли около 0,01% Мо в медных рудах роданидным фотометрическим методом после сплавления навески с перекисью натрия и выщелачивания плава водой (при этой операции молибден отделяется от меди и других мешающих элементов). Таким путем были получены удовлетворительные для молибдена результаты. Метод может быть применен для определения молибдена в железных, а также марганцовых рудах.

Л. Н. Красильникова [164] разлагала руды при определении в них 0,01—0,04% Мо нагреванием со смесью нитрата и фторида аммония.

## Определение молибдена в чугунах и сталях

В научной и научно-технической литературе, в том числе в руководствах по техническому анализу, опубликовано много вариантов роданидного метода определения молибдена без экстракции в различных типах сталей [109, 111, 115, 116, 125, 156, 183, 192, 219, 249, 281, 300, 311—313, 319, 331, 354, 368, 369, 393, 394, 514, 592, 612, 627, 645, 646, 711, 761, 769, 809, 950, 890, 895, 897, 898, 911, 921, 929, 930, 976, 1002, 1077, 1118, 1126, 1141, 1185, 1217, 1270, 1272, 1324, 1355, 1365, 1416, 1417, 1449, 1485, 1494, 1545, 1550].

Уиннинг и Миллер [1545] рекомендуют определять молибден в сталях следующим образом.

К 20 мл раствора стали в смеси серной и ортофосфорной кислот (после добавления азотной кислоты и удаления последней выпариванием) в мерной колбочке емкостью 100 мл последовательно прибавляют по 10 мл 18 N  $H_2SO_4$ , 10%-ного раствора  $KBr$ , 10%-ного раствора  $KSCN$  и 10%-ного раствора  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , содержащего 5%  $HCl$ , и разбавляют до метки. Нулевой раствор содержит все реагенты, кроме роданида калия. После стояния в течение не менее 5 мин. измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 4 см с зеленым светофильтром.

Устойчивость окрашивания растворов роданидных соединений пятивалентного молибдена увеличивается при высокой концентрации серной кислоты и бромида калия.

А. И. Лазарев и В. И. Лазарева [183] определяли молибден в сплавах и легированных сталях с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Ванадий, хром, никель и кобальт не мешают. Вольфрам удерживают в растворе при помощи лимонной или щавелевой кислот. Ниобий после растворения стали и добавления лимонной или щавелевой кислот отфильтровывают в форме  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ .

0,1 г хромистой стали растворяют при нагревании в 10 мл 20%-ной серной кислоты. Нерастворившиеся карбиды окисляют 1 мл азотной кислоты, нагревают до начала выделения паров  $SO_3$ , охлаждают, прибавляют 50 мл воды, вновь нагревают до растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки.

Вольфрамовые стали растворяют в 10 мл 20%-ной соляной кислоты, карбиды также разрушают азотной кислотой, выпаривают, прибавляют 10 мл 50%-ного раствора лимонной кислоты, 40 мл воды и осторожно нагревают до растворения вольфрамовой кислоты. Можно также после разрушения карбидов прибавить 50 мл воды и 4 г щавелевой кислоты, после чего нагреть до растворения.

Ниобиевую сталь растворяют так же, как вольфрамовую, только после получасового нагревания с лимонной или щавелевой кислотой осадок ниобиевой кислоты отфильтровывают, промывают шесть раз 5%-ной горячей серной кислотой, фильтрат разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 250 мл.

Аликвотную часть раствора, соответствующую оптической плотности  $\sim 0,43$ , вносят в колбу емкостью 25 мл, прибавляют 4 мл раствора (1:1) серной кислоты, до 15 мл воды, охлаждают, вносят 4 мл 4 M раствора род-

нида калия, 5 мл 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты (10 г аскорбиновой кислоты, 2 мл 0,1 М раствора комплексона III и 90 мл воды, 10 капель муравьиной кислоты) и доводят до метки водой. После прибавления каждого реагента тщательно перемешивают. Оптическую плотность измеряют через 20 мин. в кювете с толщиной слоя 3 см, используя светофильтр с областью пропускания 440 мкм. Нулевым раствором служит раствор, содержащий все реактивы, кроме роданида.

При определении 0,51—2,61% Мо в сталях получены удовлетворительные результаты.

Б. И. Набиванец [219] отмечает, что при использовании аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя при определении молибдена роданидным методом в сталях получается очень устойчивая окраска. Железо ускоряет восстановление шестивалентного молибдена аскорбиновой кислотой.

0,05—0,5 г стали растворяют в 5—10 мл смеси серной и азотной кислот (к 750 мл воды прибавляют 230 мл концентрированной серной кислоты и 350 мл концентрированной азотной кислоты) при умеренном нагревании до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, прибавляют аммиак до появления слабой мути, растворяют последнюю в нескольких каплях 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, переводят раствор в мерную колбочку емкостью 25 мл (или 50 мл) и разбавляют до метки. Для одного определения отбирают в мерную колбочку емкостью 25 мл такое количество раствора, чтобы содержание молибдена в нем находилось в пределах 25—500 мкг, добавляют 5 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 1,5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1), 2 мл 4 N раствора NH<sub>4</sub>SCN, разбавляют водой до метки и через 15—20 мин. измеряют оптическую плотность раствора.

#### *Определение молибдена в титане, его сплавах и в алюминии*

Виго (1457, 1497, 1498) определял 0,06—10% Мо в сплавах титана в виде роданидных соединений. 50 мг сплава растворяют во фтористоводородной кислоте, раствор выпаривают с хлорной кислотой до паров, прибавляют растворы Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub> и роданида, измеряют оптическую плотность раствора. Мешает вольфрам, если нужно определять менее 1% Мо.

Молибден определяют в титане и его сплавах роданидным методом, применяя в качестве восстановителя тиомочевину в присутствии CuSO<sub>4</sub> и маскируя титан фторидом [380].

Определение молибдена в сплавах алюминия см. [391]

#### *Определение молибдена в его сплавах с ураном, плутонием и ниобием*

Фотометрическому определению молибдена в форме роданидного соединения не мешает уран (250 : 1) и плутоний (15 : 1), если оптическую плотность измерять при 500 мкм [1189]. Рода-

нидный метод был успешно применен для определения молибдена в его сплавах с ураном и плутонием (тройные сплавы содержали 14,7% Мо, 0—85,3% Pu и 85,3—0% U). Азотная кислота должна быть удалена выпариванием с  $H_2SO_4$ . См. также [699a, 1148].

Милнер, Барнетт и Бейкон [1092] определяли 5—20% Мо в его сплавах с ниобием (2—30%) и ураном (>60%) дифференциальным спектрофотометрическим методом.

Навеску сплава растворяют в смеси азотной и фтористоводородной кислот, раствор выпаривают с серной кислотой до появления густых белых паров. Ниобий удерживают в растворе добавлением щавелевой кислоты; при конечной концентрации не выше 0,01 *мол/л* щавелевая кислота практически не влияет на оптическую плотность растворов. Оптимальные условия: 3,8 *N*  $H_2SO_4$ , 15 *M*  $NH_4SCN$ , 0,20 *M*  $HClO_4$ , 0,05 *M*  $SnCl_2$ , 0,02 *M*  $Fe$ . Оптическую плотность измеряют при 500 *ммк*, когда уран практически не влияет. Метод позволяет определять молибден с точностью ~0,5%.

#### *Определение молибдена в соединениях вольфрама*

Определение около 0,01% Мо в вольфрамате натрия или вольфрамовой кислоте [183] производят следующим образом:

0,1—0,5 г вольфрамата натрия и не более 0,25 г вольфрамовой кислоты вносят в мерную колбу емкостью 25 *мл*, прибавляют 7 *мл* 60%-ного раствора лимонной кислоты, перемешивают, охлаждают, добавляют 4 *мл* 4 *M* раствора роданида калия, 4 *мл* серной кислоты (1:1), охлаждают, прибавляют 5 *мл* 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты, доводят до метки водой, измеряют оптическую плотность через 15 мин. Раствор для сравнения должен содержать все реагенты, кроме молибдата.

Б. И. Набиванец [219] разработал методику определения молибдена в вольфрамовом ангидриде с применением тиомочевны (с добавкой меди) в качестве наиболее пригодного восстановителя. Для удержания вольфрама в растворе прибавляют лимонную кислоту.

#### *Определение молибдена в растительных материалах*

Повышение чувствительности метода и увеличение устойчивости окраски достигается добавлением соли трехвалентного железа и нитрата натрия [435].

К 0,5—25 г высушенного при 100° растительного материала в фарфоровой чашке прибавляют 1 *мл* этанола и поджигают. Когда горение прекратится, нагревают на маленьком пламени до окисления большей части вещества, затем чашку нагревают 2—5 мин. в муфельной печи при 450—500°C. Все эти операции продолжаются 10—15 мин. Если зола представляет карбонаты (зола бобовых растений), то ее нейтрализуют разбавленной азотной кислотой; если зола содержит главным образом кремневую кислоту (зола травянистых растений), то ее смачивают 1 *M* раствором нитрата. Зола сна-

чала обрабатывают на паровой бане, затем — на воздушной бане, нагреваемой горелкой Бунзена; после этого помещают в муфель на 1—2 мин. для полного сжигания углерода. Вторая стадия отнимает около 1 часа. Охлажденную золу смачивают соляной кислотой (1 : 1) и высушивают на паровой бане. К высушенной золе прибавляют 28 мл соляной кислоты (1 : 1) и нагревают на паровой бане несколько минут, затем кремневую кислоту отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают соляной кислотой (1 : 100), пока объем фильтрата не будет около 80 мл. Специальными опытами было установлено, что кремневая кислота не захватывает заметных количеств молибдена.

Если фильтрат заметно не окрашен ионами трехвалентного железа, то к нему прибавляют 3—4 капли 0,01 N  $\text{FeCl}_3$ . Прибавлять соль трехвалентного железа обычно приходится редко.

К полученному раствору прибавляют 1,0 мл 5 N раствора нитрата калия, перемешивают, затем добавляют 6,0 мл 10%-ного раствора роданида калия, перемешивают, прибавляют 1,0—6,0 мл раствора хлорида двухвалентного олова в соляной кислоте (1 : 9) (последний добавляют до исчезновения окраски от роданидного комплекса трехвалентного железа). Разбавляют до 100 мл дистиллированной водой, перемешивают и немедленно измеряют оптическую плотность с зеленым светофильтром. Фотоколориметр перед каждым отсчетом устанавливают на ноль по дистиллированной воде. Вводят поправку на содержание молибдена в реактивах. Количество молибдена отсчитывают по калибровочной кривой, построенной по растворам с его известным содержанием; при этом в раствор обязательно вводят хлорид трехвалентного железа и нитрат натрия.

Метод позволяет определять 0,01—0,5 мкг/мл Мо с удовлетворительной точностью. Метод успешно применяют для определения молибдена в люцерне и ячмене.

### *Определение молибдена в других объектах*

З. В. Векслер и В. А. Зеленцова [81] определяли молибден в катализаторах для гидрирования, применяя для его восстановления иодид калия и сульфит натрия.

Роданид калия в присутствии  $\text{SnCl}_2$  был применен для определения небольших количеств молибдена в минералах марганца [799], рудах и горных породах [246, 252], шлихах [139], цианидных растворах для электропокрытий [998, 1345], в морской воде [1520а].

### *Определение молибдена экстракционно-фотометрическим методом*

#### *Общие замечания*

Еще в 1863 г. Браун [503] отметил, что роданидное соединение молибдена, образующегося при восстановлении молибденовой кислоты цинком в присутствии роданида, экстрагируется диэтиловым эфиром, причем получается окрашенный экстракт. Соединение молибдена не извлекается хлороформом и сероуглеродом. Несколько позже Браун [504] экстрагировал окрашенное роданидное соединение молибдена диэтиловым эфиром при от-

крытии молибдена в минералах; для восстановления молибденовой кислоты был применен солянокислый раствор  $\text{SnCl}_2$

Кинг [918] производил экстракцию роданидного соединения пятивалентного молибдена диэтиловым эфиром при фотометрическом определении небольших количеств молибдена в вольфраме и трехокси вольфрама.

Экстракцию роданидных соединений пятивалентного молибдена диэтиловым эфиром с количественной стороны изучали некоторые авторы [480]. В среде  $\sim 0,5 \text{ M HCl}$  роданид пятивалентного молибдена при концентрации  $0,1 \text{ мол/л}$  очень хорошо (на 97%) экстрагируется диэтиловым эфиром. Экстрагируемость почти не зависит от концентрации роданида аммония в водной фазе в пределах от 1 до 6  $\text{мол/л}$  [48]\*.

Добавление железа увеличивает экстрагируемость роданидных соединений пятивалентного молибдена диэтиловым эфиром [72]. Вероятно, экстракция протекает в форме ониевого соединения.

Молибден экстрагируют диэтиловым эфиром при следующих условиях [597]. Прибавляют 1  $\text{мл}$   $0,1 \text{ M}$  раствора хлорида одновалентной меди в концентрированной соляной кислоте к раствору соединения шестивалентного молибдена в  $8,0 \text{ M}$  соляной кислоте. Объем не должен превышать 3,0  $\text{мл}$ . Добавляют 3,0  $\text{мл}$   $3,0 \text{ M}$  водного раствора роданида аммония. Роданидные соединения пятивалентного молибдена экстрагируют двумя порциями (по 10  $\text{мл}$ ) диэтилового эфира. Объединенные экстракты разбавляют эфиром точно до 25  $\text{мл}$ . Максимум светопоглощения находится при 470  $\text{мк}$ , коэффициент молярного погашения равен 19 500. Устойчивость окрашенных экстрактов ниже, чем водно-ацетоновых растворов. Оптическую плотность следует измерять в пределах нескольких минут после экстракции, так как она медленно уменьшается.

Для экстракции роданидных соединений пятивалентного молибдена применяли, помимо диэтилового эфира различные другие растворители: смесь диэтилового и петролейного эфиров [839], бутилацетат [821, 839], амилацетат [758, 870, 870a], диизопропиловый эфир [1268], этилацетат [326, 327, 758], бутанол [1386], изобутанол [758], изоамиловый спирт [123, 758], смесь изоамилового спирта и четыреххлористого углерода [883], циклогексанол [839, 840, 959a] и др. По опытам Гото и Икеда [758], для экстракции роданидных соединений пятивалентного молибдена пригодны этилацетат, бутилацетат, амилацетат, изобутонол, изоамиловый спирт, смесь (3:1) этилацетат, смесь (3:1) этилацетата и  $\text{CCl}_4$  и смесь (3:1) изобутанола и  $\text{CCl}_4$ .

Этилацетат [327], диизопропиловый эфир [1268], циклогексанол [840, 959a], бутилацетат [863] имеют преимущества при экстракции роданидных соединений пятивалентного молибдена по

\* Бок [480] пытался установить формулу соединения молибдена, в виде которого он переходит в эфирную фазу.

сравнению с диэтиловым эфиром и его смесями. Названные экстрагенты характеризуются меньшей летучестью по сравнению с эфиром и требуются в относительно небольших количествах. Циклогексанол [840] практически устойчив при комнатной температуре. Оптическая плотность экстрактов в циклогексаноле и бутилацетате изменяется сравнительно мало.

Циклогексанол [840], бутилацетат [863], изоамиловый спирт [123] перед их применением для экстракции оставляют в контакте с раствором  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{KSCN}$  в  $\text{HCl}$ .

Добавление соли трехвалентного железа увеличивает интенсивность окраски экстракта в смеси [1 : 1] изоамилового спирта в  $\text{CCl}_4$  [883], если на 45 мл водной фазы содержится более 4 мкг Мо. Вероятно, количество примесей железа в реактивах достаточно для того, чтобы обеспечить максимальную окраску при количествах молибдена менее 4 мкг. Если не вводить соли железа, то не всегда наблюдается пропорциональность между количеством молибдена и оптической плотностью экстрактов. В присутствии избытка соли железа такая зависимость наблюдается для 0,1—100 мкг Мо. Поэтому всегда необходимо вводить соль железа в анализируемый и стандартный растворы и раствор контрольного опыта.

Максимум абсорбции экстрактов в изоамиловом спирте роданидных соединений пятивалентного молибдена, полученных в присутствии солей трехвалентного железа и  $\text{SnCl}_2$ , находится при 465 мкм [1312].

Экстракт роданидных соединений пятивалентного молибдена в изобутиловом спирте, помимо максимума поглощения при 460 мкм, имеет также в 1,4 раза больший максимум поглощения в ультрафиолетовой области спектра при 320 мкм [1037]. Экстракты при 320 мкм подчиняются закону Бера в пределах 1—6 мкг/мл Мо. В результате систематических опытов были найдены оптимальные условия фотометрического определения молибдена. В качестве восстановителя применяли сульфат гидразина. Определению молибдена не мешают вольфраматы, фосфаты, нитраты, ацетаты, Cd, Zn, K, Na, Mg. Мешают  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Fe}^{III}$ ,  $\text{Ti}^{IV}$ , ванадаты.

Максимумы светопоглощения экстрактов роданидных соединений пятивалентного молибдена в сложных эфирах и спиртах находятся при 335 и 468 мкм, если в качестве восстановителя был взят  $\text{SnCl}_2$  и при 320 и 460 мкм, если в качестве восстановителя был взят сульфат гидразина [758].

Кажущийся молярный коэффициент погашения раствора роданидного комплекса пятивалентного молибдена янтарного цвета в амиловом спирте равен 15 500 при 465 мкм (максимум абсорбции) [1184].

Бермехо-Мартинес и Приэто-Боуса [451] при фотометрическом методе определения молибдена в форме экстрагируемых рода-

нидных соединений в почвах, сплавах железа и растительных материалах применяли комплексы III для маскировки хрома, кобальта, ванадия и других элементов. Титан переводили во фторидный комплекс.

При фотометрическом определении молибдена применяют [329] искусственные стандарты, имитирующие окраску эфирных экстрактов роданидных соединений пятивалентного молибдена. Их готовят смешиванием аммиачного раствора розекобальт-хлорида  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$  и нейтрального раствора метилового оранжевого. Полученные растворы устойчивы 4—5 дней и обеспечивают получение удовлетворительных результатов только при работе в трубках Эггерца или колориметрических цилиндрах, но не в колориметре Дюбоска. См. также [1484].

### *Определение молибдена в горных породах, почвах и биологических материалах*

Разработаны различные варианты роданидного метода определения молибдена в породах [478, 808, 1008а, 1268, 1296]. Навеску породы переводят в растворимое состояние сплавлением с карбонатом натрия. Сендэл [1296] определял 0,001—0,0001% Мо в силикатных породах из навески 1 г, применяя в качестве восстановителя  $\text{SnCl}_2$  и экстрагируя роданидные соединения молибдена диэтиловым эфиром. Робинзон [1268] определял микрограммовые количества молибдена в фосфатных породах из навески 5 г экстракцией роданидных соединений пятивалентного молибдена изопропиловым эфиром и измерением оптической плотности экстракта.

Известны многочисленные варианты экстракционно-фотометрического определения молибдена в почвах [86, 123, 181, 200, 434, 451, 561, 738, 771, 772, 915, 1008а, 1139, 1176, 1218, 1268, 1269, 1298, 1306, 1502, 1511], растительных материалах [86, 200, 433, 441—443, 451, 561, 624, 625, 661, 827, 828, 883, 1038, 1139, 1161, 1182, 1183, 1218, 1249, 1267, 1306, 1386, 1391, 1512], животных материалах [86, 433, 625, 657, 1312].

### *Определение молибдена в рудах*

В. Г. Щербаков и И. С. Сахиев [372] применили метод Кинга (см. стр. 222) для определения неокисленного молибдена в обожженной молибденовой руде. О. Т. Боберкова [45] определяла 0,04—0,7% Мо в рудах после их разложения сплавлением с едким натром. Роданидные соединения пятивалентного молибдена экстрагировали диэтиловым эфиром.

Присутствие в рудах меди и вольфрама не мешало определению молибдена.

Разработаны различные варианты роданидного экстракционно-фотометрического определения молибдена в сталях [93, 324, 451, 573, 577, 601, 842, 1016, 1096, 1203, 1383, 1415, 1450, 1453, 1485, 1487]. Роданидные соединения пентавалентного молибдена экстрагируют диэтиловым эфиром [93, 1046, 1096, 1393, 1450, 1485, 1487].

Быстрый и достаточно точный фотометрический метод определения около 1% Мо в простых и легированных сталях, содержащих никель, хром, вольфрам и другие элементы, включает экстракцию роданидных соединений пентавалентного молибдена диэтиловым эфиром [601]. Вольфрам удерживают в растворе добавлением винной или лимонной кислоты.

0,5 г анализируемого материала (или 1 г при содержании менее 0,1% Мо) помещают в стакан емкостью 150 мл, прибавляют 25 мл серной кислоты (1:4) и нагревают примерно до 60°C. По окончании растворения прибавляют 3 мл 30%-ной перекиси водорода и раствор кипятят несколько минут для окисления карбидов, затем его фильтруют через бумажный фильтр для удаления углерода, а нерастворимый остаток промывают водой и отбрасывают. Объединенные фильтрат и промывание воды в стакане емкостью 250 мл выпаривают до небольшого объема для полного разложения перекиси водорода, которая частично восстанавливает шестивалентный молибден до низшей валентности. В случае простых углеродистых и легированных сталей или сталей, содержащих вольфрам, операцию отфильтровывания остатка опускают. Прибавляют 1 г винной или лимонной кислоты, если сталь содержит вольфрам, 10%-ный раствор едкого натра до слабощелочной среды и затем 10 мл серной кислоты (1:1). При небольших количествах вольфрама последнюю операцию опускают.

Холодный раствор переносят в делительную воронку емкостью 250 мл, закрывающуюся стеклянной пробкой, разбавляют до объема 100 мл водой, прибавляют 10 мл 5%-ного раствора роданида калия, энергично встряхивают несколько минут, затем прибавляют 5—10 мл 35%-ного раствора хлорида двухвалентного олова в разбавленной соляной кислоте и снова энергично встряхивают несколько минут. После восстановления железа до двухвалентного состояния и образования роданидного соединения пентавалентного молибдена раствор окрашен в янтарный или в красновато-бурый цвет (в зависимости от содержания молибдена).

Раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 50 мл диэтилового эфира, закрывают делительную воронку, энергично встряхивают 30 сек. и оставляют стоять для разделения фаз.

Нижнюю водную фазу отделяют и отбрасывают. Верхнюю эфирную фазу, содержащую молибден, переводят в колориметрический цилиндр, который закрывают пробкой. Окраску экстракта сравнивают через несколько минут, с окраской одинаково приготовленных стандартов. Окраска изменяется в течение первых нескольких минут, затем остается без изменения длительное время.

При изготовлении стандартов существенно, чтобы исходный раствор содержал примерно одинаковое количество сульфата трехвалентного железа. Это обеспечивает получение более сравнимых и более устойчивых по окраске эфирных экстрактов роданидного комплекса пентавалентного молибдена.

К 25 мл 8%-ного раствора сульфата трехвалентного железа в делительной воронке прибавляют нужный объем стандартизированного раствора молибдата (0,0002 г/мл), а далее поступают, как описано в методике.

При определении 0,26 и 0,33% Мо в двух образцах стали найдено соответственно 0,27; 0,27 и 0,27% Мо; 0,34; 0,34; 0,33 и 0,33% Мо. При определении 0,72% Мо в феррованадии найдено 0,73% Мо.

При определении 0,01—1% Мо в сталях для удаления азотной кислоты рекомендуется [863] производить выпаривание с хлорной кислотой вместо серной.

В качестве экстрагентов роданидных соединений молибдена при его определении в сталях применяли смесь изоамилового спирта и диэтилового эфира [842] или смесь диэтилового эфира и этанола [537]. При проверке были получены удовлетворительные результаты [1415].

### *Определение молибдена в металлическом вольфраме и вольфрамсодержащих материалах*

Известно несколько вариантов экстракционно-фотометрического определения молибдена в вольфраме и вольфрамсодержащих материалах [232, 918, 1546].

Кинг [918] определял небольшие количества молибдена (более 0,01%) в вольфраме и трехокиси вольфрама.

К слабокислому раствору вольфрамата и молибдата щелочного металла последовательно прибавляют избыток винной кислоты, соляную кислоту, KSCN, SnCl<sub>2</sub>, образовавшееся окрашенное соединение экстрагируют несколькими порциями диэтилового эфира, а полученный экстракт сравнивают с одинаково приготовленным стандартом (при одинаковых объемах). Необходимо работать при условиях, исключающих образование синих соединений. Продолжительность одного определения менее 2 час.

При определении молибдена в вольфрамовых рудах, ферровольфраме и технической вольфрамовой кислоте полученное окрашенное роданидное соединение экстрагируют бутилацетатом [1546]. Вольфрам удерживают в водной фазе добавлением фторида натрия. Менее пригодна для этой цели винная или лимонная кислота.

Плав анализируемого материала выщелачивают водой; полученный щелочной раствор разбавляют до определенного объема, в случае необходимости фильтруют и берут аликвотную часть по возможности не более 50 мл с содержанием не более 0,5 мг МоО<sub>3</sub>. Прибавляют 30 мл раствора фторида натрия (20 г NaF растворяют в 400 мл воды при добавлении нескольких миллилитров 20%-ного раствора едкого натра при нагревании, раствор фильтруют и разбавляют до 500 мл). Раствор нейтрализуют по лакмусовой бумаге добавлением по каплям серной кислоты (1:1), прибавляют еще 10 мл серной кислоты (1:1) и хорошо перемешивают. Охлаждают до 12—15°C, переносят в делительную воронку.

Прибавляют 10 мл 10%-ного раствора роданида калия, 3 мл раствора хлорида двухвалентного олова (10 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 30 мл концентрированной соляной кислоты разбавляют до 100 мл), 20 мл 85%-ного н. бутилацетата. Энергично встряхивают 30—40 сек., разделяют фазы. Экстракцию повторяют с 10 мл бутилацетата и 1—2 мл раствора хлорида двухвалентного олова, 10 мл бутилацетата и 0,5—1 мг хлорида двухвалентного олова, затем с 10 мл бутилацетата до тех пор, пока органическая фаза не будет оставаться бесцветной. Обычно бывает достаточно всего три или четыре экстракции. Экстракты собирают в мерной колбочке емкостью 50 мл и разбавляют бутилацетатом до метки. (Если экстракцию приходится проводить более четырех раз, то последующие экстракты собирают в другую мерную колбочку и измеряют оптическую плотность экстрактов отдельно.)

Оптическую плотность измеряют с фильтром Hg 436. Максимум поглощения находится при 470 мкм.

Калибровочную кривую можно получить по растворам молибдата, не содержащим вольфрама.

При определении 0,1—0,75 мг  $\text{MoO}_3$  в присутствии 160 мг  $\text{WO}_3$  получены удовлетворительные результаты.

### *Определение молибдена в титане*

Следы молибдена определяют в металлическом титане роданидным методом с экстракцией изопропиловым эфиром [943] после отделения молибдена от титана методом хроматографии на бумаге.

Ю. А. Чернихов и М. Б. Добкина [350] определяли менее 0,01% Мо в титане реакцией с роданидом в присутствии тиомочевины в качестве восстановителя при концентрации кислоты около 1,5 г-экв/л. Влияние четырехвалентного титана, образующего окрашенный комплекс с роданидом, исключалось введением фторидов. Окраска растворов роданидных соединений молибдена достигает полного развития, если растворы оставить стоять на 10—15 мин. дольше, чем обычно, т. е. при концентрации кислоты 3 г-экв/л, а концентрацию роданида увеличить в два раза. Определение проводится как в водной среде, так и в слое органического растворителя. При наличии больших количеств молибдена, когда определение может производиться из небольших навесок или соответствующей аликвотной части раствора, содержащего не более 10—15 мг Ti, введение фторидов не обязательно.

При определении менее 0,01% Мо металлический титан растворяют во фтористоводородной кислоте с добавлением азотной кислоты. Избыток кислот удаляют упариванием, и раствор подкисляют серной кислотой. Затем вводят ~0,25 г фторида аммония и 1 г роданида аммония, добавляют тиомочевину, раствор разбавляют до 25 мл, а роданидные соединения молибдена экстрагируют изоамиловым или изобутиловым спиртом.

При определении 0,001; 0,002; 0,003 и 0,005 мг Мо в титане было найдено соответственно 0,002; 0,003; 0,004 и 0,006% Мо.

*Определение молибдена в цирконии, германии,  
иттрии, бериллии и их соединениях,  
в соединениях и сплавах урана*

При определении небольших количеств молибдена (3—5 мкг Мо) в металлическом цирконии [351] в качестве восстановителя шестивалентного молибдена применяют тиомочевину. Цирконий в форме фторидного соединения не мешает. Раствор должен содержать небольшой избыток фторида аммония для устранения влияния титана, образующего в сильноокислой среде окрашенное роданидное соединение. Для повышения чувствительности роданидное соединение молибдена экстрагируют бутиловым или изобутиловым спиртом. Чувствительность метода составляет  $3 \cdot 10^{-4}\%$  Мо.

0,3 г металлического циркония растворяют в 5—6 мл фтористоводородной кислоты (1:5) с добавлением азотной кислоты. Избыток кислот удаляют упариванием, и раствор подкисляют серной кислотой до 1,5 N. Затем прибавляют 0,2 г фторида аммония, 1 г роданида аммония и тиомочевину в обычно принятых количествах. Раствор разбавляют до 25 мл; через 30 мин. экстрагируют роданидные соединения молибдена органическими растворителями. Окраску экстракта сравнивают со стандартными растворами, приготовленными при таких же условиях, но без циркония.

Аналогично определяют небольшие количества молибдена в окиси циркония, которую растворяют во фтористоводородной кислоте. Для растворения 0,4—0,6 г окиси циркония, прокаленной при 600—800°, расходуется 5—6 мл фтористоводородной кислоты (1:1).

В. А. Назаренко и сотрудники [221] определяли следы молибдена в двуокиси германия и металлическом германии высокой чистоты роданидным методом с использованием  $\text{SnCl}_2$ . Удаётся определять еще 0,1 мкг Мо в 2 г пробы ( $5 \cdot 10^{-6}\%$  Мо) в случае экстрагирования роданидных соединений молибдена при помощи 0,6 мл изоамилового спирта. Другие примеси, встречающиеся в германии, не мешают. Поправка на контрольный опыт равна нулю. Потери молибдена при удалении германия выпариванием с соляной кислотой не ощутимы.

Разработаны экстракционные методы определения молибдена в металлическом иттрии и окиси иттрия [814], бериллии и окиси бериллия [815], сплавах урана, содержащих около 3,5% Мо, 90,0% U, 0,01—1% Zr, 0,1% Nb, 2,5% Ru, 0,5% Rh, 0,2% Pd, 0,01—0,5% Co [985], в гексафториде урана [959a].

*Определение молибдена в водах*

Сугавара, Танака и Окабе [1420] определяли микрограммовые количества молибдена в природных водах. Следы молибдена выделяют соосаждением с гидратированной двуокисью мар-

ганца при рН 3,8 и затем определяют измерением оптической плотности экстракта роданидных соединений в смеси н.бутанола и хлороформа.

В зависимости от возможного содержания молибдена берут от 1 до 5 л воды. После нагревания до 70—80°C анализируемую воду подкисляют соляной кислотой, затем нейтрализуют раствором 4 N NaOH по бромкрезолокрасному, прибавляют 12 мл ледяной уксусной кислоты и 5 мл 4 M раствора ацетата натрия на каждый литр. Раствор должен иметь рН около 3,8. Прибавляют 2 мл 1%-ного раствора сульфата марганца, затем 2 мл 0,86%-ного раствора перманганата калия при энергичном перемешивании и нагревают до 80°C. При этом происходит коагуляция образовавшейся гидратированной двуокиси марганца. После охлаждения осадок отфильтровывают, затем растворяют в небольшом количестве 2 N HCl, содержащей 1 мл 1%-ной перекиси водорода.

Раствор переносят в стакан емкостью 100 мл, нагревают до кипения около 30 мин для разложения избытка перекиси водорода, охлаждают, прибавляют 1 мл 10%-ного раствора сульфита натрия; при этом разлагается оставшееся количество перекиси водорода и восстанавливается трехвалентное железо. Последующее добавление 10%-ного раствора иодида калия полностью устраняет влияние перекиси водорода и ионов трехвалентного железа. Выделившийся элементарный иод удаляют нагреванием раствора на водяной бане в течение 10 мин. Объем полученного раствора составляет 10—15 мл. К нему последовательно прибавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты, 2 мл 0,70%-ного раствора соли Мора в 0,2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3 мл 10%-ного раствора роданида калия. Все переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, прибавляют 3 мл 10%-ного раствора SnCl<sub>2</sub> в 1 N HCl и перемешивают.

Образовавшиеся роданидные соединения пентавалентного молибдена экстрагируют смесь (1:3) н. бутанола и хлороформа. После добавления 7 мл указанной смеси содержащее воронки энергично встряхивают 2 мин., дают фазам разделиться, нижнюю фазу отделяют, собирая ее в градуированный цилиндр емкостью 10 мл. К водной фазе прибавляют 2 мл смеси растворителей и повторяют экстракцию. Полученный экстракт разбавляют до 10 мл, прибавляют несколько миллиграммов твердого SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O для предотвращения окисления двухвалентного железа. Оптическую плотность измеряют при 475 мкм. Количество молибдена находят по калибровочной прямой.

При определении 5—15 мкг Мо в 1 л воды получены удовлетворительные результаты. Вольфрам в количествах, обычно находящихся в водах, не мешает.

### *Определение молибдена в виски [1216]*

Органические вещества разрушают мокрым озолением. Молибден определяют добавлением к раствору KSCN и SnCl<sub>2</sub>, экстракцией роданидных соединений амиловым спиртом и измерением оптической плотности экстракта при 465 мкм.

### **Определение молибдена в форме молибдата и молибденовой сини**

Разработан метод определения молибдена в сталях и никелевых сплавах путем измерения оптической плотности щелочного раствора молибдата при 220—240 мкм [385]. Чувствитель-

ность метода достигает  $7 \cdot 10^{-7}$  г/мл. Мо. Молярный коэффициент погашения растворов ионов молибдата составляет 7000. И. П. Харламов и сотрудники [339] разработали спектрофотометрический метод определения 0,1—0,5% Мо в сплавах в присутствии вольфрама, кремния и алюминия, основанный на измерении оптической плотности растворов молибдата с рН 6—8 при 230 мк. Ионы молибдата отделяют от ионов железа избытком NaOH. Мешают ионы  $\text{NO}_3^-$ , они должны быть полностью удалены выпариванием с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Попытка определять молибден в форме молибденовой сини не привела к успешным результатам [655].

В фотометрическом методе определения молибдена в форме фосфорномолибденовой сини [262, 264] в качестве восстановителя применяют соль Мора. При молярных отношениях  $\text{Mo} : \text{P} < 12$  оптическая плотность растворов фосфорномолибденовой сини пропорциональна концентрации молибдена. Метод был применен для определения молибдена в ферромolibдене.

Голубое окрашивание, образующееся при нагревании соединения молибдена с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , позволяет определять от 10 мкг до 1 мг Мо [649]. Эта реакция менее чувствительна, чем реакция образования бурого сульфида молибдена.

### Определение молибдена фенолгидразином

Разработаны различные варианты фотометрического определения молибдена при помощи фенолгидразина [130, 204, 314, 415, 743, 799, 812, 929, 1179]. Измеряют оптическую плотность растворов образовавшегося окрашенного соединения [204, 314, 415, 743, 929, 1179] или же его экстрагируют изоамиловым спиртом [130] и измеряют оптическую плотность экстракта. Фенолгидразин применяют для определения молибдена в горных породах [812], минералах марганца [799], сталях [204, 314, 415, 743, 929, 1179], металлическом вольфраме и его соединениях [743], а также для экстракционного отделения молибдена от вольфрама [130]. При соблюдении определенных условий получают удовлетворительные результаты.

### Определение молибдена дифенилкарбазоном

При фотометрическом определении молибдена [1343] к 1 мл раствора, содержащего около 25 мкг  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , прибавляют 1 мл 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и через 1 мин. производят экстракцию в течение 30 сек. при помощи 10 мл 0.0025 M раствора дифенилкарбазона в изоамилацетате. Через 5 мин. органическую фазу отделяют, центрифугируют ее 2 мин., измеряют оптическую плотность при 540 мк. Выполняют контрольный опыт с реагентом. Концентрацию молибдена находят по заранее построенной калибровоч-

ной прямой. Если в анализируемом растворе присутствует ванадий, то понижают рН добавлением 0,5 *N* серной кислоты. Метод был применен для определения молибдена в сталях; если присутствует вольфрам, то метод видоизменяют.

Экстракты окрашенного соединения в изоамиловом спирте, полученные как при обнаружении молибдена (стр. 105), сравнивают с одинаково приготовленными стандартами [336]. При определении таким путем 0,2—1 *мкг*  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  в 4 *мл* раствора и 1—10 *мкг*  $\text{Mo}$  в 4 *мл* погрешность составляет около 12 и 6% соответственно.

Метод был применен для определения следов молибдена в солях алюминия. Около 1,2 *г* безводного хлорида алюминия ( $\sim 250$  *мг*  $\text{Al}$ ) осторожно растворяют в 6 *мл* воды, прибавляют 0,5 *мл*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3), затем 0,1 *мл* 0,75%-ного этанольного раствора дифенилкарбазона, встряхивают с 1 *мл* изоамилового спирта, после разделения фаз сравнивают окраску со стандартом. При определении 0,5—4,5 *мкг*  $\text{Mo}$  получают удовлетворительные результаты.

### Определение молибдена 8-оксихинолином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой

При фотометрическом определении молибдена в его сплавах с ураном и ниобием [1110] хлороформный экстракт 8-оксихинолинов шестивалентного молибдена и пятивалентного ниобия, полученный при соблюдении определенных условий, встряхивают с 0,05 *M*  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  для удаления ниобия. Затем измеряют оптическую плотность при 380 *мк* и таким образом находят количество молибдена.

Шестивалентный молибден восстанавливают до пятивалентного состояния гидразином в солянокислом растворе, после чего к горячему раствору при рН 3,2—4,2 прибавляют раствор 8-оксихинолина. Полученный осадок черного цвета  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , не отфильтровывая, растворяют добавлением ацетона, измеряют оптическую плотность красного раствора при 530 *мк* [63]. Оптическая плотность не изменяется 3 часа. Растворы подчиняются закону Бера до концентрации не выше 20 *мк*/мл  $\text{Mo}$ . Не мешают кальций, магний, небольшие количества кадмия, никеля, цинка, железа, трехвалентного хрома. Мешают  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{W}$ .

Фотометрическое определение молибдена при помощи 8-оксихинолин-5-сульфокислоты выполняют следующим образом [70]. К 10 *мл* нейтрального или слабощелочного анализируемого раствора молибдата, содержащего 0,1—0,6 *г*  $\text{Mo}$ , в стаканчике емкостью 50 *мл* прибавляют 5 *мл* 0,1 *M* водного раствора 8-оксихинолин-5-сульфокислоты, 1,5 *мл* раствора солянокислого гидразида с концентрацией 0,2 *г*/мл и 10 *мл* ацетатного буферного раствора с рН 3,6, перемешивают и покрывают часовым стеклом. Помещают стаканчик на кипящую водяную баню и нагревают 15—25 *мин*. При этом молибден количественно восстанавливается и образует соединение красного цвета

с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят его в мерную колбочку емкостью 50 мл, промывая стаканчик дистиллированной водой, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 540 мкм.

При определении 0,38 мг Мо получены удовлетворительные результаты.

Шестивалентный вольфрам не дает с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой каких-либо окрашенных соединений и при условиях определения молибдена не восстанавливается, а поэтому не влияет на результаты определения молибдена. Однако в присутствии больших количеств вольфрама (больше 10 мг) нужно увеличить количество добавляемого реагента. Определению молибдена мешают ванадий, двухвалентное железо, кобальт, цинк, большие количества меди, комплексон III и винная кислота. Кальций, магний, барий, никель, кадмий, двухвалентный марганец, трехвалентный хром, алюминий, торий, небольшие количества висмута и урана, цианид, щавелевая кислота не мешают определению молибдена.

### Определение молибдена люмогаллионом

Люмогаллион позволяет осуществить фотометрическое определение молибдена [69]. Найденная константа диссоциации образующегося комплексного соединения показывает, что при фотометрическом определении молибдена достаточно брать относительно небольшой избыток реагента и нет необходимости строго контролировать pH. Это упрощает выполнение определения. Кроме того, оптическая плотность растворов не изменяется несколько дней. Чувствительность составляет 0,05 мкг/мл Мо (при такой концентрации молибдена  $D^{510} = 0,005$ ).

Для получения калибровочной кривой в колбочки емкостью 25 мл помещают стандартизованный раствор молибдата натрия, содержащий не более 0,25 мг Мо; прибавляют 1 мл 1 М соляной кислоты. Разбавляют до 15 мл водой, чтобы устранить возможность выделения в осадок самого реагента вследствие высокой кислотности. Затем добавляют 2,5 мл  $2 \cdot 10^{-3}$  М раствора люмогаллиона, доводят объем до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность полученного раствора при 510 мкм относительно одинаково приготовленного нулевого раствора, содержащего люмогаллион. Растворы соединения молибдена подчиняются закону Бера. Метод позволяет определять от 12 до 250 мкг Мо в 25 мл.

Определение молибдена в искусственной смеси выполняют таким же образом, как и при построении калибровочной кривой, только с тем отличием, что кислотность сначала доводят до слабодислой по универсальной индикаторной бумаге. Кальций, магний, кобальт, цинк, никель, кадмий, двухвалентный марганец, трехвалентный хром и четырехвалентный церий, комплексон III, винная кислота и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  при количестве  $< 50$  мг не мешают

определению молибдена. Алюминий, висмут, трехвалентное железо при количестве  $< 3$  мг маскируются комплексоном III. При больших количествах железа из-за желтого цвета его комплексоната получаются завышенные результаты. Небольшое количество вольфрамата ( $< 0,3$  мг/25 мл W) маскируют винной кислотой (0,1 г/25 мл винной кислоты), причем измерение оптической плотности надо проводить через 15 мин. после приготовления раствора, когда будет достигнут максимум интенсивности окраски. Четырехвалентный титан при небольших количествах ( $< 0,1$  мг/25 мл Ti) маскируют раствором смеси  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и комплексона III (0,5 мл 10%-ного  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 1 мл 5%-ного комплекса III в 25 мл). Торий, ванадий и щавелевая кислота мешают определению молибдена.

Поскольку соединение молибдена с люмогаллионом экстрагируется изоамиловым спиртом, то был разработан экстракционно-спектрофотометрический метод определения молибдена с целью уменьшения влияния желтой окраски от комплексоната железа.

Энергично встряхивали 4 мин. 10 мл раствора, содержащего 0,5 мл  $2 \cdot 10^{-3}$  M молибдата натрия и 2,5 мл  $2 \cdot 10^{-3}$  M люмогаллиона при различных концентрациях соляной кислоты, с 10 мл изоамилового спирта. Чем выше кислотность (она изменялась в пределах 0,1—2,4 M), тем больше продолжительность встряхивания. После расслаивания переводили экстракт в колбу емкостью 25 мл и разбавляли изоамиловым спиртом до метки. Оптическую плотность экстракта измеряли относительно растворителя при 510 мкм. В случае концентрации соляной кислоты выше 1,2 M нельзя определить молибден вследствие медленного экстрагирования. Полученные экстракты подчиняются закону Бера.

При определении молибдена в присутствии железа лучше всего экстрагировать из среды 0,1 M HCl. На каждые 5 мг Fe прибавляют 1 мл 5%-ного раствора комплексона III. При указанных условиях железо дает с комплексом III очень устойчивое соединение, которое полностью остается в водной фазе.

### Определение молибдена солюхромовым фиолетовым R, солюхромовым темно-голубым B, солюхромовым темным RN и солюхромовым черным AS

Разработан быстрый и точный спектрофотометрический метод определения 2—30 мкг/мл Mo при помощи азокрасителя солюхромового фиолетового R [95]. Мешают шестивалентный вольфрам и трехвалентное железо. Не мешают небольшие количества двухвалентного железа, получаемого восстановлением при помощи аскорбиновой кислоты, Th, Al, Zn, Cd, щелочные и щелочноземельные металлы,  $\text{F}^-$ , небольшие количества ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Мешают большие количества окрашенных ионов (Cu,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , Ni и т. д.). Очень сильно мешают ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ . Оптическую плотность растворов измеряют при 565 мкм (максимум поглощения) в кюветах с толщиной слоя 1 см относительно раствора красителя и других реагентов одинаковой concentra-

ции. Растворы подчиняются закону Бера в пределах 0—30 мкг Мо на 10 мл. При определении 2—15 мкг/мл Мо и 15—30 мкг/мл Мо погрешность составляет соответственно  $\pm 7$  и  $\pm 4$ —5%.

Солохромовый темно-голубой В, солохромовый темный RN и солохромовый черный AS [948a] образуют с шестивалентным молибденом в солянокислой метанольной среде окрашенные в голубой цвет соединения, устойчивые в присутствии аскорбиновой кислоты и комплексона III. Благодаря этому можно устранять мешающее влияние Cu, Fe и Zr. Ионы других элементов не мешают фотометрическому определению молибдена. Реагенты позволяют определять 1,0—2,0 мкг Мо в 10 мл конечного раствора. Максимумы поглощения растворов образующихся соединений молибдена находятся при длине волны соответственно 560, 600 и 610 мкм.

### Определение молибдена кислотным хромсиним 2К

Оптимальное рН для определения молибдена находится при значении от 2 до 3 [154]. Концентрация реагента в 0,02% в колориметрируемом растворе является достаточной. Продолжительность развития окраски составляет 10—15 мин. Изменение температуры практически не влияет на окраску. Растворы подчиняются закону Бера в пределах 2—9 мкг/мл Мо (фотоколориметр ФЭК-М, зеленый светофильтр). Максимум поглощения находится при 619 мкм. Положение максимума не зависит от концентрации молибдена.

При определении 2—12 мкг/мл Мо визуальным методом стандартных серий получают удовлетворительные результаты [154]. Шкала устойчива в течение недели. Окрашенные растворы сравнивают через 15 мин. после сливания реагентов.

Определению молибдена наиболее сильно мешает железо [154]. При больших количествах железа происходит обесцвечивание растворов. Определение 2,0 мкг/мл Мо возможно в присутствии соответственно 1420; 1940; 1000; 630; 55; 1560; 500; 40; 5; 20; 250; 500; 75; 40 и 400-кратных количество  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Si,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ . Чувствительность метода составляет 2 мкг/мл Мо.

Кислотный хром синий 2К был применен для определения 0,17—0,5% Мо в сталях, не содержащих ванадия и меди, после отделения железа в виде гидроксида [155]. Метод дал удовлетворительные результаты.

### Определение молибдена пирокатехином

Пирокатехин дает с молибдатом в присутствии бисульфита натрия и едкого натра устойчивое (не менее двух дней) оранжево-красное окрашивание. В определенных условиях можно

определять 50 мкг Мо (в 12 мл) с достаточной точностью [1325]. Максимум поглощения находится при 400 мкм, однако оптическую плотность измеряют при 490 или 515 мкм. При концентрации едкого натра в конечном растворе, равной 0,1%, уже наблюдается максимальная окраска. Дальнейшее увеличение концентрации едкого натра до 3% не изменяет интенсивности окраски. Увеличение концентрации едкого натра до 6% приводит к почернению растворов и очень слабому поглощению света при 490 и 515 мкм.

Максимальное превращение молибдата в окрашенное комплексное соединение наблюдается только при большом избытке пирокатехина [1325]. Четыре микромоля молибдата полностью не переходят в окрашенный комплекс в присутствии даже 192 мкмоль пирокатехина. При условиях фотометрического определения молибдена удается полностью перевести в комплекс с пирокатехином 7 мкмоль Мо.

Необходимый для определения молибдена раствор пирокатехина готовят следующим образом [1325]. К 500 мл 0,4%-ного раствора едкого натра в градуированном цилиндре прибавляют 15 г пиросульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , метабисульфит натрия); после растворения соли и перемешивания прибавляют 10 г пирокатехина и разбавляют до 1 л дистиллированной водой. Раствор устойчив несколько месяцев. Если вещества растворяют в иной последовательности, то получается неустойчивый раствор, пирокатехин быстро окисляется.

Для фотометрического определения молибдена 2 мл анализируемого раствора молибдата аммония, содержащего 0,55—7 мкмоль молибдата, помещают в кювету фотометра, прибавляют 10 мл раствора пирокатехина, перемешивают, измеряют оптическую плотность раствора на фотометре при 515 или 490 мкм после того, как гальванометр был установлен на 100% пропускания по раствору, полученному смешиванием 2 мл воды и 10 мл раствора пирокатехина. Количество молибдена отсчитывают по калибровочной кривой.

Растворы подчиняются закону Бера и могут быть разбавлены в три раза водой; при этом оптическая плотность уменьшается в три раза [1325].

Определению молибдена не мешают 4 мг хлоридов кобальта или марганца; сильно мешают 50 мкг хлорида трехвалентного железа.

Добавление бисульфита натрия не только предотвращает окисление пирокатехина кислородом воздуха, но также способствует сохранению в растворе необходимого значения pH 6 [789]. Для получения удовлетворительных результатов необходимо тщательно контролировать pH.

В. Патровский [1168] рекомендует определять молибден в слабокислой среде (pH ≈ 5). В этом случае в одном и том же растворе объемом 50 мл можно определять 0,05—1,2 мг Мо и 0,02—0,4 мг четырехвалентного ванадия с использованием фотометра, если измерять оптическую плотность при

600 мкм для ванадия и при 430 мкм — для суммы молибдена и ванадия.

Для оптической плотности раствора при 430 мкм вводят поправку, величина которой зависит от количества ванадия, найденного при 600 мкм. Вычитаемую поправку находят из соотношения  $E_{430} = E_{600}/1,64$  (фильтрфотометр Спеккера). Мешают железо, титан, марганец (отделяют щелочным сплавлением), мышьяк, сурьма, олово, уран, вольфрам. Не мешают фосфорная кислота и умеренные количества алюминия. В случае больших количеств последнего прибавляют фторид. Избыток винной и этилендиаминтетрауксусной кислот снижает оптическую плотность. В присутствии оксалатов окраска вообще не появляется.

Метод позволяет определять ванадий и молибден в горных породах; сталях и других материалах [1168].

К 0,5—1 г тонкорастертой горной породы в платиновом тигельке прибавляют 0,5 мл серной кислоты (1:1) и 2—3 мл 40%-ной фторисгводородной кислоты, выпаривают до исчезновения белых паров. Остаток слегка прокаливают (температура не выше 500°С, иначе улетучивается часть  $MoO_3$ ) и сплавляют с 2—4 г карбоната натрия-калия, 0,5—1 г буры и зернышком нитрата калия. После охлаждения плав выщелачивают горячей водой, пока он не рассыплется, прибавляют несколько капель 3%-ной перекиси водорода, кипятят и фильтруют. Осадок на фильтре тщательно промывают, фильтрат подкисляют соляной кислотой по метиловому оранжевому, прибавляют каплю бромной воды (разрушение индикатора) и упаривают до небольшого объема. После охлаждения раствор разбавляют в мерной колбочке до 50 или 100 мл. Отмеривают пипеткой 10 или 25 мл полученного раствора в мерную колбочку емкостью 50 мл, прибавляют 1 мл насыщенного раствора сульфита натрия, через несколько секунд — 5 мл 20%-ного раствора пирокатехина, 1—2 г ацетата натрия или аммония и 0,5—1 мл 10%-ного раствора фторида аммония, разбавляют до метки, перемешивают, измеряют оптическую плотность при 600 мкм (ванадий) и 430 мкм (молибден или одновременно оба элемента) в кюветках с толщиной слоя 1 см. Если после добавления фторида образуется осадок, то следует дать ему осесть на дно (при отфильтровывании теряется часть ванадия).

Аналогично определяют ванадий и молибден в сталях [655, 1168]. Навеску стали сплавляют с перекисью натрия [1168].

Если анализируемый материал содержит горючие вещества (сера, графит и др.), то его необходимо [1168] сначала слегка прокалить (<500°С).

### Определение молибдена пирокатехин-3,5-дисульфокислотой

Оптимальная величина рН для фотометрического определения молибдена находится при 6,6—7,5 [1532]. При этом наблюдается наибольшая оптическая плотность растворов. Оптимальная концентрация пирокатехин-3,5-дисульфокислоты составляет 1,5—2%. При таких значениях рН растворы реагента бесцветны. В щелочной среде (рН 11—12) раствор реагента имеет интенсивную зеленовато-желтую окраску, интенсивность окраски за-

висит от его концентрации. Растворы реагента начинают заметно поглощать свет при рН 9.

Фотометрическое определение молибдена возможно при любом значении рН в пределах между 5 и 7 [1299].

Концентрация фосфатного буферного раствора (рН 7) не влияет на оптическую плотность растворов соединения молибдена с пирокатехин-3,5-дисульфокислотой [1539].

Для поддержания нужной величины рН вместо фосфатного буферного раствора можно применять ацетат натрия. Сарма [1299] создавал концентрацию ацетата натрия, равную 1 мол/л.

Последовательность прибавления реагентов к анализируемому раствору молибдена влияет на величину оптической плотности [1539]. Следует придерживаться такого порядка, какой указан в методике. Изменение температуры в пределах 15—40°С практически не сказывается на оптической плотности растворов соединения молибдена с пирокатехин-3,5-дисульфокислотой [1539, 1559].

Фотометрическое определение молибдена при помощи пирокатехин-3,5-дисульфокислоты выполняют следующим образом [1539]. Берут такую навеску анализируемого вещества, чтобы после разбавления раствора в мерной колбочке концентрация была 15—50 мкг/мл Мо. После разбавления 5 мл этого раствора до 25 мл полученный раствор содержит 3—10 мкг/мл Мо, т. е. оптимальное для фотометрического определения количество молибдена.

Навеску анализируемого вещества переводят в раствор подходящим методом (сплавлением, обработкой минеральными кислотами). Отделяют молибден от мешающих элементов при помощи  $\alpha$ -бензоинноксима (стр. 122). Раствор молибдена переносят в мерную колбочку соответствующей емкости и разбавляют до метки водой. После перемешивания 5 мл полученного раствора переносят в мерную колбочку емкостью 25 мл и доводят рН до 6,6—7,5 (оптимальное значение) при помощи едкого натра или аммиака. Прибавляют 5 мл фосфатного буферного раствора с рН 7 и 5 мл 8—10%-ного раствора пирокатехин-3,5-дисульфокислоты в воде или фосфатном буферном растворе. После этого раствор разбавляют до метки, перемешивают и сравнивают при 390 мкм со стандартным раствором, приготовленным таким же образом (концентрация — 3—10 мкг/мл Мо).

Если молибден отделялся от мешающих элементов при помощи  $\alpha$ -бензоинноксима, то нужно прибавить несколько миллилитров ацетона перед разбавлением раствора до 25 мл (для предотвращения выделения  $\alpha$ -бензоинноксима).

Молибден отделяют от мешающих элементов (железо и др.) при помощи  $\alpha$ -бензоинноксима, как описано на стр. 122 [1539]. Вместе с молибденом осаждаются также вольфрам, палладий, шестивалентный хром, пятивалентный ванадий и тантал. Палладий и тантал не мешают последующему определению молибдена, а влияние вольфрама, хрома и ванадия может быть легко устранено. Другие элементы не осаждаются  $\alpha$ -бензоинноксимом.

Промытый осадок соединения молибдена с  $\alpha$ -бензоинноксимом растворяют на фильтре в 50 мл горячего 1,5 N аммиака; остаток, содержащий главным образом реагент, растворяют в достаточном количестве ацетона; последний предотвращает выделение реагента из фильтрата. Раствор собирают в мерную колбочку подходящей емкости, разбавляют до метки и перемешивают. Берут соответствующую аликвотную часть и определяют молибден пирокатехин-3,5-дисульфокислотой.

Результаты фотометрического определения молибдена в растворе молибдата, к которым были добавлены различные количества Fe, Al, Mn, Co, Ni, Zn, Cu и других элементов (после выделения молибдена  $\alpha$ -бензоинноксимом) приведены в табл. 5.

Таблица 5

Определение молибдена в растворах молибдата

Взято		Найдено, Мо, мг		Разница, мг	
Металла, мкг/мл	Мо, мг				
—	6,25	6,19		—0,06	
3100 Fe	2,50	2,50		0	
6000 Fe	6,25	6,25	6,19	0;	—0,06
2000 K, 2000 Ca, 1000 Mg, по 200 Na, Fe, по 40 Al, Mn; по 20 Co, Ni, Zn, Cu	0,98	0,98	0,98	0;	0
То же	5,00	4,98	4,90	—0,20;	—0,10
» »	10,00	9,50	10,10	—0,50;	+0,10

Для определения молибдена в присутствии вольфрама [1539] растворы сравнивают при 420 мкм, а не при 390 мкм, когда соединение вольфрама с пирокатехин-3,5-дисульфокислотой сильно поглощает свет. Растворы соединения молибдена с реагентом подчиняются закону Бера при 390; 400; 410; 420; 430; 440 мкм.

По данным Сарма [1299], вольфрам не мешает фотометрическому определению молибдена, если оптическую плотность раствора измерять при 400 мкм. При этой длине волны практически не мешает также трехвалентный хром.

Молибден можно успешно определять в различных типах сталей и молибдате кальция [1539].

При фотометрическом определении молибдена в различных сталях его сначала выделяют осаждением  $\alpha$ -бензоинноксимом [1539].

Навеску стали растворяют в 100 мл соляной кислоты (1:3) при нагревании до прекращения видимой реакции. Берут такое количество соляной кислоты, чтобы ее концентрация перед осаждением молибдена  $\alpha$ -бензоинноксимом составила 5% (по объему). К горячему раствору прибавляют азотную кислоту (на 1 г стали достаточно 1 мл азотной кислоты) для окисления молибдена и разложения карбидов. Раствор кипятят для удаления окислов азота, затем разбавляют до нужного объема в мерной колбочке. Осаждают молибден  $\alpha$ -бензоинноксимом из аликвотной части раствора и заканчивают определение при помощи пирокатехин-3,5-дисульфокислоты.

Для отдельных сортов сталей методику несколько видоизменяют. Если в растворе присутствуют шестивалентный хром и пентавалентный ванадий, то прибавляют около 2 г соли Мора перед осаждением молибдена  $\alpha$ -бензоинноксимом. Хром и ванадий восстанавливаются соответственно до трех- и четырехвалентного состояния и не осаждаются  $\alpha$ -бензоинноксимом.

В случае высокохромистых сталей не растворившуюся в кислоте часть отфильтровывают и сплавляют с карбонатом натрия в платиновом тигле, плав растворяют в соляной кислоте, а полученный раствор присоединяют к главной части раствора.

Осадок вольфрамовой кислоты, образующийся при обработке вольфрамсодержащих сталей кислотой, соосаждаст часть молибдена. Растворение осадка вольфрамовой кислоты в 1,5 *N* аммиака и подкисление раствора не позволяет выделить молибдена. Поэтому молибден отдельно определяют в щелочном растворе вольфрамовой кислоты пирокатехин-3,5-дисульфокислотой при 420 мк, как описано.

В молибдате кальция молибден определяют следующим образом [1539]. Молибдат кальция растворяют при нагревании в 25 мл соляной кислоты (2:1), охлаждают и прибавляют 20 мл серной кислоты (1:1). Раствор выпаривают до появления паров  $\text{SO}_3$ , охлаждают, прибавляют 20 мл воды и умеренно нагревают 10—15 мин. Нерастворимые вещества (кремневая кислота) отфильтровывают и промывают горячей водой. Для извлечения молибдена кремневую кислоту прокалывают при 500° С, обрабатывают ее смесью серной и фтористоводородной кислот, остаток сплавляют с карбонатом натрия. В этом случае нет необходимости осаждать молибден  $\alpha$ -бензоинноксимом.

Чисар, Сарваш и Кукри [600] определяли молибден пирокатехин-3,5-дисульфокислотой при рН 5,7 в присутствии относительно больших количеств трехвалентного железа, маскируя последнее добавлением избытка комплексона III.

К раствору, содержащему 30—500 мкг Мо и 0—10 000 мкг  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , прибавляют 5 мл 1%-ного раствора пирокатехин-3,5-дисульфокислоты, 5 мл 0,05 *M* раствора комплексона III (последовательность их прибавления не влияет на результаты) и 20 мл ацетатного буферного раствора с рН 5,7. Раствор разбавляют до 50 мл и измеряют оптическую плотность при 390 мк на спектрофотометре Бекмана или на фотометре Пульфриха со светофильтром S 42. Концентрация комплексона III в растворах при построении калибровочной кривой и в анализируемых растворах должна быть одинаковой, так как комплексон III уменьшает оптическую плотность при рН 5,7. (Однако при рН 6,5 и несколько выше комплексон III практически не влияет на оптическую плотность растворов.)

### Определение молибдена морином, кверцетином, 3, 3', 4', 5, 7-пентаоксифлавоном

Алмашши и Вигвари [400] определяли небольшие количества молибдена морином. Условия получения комплексного соединения шестивалентного молибдена с морином такие же, как при

обнаружении молибдена (см. стр. 104). Анализируемый раствор должен содержать 0,1 *мол/л* HCl. Соединение молибдена с морином экстрагируют тремя порциями н.бутанола, каждый раз добавляя раствор морины. Оптическую плотность н.бутанольного экстракта измеряют на фотометре Пульфриха при 430 *ммк* (светофильтр S43) относительно н.бутанола. Низшая определяемая граница составляет 1 *мкг* Mo в 20 *мл* исходного раствора. При определении 1—30 *мкг* Mo в 20 *мл* анализируемого раствора ошибка не превышает  $\pm 4\%$ . Определению молибдена не мешают даже большие количества посторонних ионов благодаря применению комплексона III и фторида натрия для маскировки.

Морин применяли для фотометрического определения микрограммовых количеств молибдена в минеральном сырье [287].

Кверцетин был успешно применен для спектрофотометрического определения молибдена в двуокиси тория, растворах сульфата уранила и сталях [744].

3,3',4',5,7-Пентаоксифлавоп (диоксикверцетин) предложен для спектрофотометрического определения молибдена в сталях [555]. Молибден отделяют от мешающих элементов экстракцией в форме соединения с  $\alpha$ -бензоиноксимом при помощи хлороформа. Метод применим для всех материалов, не содержащих вольфрама. Названный реагент образует с шестивалентным молибденом растворимое окрашенное в желтый цвет соединение в среде хлороформа в этаноле при pH 5.

#### **Определение молибдена пирогаллолом, галловой кислотой или танином**

Р. И. Алексеев [4] разработал фотометрический метод определения молибдена при помощи пирогаллола, который имеет ряд преимуществ по сравнению с танином (пирогаллол легко получают в чистом виде; он дает бесцветные растворы в разбавленной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). При постоянном pH интенсивность получаемых окрасок зависит от концентрации молибдена. Оптимальное значение pH находится при 4,4 и создается при помощи ацетатной буферной смеси. Удобное для фотометрического определения количество молибдена находится в пределах 0,05—1,0 *мг* в 10 *мл*. Обнаруживаемый минимум составляет 1 *мкг* Mo, предельное разбавление—1 : 10<sup>7</sup>. Окраска устойчива 1 час. В качестве реагента применяют раствор пирогаллола в разбавленной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . 10 *г* пирогаллола растворяют в мерной колбе емкостью 1 *л* в 500—700 *мл* воды, прибавляют 20 *мл* ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , доводят водой до метки и перемешивают. Раствор годен к употреблению два дня. Пирогаллол дает окрашивание с железом и вольфрамом.

Танин (дубильная кислота) применяют для фотометрического определения молибдена (9,6 *мг/л*) в водах после его выделе-

ния в форме трисульфида [1400]. Окрашивание не изменяется в течение дня. Метод применим для 0,02—1,5 мг Мо на 50 мл конечного раствора. Мышьяк не мешает. Относительно большие количества вольфрама мешают, образуя с танином окрашенное соединение.

При фотометрическом определении небольших количеств молибдена танином избыток последнего удаляют экстракцией бутанолом или амиловым спиртом [914]. Максимум светопоглощения растворов соединения молибдена с танином находится при 370 мкм, оптимальное значение рН — при 5,8. Молибден можно определять при его концентрациях 18—56 мкг/мл. В кислых растворах танин вполне устойчив. Окисленный танин в растворах может быть восстановлен амальгамой цинка в 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Молибден можно определять с использованием галловой кислоты [1493] при рН 4,2 после его отделения от мешающих элементов (Fe, Ti, V, W и др.). Добавление маскирующих веществ — винной или щавелевой кислоты, комплексона III — уменьшает оптическую плотность растворов соединения молибдена с галловой кислотой или даже уничтожает окраску. Необходимо поддерживать рН раствора постоянным. Растворы окрашенного соединения подчиняются закону Бера в пределах от 0,01 до 0,10 мг Мо и 0,10—1 мг Мо на 100 мл раствора в присутствии соответственно 15 и 150 мг галловой кислоты при рН 4,2; оптическую плотность измеряют при 330 мкм, когда светопоглощение растворов галловой кислоты невелико. Окрашивание развивается немедленно и устойчиво до 24 час.

### Определение молибдена комплексом III

Ласснер и Шарф [987] определяли молибден фотометрическим методом в форме его соединения в пятивалентном состоянии с комплексом III. Интенсивность желтой окраски сравнительно невелика; поэтому метод позволяет определять относительно большие количества молибдена. Закон Бера соблюдается для концентраций 2—50 мг Мо на 250 мл. Оптическую плотность растворов измеряют с синим светофильтром. Ошибка в среднем составляет 1—3 отн.%. Шестивалентный молибден восстанавливают сульфатом гидразина при кипячении слабосернокислых растворов в присутствии винной кислоты и избытка комплексона III. В кислых растворах желтое окрашивание устойчиво во времени, в щелочных — при стоянии быстро уменьшается, вероятно, вследствие окисления пятивалентного молибдена. Определению молибдена не мешают даже 500-кратные количества вольфрама, если раствор содержит достаточные количества винной кислоты. Кривые светопоглощения растворов соединения пятивалентного молибдена с комплексом III имеют максимум при 298 мкм.

## Определение молибдена тиогликолевой кислотой

Различные варианты фотометрического определения молибдена при помощи тиогликолевой кислоты [66, 598, 1155, 1172, 1254, 1534, 1538, 1540] дают удовлетворительные результаты. При выполнении определения необходимо контролировать кислотность раствора. Молибден успешно определяли в сталях [66, 1155, 1254, 1540], техническом пероксиде урана [598], магнитных сплавах [1534], сплавах титана [1172], жаростойких сплавах [1540].

## Определение молибдена тиюяблочной кислотой

Фотометрическое определение молибдена тиюяблочной кислотой выполняют в среде 0,5 М НСІ или при рН 3,6 [67]. В среде 0,5 М НСІ реагент обладает высокой селективностью. Метод был применен для определения молибдена в сплавах, содержащих титан и цирконий, и в сталях.

## Определение молибдена 8-меркаптохинолином

Предложено несколько вариантов фотометрического определения молибдена при помощи 8-меркаптохинолина [1, 41, 100]. При соблюдении выработанных условий они дают удовлетворительные результаты. 8-Меркаптохинолин был успешно применен для определения молибдена в сплавах титана и хромоникелевых сплавах [100].

## Определение молибдена толуол-3,4-дитиолом

Пригодность толуол-3,4-дитиола для фотометрического определения молибдена показана впервые Уэлсом и Пембертоном [1522]. Методом определения молибдена при помощи толуол-3,4-дитиола в настоящее время посвящена большая литература [399, 410, 464, 494, 572, 589, 851, 872—875, 977, 1011, 1146, 1148, 1159, 1194, 1315, 1334, 1353, 1408, 1543]. Соединение молибдена зеленого цвета экстрагируют органическим растворителем при определенных условиях и измеряют оптическую плотность экстракта. В качестве экстрагентов применяют изоамилацетат и амилацетат [399, 1011, 1194, 1522, 1543], бутилацетат [464, 851], петролейный эфир [399, 874, 875], хлороформ [410]. Мешающие элементы удаляют экстракцией в форме дитизонатов, выделением молибдена экстракцией в форме купфероната или другим методом.

Толуол-3,4-дитиол успешно применяли для фотометрического определения молибдена в горных породах [572, 874], минералах [399], вольфрамовых рудах [875], металлическом вольфраме и его соединения [531a], почвах [399, 572, 1146, 1315, 1543], мор-

ской воде [851], сталях [1522], металлическом титане [589, 1334] и его сплавах [589], двуокиси титана [1408], трехокиси урана [410], нитрате уранила [1148], металлическом уране [977], в смеси фторидов натрия, циркония и урана [1159], при контроле гидрометаллургического производства меди [1153], в медикаментах [464], в растительных и животных материалах [399, 1011, 1194, 1315] и других объектах. Разработан полевой метод определения суммы молибдена и вольфрама в породах, почвах и золе растений [872, 873, 1146].

### Определение молибдена замещенными дитиокарбаминовой кислоты

Судо [1418] определял более 0,05% Мо в сталях и железе путем экстракции хлороформом соединения желтого цвета, образующегося при взаимодействии шестивалентного молибдена в солянокислых растворах (0,3—2,5 *N* HCl) \* с диэтилдитиокарбаминатом натрия после того, как были отделены Fe, Ni, Mn, Cu и другие мешающие элементы избытком едкого натра. Оптическую плотность хлороформного экстракта измеряют при 250 *мк* ( $E=48\ 000$ ) или 340 *мк* ( $E=6300$ ) в кювете с толщиной слоя 1 *см*. Экстракты подчиняются закону Бера. Оптическая плотность экстрактов мало изменяется в течение часа. Определению 20 *мкг* Мо не мешают по 100 *мкг* Al и Mg. Не мешает также трехвалентный мышьяк, так как он экстрагируется только при pH 3,6—6,0. Пятивалентный мышьяк не взаимодействует с реагентом. Мешают 10 *мкг* Pb, Ag, Hg, Cd, Cu, Bi, Ni, Mn, Cr, Zn, Sn и Fe. Все эти элементы должны быть удалены или замаскированы.

Определению молибдена не мешает до 1 г хлорида натрия, образующегося в растворе при отделении железа едким натром и последующей нейтрализации. Однако в этом случае оптимальная концентрация для образования соединения молибдена находится при 0,5—1,0 *N* HCl.

Для фотометрического определения молибдена [1418] 2 г стали или железа растворяют при нагревании в 30 *мл* соляной кислоты, к которой добавлен фосфат натрия [60 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л HCl (2 : 1)]. Нерастворимый остаток разлагают добавлением перекиси водорода, кипятят для разложения избытка последней, раствор осторожно нейтрализуют добавлением по каплям раствора NaOH до появления мути от фосфатов, последнюю растворяют добавлением нескольких капель соляной кислоты. После этого прибавляют по каплям 25 *мл* горячего 6 *N* раствора HCl и смесь кипятят. После охлаждения все переносят в мерную колбочку емкостью 250 *мл*, разбавляют водой до метки и дают стоять. Раствор фильтруют через бумажный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Отбирают 10 *мл* фильтрата в делительную воронку, прибавляют 5 *мл* 20%-ного раствора винной кислоты для маскировки следов железа, прибавляют 5 *мл* 1 *N* HCl, 2 *мл* 0,1%-ного водного

\* Определять таким путем молибден в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HNO}_3$  нельзя.

раствора диэтилдитиокарбамина натрия. Образовавшееся соединение молибдена желтого цвета экстрагируют хлороформом, измеряют оптическую плотность экстракта при 250 или 340 мкм (относительно хлороформа).

Калибровочные кривые строят по растворам, содержащим 1—50 мкг Мо.

При анализе трех образцов никель-молибденовой стали, содержащих 0,10; 0,20 и 0,27% Мо, было найдено соответственно 0,10; 0,20 и 0,27% Мо.

5-Фенилпиразолин-1-дитиокарбамина натрия применяют для фотометрического определения молибдена в присутствии вольфрама [56].

0,5—1 г анализируемого препарата вольфрамата натрия растворяют в воде, добавляют ацетатную буферную смесь (рН 5,1) и свежеприготовленный 2,5%-ный раствор реагента. Образующееся соединение молибдена через 30—40 мин. экстрагируют несколькими порциями хлороформа и измеряют оптическую плотность экстракта при 530 мкм.

Определению молибдена мешают  $Fe^{III}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Mn^{II}$  и  $VV$ . Таким путем в одном из препаратов вольфрамата натрия было найдено 0,004% Мо.

При определении молибдена в технических материалах, содержащих вольфрам, поступают следующим образом [56].

0,1 г шеелитового концентрата, 0,1 г молибденовой руды или 0,5 г молибденовых хвостов сплавляют в железном тигле со щелочью и перекисью натрия. К аликвотной части полученного щелочного фильтрата прибавляют 5%-ную уксусную кислоту до рН 4 по универсальной индикаторной бумаге, 2 мл 2,5%-ного раствора 5-фенилпиразолин-1-дитиокарбамина натрия и после тридцатиминутного стояния экстрагируют образовавшееся соединение молибдена тремя порциями хлороформа (20+20+10 мл). Оптическую плотность экстракта измеряют на электрофотоколориметре ФЭК-52 с зеленым светофильтром в кюветках с толщиной слоя 5 см. Калибровочную кривую получают аналогично (с добавками вольфрама).

Метод дает удовлетворительные по точности результаты.

### Определение молибдена ксантогенатами

Многие исследователи [83, 240, 371, 403, 799, 929, 1033, 1169] изучали возможность фотометрического определения молибдена при помощи ксантогенатов. Они отмечали, что этилксантогенат калия не позволяет определять молибден со сколько-нибудь достаточной точностью [799, 929]. Образующееся соединение красно-фиолетового цвета мало устойчиво.

При определении 10—2000 мкг Мо [1169] к анализируемому раствору в делительной воронке при рН 1,8—1,9 прибавляют 3—4 мг этилксантогената калия на каждые 100 мкг Мо; через некоторое время образовавшееся окрашенное соединение молибдена экстрагируют хлороформом (на каждые 150 мкг Мо берут не менее 1 мл хлороформа). Полученный экстракт сравнивают со стандартом.

Молибден определяют в сталях методом колориметрического титрования с использованием этилксантогената калия (в среде 0,3—0,4 *N* HCl) после отделения молибдена от железа избытком едкого натра, карбоната натрия или перекиси натрия и NH<sub>4</sub>OH [240]. Ксантогенатный метод (с экстракцией бензолом) применялся для определения молибдена в почвах и породах [1184a].

### Определение молибдена салицилгидроксамовой кислотой [460, 461]

Максимум абсорбции света растворами соединения шестивалентного молибдена с салицилгидроксамовой кислотой находится при длине волны менее 400 *мкк*. Реактив при этом практически не поглощает. Оптимальное значение pH находится в интервале 6,6—7,2. Растворы подчиняются закону Бера в пределах 10—20 *мг* Мо на 1 л (при 400 *мкк*). При содержании не более 0,1 *мг* Мо достаточно 20—25 *мл* 0,5%-ного водного раствора салицилгидроксамовой кислоты при конечном объеме 50 *мл*. Оптическая плотность растворов остается постоянной 24 часа; она уменьшается с повышением температуры. Чувствительность составляет 0,015 *мкг/мл* Мо. Определению молибдена мешают уран, ванадий и другие элементы. Не мешают хлориды, нитраты, сульфаты, фосфаты, фториды, ацетаты, оксалаты, цитраты и тартраты.

## ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ  
(ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ)  
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Восстановление ионов шестивалентного молибдена на ртутном капельном электроде при различных условиях изучали многие исследователи [3, 104, 107, 108, 160, 186, 189, 277, 279, 414, 437, 444, 490, 507, 616, 618, 652, 699, 728, 767, 778, 788, 826, 861а, 884, 886, 905, 910, 942, 946, 1035, 1066, 1165, 1174, 1212, 1214, 1290, 1291, 1389, 1422, 1445, 1481, 1504, 1549]. Часть полученных данных систематизирована в книге Т. А. Крюковой, С. И. Синяковой и Т. В. Арефьевой [165].

Полярографический метод применяли для определения молибдена в сталях [518, 522, 728, 788, 905, 1174, 1389, 1401, 1445], металлическом титане [582, 943] и его сплавах [582], окиси тория [1035], рудах [144, 199, 337, 569, 1212, 1560], концентратах [144], горных породах [277], почвах [1139], растительных материалах [886, 1139]. Некоторые из предложенных методов имеют практическое значение\*.

В случае электроаналитического метода анализа молибден выделяют при определенных условиях в форме гидратированной трехокси [564, 662, 684, 804, 945, 1293, 1356, 1533]. Метод имеет практического значения. Электролиз применяют для получения растворов соединений молибдена низшей валентности. Обзор литературы по электровыделению молибдена см. [539]. Молибден можно определять методом внутреннего электролиза [347а, 352]. О других электрохимических методах см. [1157].

Изучалось выделение молибдена электролизом на ртутном катоде [482, 678, 1073, 1122, 1162]. Бок и Хакштейн [482] показали, что на ртутном катоде удается выделить почти количественно

---

\* Применение молибдена в полярографии в качестве электрода сравнения см. [878].

только небольшие количества молибдена (около 0,1 г. Мо, 150 мл 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5а, комнатная температура, продолжительность электролиза 4—8 час.). Из растворов 8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> молибден не выделяется.

Относительно восстановления ионов молибдата на платиновом вращающемся микроэлектроде см. [284].

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА КАТАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ионы молибдена катализируют реакцию окисления ионов иода перекисью водорода [236, 515]. Это обстоятельство было использовано [388, 871] для определения небольших количеств молибдата. Скорость указанной реакции пропорциональна концентрации от  $1,8 \cdot 10^{-7}$  до  $9,1 \cdot 10^{-7}$  M при постоянной концентрации иодида, перекиси водорода и серной кислоты [3]. В более общем случае скорость реакции приблизительно подчиняется следующему уравнению:

$$\frac{d[J_2]}{-dt} = \kappa c \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{J^-}$$

где  $\kappa$  — каталитический коэффициент;

$c_{H_2O_2}$ ,  $c_{J^-}$  — и  $c_M^0$  — концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, J<sup>-</sup> и Мо, мол/л.

К. Б. Яцимирский и Л. П. Афанасьева [388] следили за ходом реакции фотометрическим методом, измеряя оптическую плотность растворов иодо-крахмального соединения, а В. Едрейевский [871] — амперометрическим методом с двумя индикаторными электродами.

При определении 0,17 — 0,87 мкг Мо на 10 мл воспроизводимость составляет  $\pm 10\%$ . При определении меньших количеств молибдена воспроизводимость оказывается более плохой, вероятно, вследствие влияния примесей, например кремневой кислоты [384].

Определению указанных количеств молибдена не мешают примерно пятисоткратные количества Co, Ni, Cu, Ca, Mg, Mn, Zn, Cr<sup>III</sup>. Мешают ванадат, вольфрамат, ионы ртути, кадмия, железа, вещества, окисляющие ионы иода, фосфаты, силикаты, арсенаты [384].

Указанный метод в фотометрическом варианте был применен для определения молибдена в присутствии больших количеств железа [385]. Железо окисляют до трехвалентного состояния и маскируют добавлением комплексона III. Чувствительность достигает  $10^{-8}$  г/мл Мо.

Разработан метод определения 20—200 мкг Мо в 30 мл раствора, основанный на каталитическом ускорении реакции между малахитовой зеленой и трехвалентным титаном [1330, 1331].

Скорость обесцвечивания раствора малахитовой зеленой пропорциональна концентрации молибдена в указанных пределах. За уменьшением окраски следят при помощи фотоколориметра. На скорость реакции влияют ионы  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $V^V$ ,  $NO_3^-$ .

### РАДИОАКТИВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Приведены поперечные сечения захвата нейтронов изотопами молибдена и других элементов в [1065]. Описаны различные варианты определения молибдена радиоактивационным методом [9, 224, 356, 381, 382, 500, 585, 590, 591, 879, 994, 1009].

Чувствительность определения молибдена радиоактивационным методом [9] достигает  $\sim 3 \cdot 10^{-6}\%$  в германии (навеска 10 г). Возможно определение до  $5 \cdot 10^{-9}\%$  Мо в двуокиси германия и металлическом германии [381]. Радиоактивационное определение примесей редкоземельных элементов, сурьмы, молибдена, меди и цинка в германии см. [382].

Следы мышьяка, цинка, железа, молибдена и других элементов можно определять в вольфраме [590, 591]. При определении 1,4; 1,5 и 2,0 мкг Мо в 0,1 г вольфрама было найдено соответственно 1,2; 1,5 и 1,7 мкг Мо. Непосредственному определению молибдена мешают образовавшиеся при облучении потоком нейтронов радиоактивные изотопы вольфрама с относительно большим периодом полураспада. Поэтому сначала осаждают вольфрам и молибден  $\alpha$ -бензоинноксидом из кислого раствора, затем отделяют молибден от большей части вольфрама экстракцией роданидных соединений пентавалентного молибдена бутилацетатом. Затем осаждают сульфид молибдена после добавления тартрата для удержания вольфрама в растворе.

Следы молибдена и других элементов определяют в теллуре высокой чистоты [356], металлическом бериллии [224], карбиде кремния [1009], различных биологических материалах [500].

### МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Разработаны высокочувствительные методы определения молибдена в различных материалах, основанные на увеличении скорости роста в стандартизированных условиях *Aspergillus niger* или *Penicillium glaucum* в культуральной жидкости при увеличении концентрации соединений молибдена. Метод позволяет определять от 0,00005 до 0,01 мкг Мо в 50 мл раствора с высокой точностью. Он пригоден для определения молибдена в почвах, золе растений, гомогенизированных свежих растительных тканях и фруктовых экстрактах [489, 521, 620, 632, 813, 1111—1113, 1130—1137, 1384, 1393].

## ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Вещественный анализ молибденсодержащих материалов разработан еще недостаточно хорошо вследствие возникающих при этом принципиальных трудностей. Опубликованы различные методы вещественного анализа молибденсодержащих минералов и руд [132, 303, 342—344, 372, 1101], анализа карбидов при исследовании сталей [136, 148, 148а, 149, 193, 253—256, 1152а, 1178, 1455], определения карбидов и боридов молибдена в сплавах на никель-хромовой основе [44а], определения включений  $\text{MoO}_3$  и других окислов в сталях [347], определения молибдена в неметаллических включениях сплавов на никелевой основе [108а]. Известны методы определения металлического молибдена и его окислов в смеси [701, 1108, 1170, 1351].

---

## ЛИТЕРАТУРА

1. Агринская Н. А. Труды Совещания работников вузов и заводских лабораторий Юго-Востока СССР по физико-химическим методам контроля производства. Ростовский-на-Дону гос. ун-т, 1959, стр. 209—214.
2. Агринская Н. А., Петрашень В. И. Ж. аналит. химии, 16, 701 (1961).
3. Адам И., Долежал Я., Зыка Я. Ж. аналит. химии, 16, 395, 592 (1961).
4. Алексеев Р. И. Зав. лаб., 7, 863 (1938).
5. Алимарин И. П. В бр.: И. П. Алимарин, В. И. Лисицын. Определение молибдена химическим путем в полевых и лабораторных условиях. 1943, стр. 5.
6. Алимарин И. П., Медведева А. М. Зав. лаб., 21, 1416 (1955).
7. Алимарин И. П., Медведева А. М. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 6 (9), 351 (1955).
8. Алимарин И. П., Полянский В. Н. Ж. аналит. химии, 8, 266 (1953).
9. Алимарин И. П., Яковлев Ю. В., Жабин А. И. В сб.: «Применение меченых атомов в аналитической химии». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 58—69.
10. Американское общество испытания материалов. Стандартные методы химического анализа металлов. Пер. С. В. Липина. Под ред. Д. Н. Монастырского. Л., Гос. научн.-техн. изд-во, Ленхимсектор, 1931, стр. 61—64.
11. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Изд. 3. Л., Госхимиздат, 1959, стр. 798—815.
12. Анализ твердых тугоплавких сплук. Под ред. Г. В. Самсонова, А. Т. Пилипенка и Т. М. Назарчук. Київ, Вид. АН УССР, 1961, стр. 68, 98, 129.
- 12а. Анализ черных металлов. Под ред. С. В. Липина. Москва-Свердловск, Металлургиздат, 1951, стр. 171—184.
13. Андреев А. Ф. Зав. лаб., 6, 793 (1937).
14. Анисимов С. М., Каковский И. А., Чайковская В. С. Труды Орджоникидз. ин-та цветных металлов, вып. 1. 1939, стр. 11.
15. Анкудинова Е. В. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 5 (8), 197, 1954.
16. Анкудинова Е. В. Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, № 5, 665 (1959).
17. Анкудинова Е. В., Петрашень В. И. Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та, 31, 73 (1955).
18. Анкудинова Е. В., Петрашень В. И. Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та, 41 (55) 3 (1956).
19. Анохина Л. Г., Агринская Н. А. Научные работы студентов хим.-технологич. ф-та Новочеркасск. политехн. ин-та. Сб. № 7, 1959, стр. 3.
20. Ахматов П. [Н.]. О реакциях ксантогенатов на соединения некоторых металлов. Москва, 16 ноября 1874 г., стр. 15.
21. Бабаев М. В. Зав. лаб., 8, 317 (1939).
22. Бабаев М. В. Тр. Всес. конференции по аналит. химии, 2, 125 (1943).

23. Бабаев М. В. Зав. лаб., 15, 237 (1949).
24. Бабкин М. П. Зав. лаб., 15, 1130 (1949).
25. Бабко А. К. Ж. о щ. химии, 17, 642 (1947).
26. Бабко А. К. Зав. лаб., 23, 9 (1947).
27. Бабко А. К., Волкова А. И. Зав. лаб., 24, 135 (1958).
28. Бабко А. К., Гетьман Т. Е. Ж. неорганической химии 4 585 (1959).
- 28а. Бабко А. К., Гетьман Т. Е. Укр. хим. журн. 27, 807 (1961).
29. Бабко А. К., Драко О. Ф. Ж. аналит. химии, 12, 342 (1957).
30. Бабко А. К., Марченко П. В. Зав. лаб., 25, 1047 (1959).
31. Бабко А. К., Набиванец Б. И. Ж. неорганической химии, 2, 2085 (1957).
32. Бабко А. К., Набиванец Б. И. Ж. неорганической химии, 2, 2096 (1957).
33. Бабко А. К., Набиванец Б. И. В сб.: «Химический контроль производства в металлургической и металлообрабатывающей промышленности». Днепропетровск, 1960, стр. 45—53.
- 33а. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
34. Бабко А. К., Рычкова Т. Н. Укр. хим. журн., 17, 198 (1951).
35. Банковский Ю. Изв. АН Латв.ССР, № 9 (62), 114 (1952).
36. Банковский Ю. А., Залукаев Л. П., Платниекс Р. Ф. Изв. АН Латв.ССР, № 4 (129), 95 (1958).
37. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Кузнецов В. И. В сб.: «Химия, технология и применение производных пиридина и хинолина». Рига, Изд-во АН Латв.ССР, 1960, стр. 271.
38. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лиепиня З. Э. Ж. аналит. химии, 15, 4 (1960).
39. Банковский Ю. А., Лабанова Е. Ф., Ж. аналит. химии, 14, 523 (1959).
40. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лукша Э. А. Ж. аналит. химии, 14, 714 (1959).
41. Банковский Ю. А., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. Ж. аналит. химии, 14, 313 (1959).
42. Барсанов Г. П., Шевелева В. А. Тр. Минералог. музея АН СССР, вып. 6, 29 (1954).
43. Белявская Т. А., Фадеева В. И. Вестник Моск. гос. ун-та, 11, № 6, сер. физ.-мат. и естеств. наук, № 4, 74 (1956).
44. Бибикова В. И. Редкие металлы, 4, 24 (1935).
- 44а. Блок Н. И., Лашко Н. Ф. В сб.: «Химический контроль производства в металлургической и металлообрабатывающей промышленности». Днепропетровск, 1960, стр. 246—250.
45. Боберкова О. Т. Зав. лаб., 8, 324 (1939).
46. Богатский В. Д., Дзюба Л. Я., Оленович Н. Л. Зав. лаб., 9, 473 (1940).
47. Бойченкова Е. С., Зоммер Л. Б. Тр. Ленингр. технологич. ин-та им. Ленсовета, вып. 43. Л., Госхимиздат, 1957, стр. 20—22.
48. Болдина С. М., Казанцева Н. Т. Зав. лаб., 25, 661 (1959).
49. Борисова Л. В. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 651—652.
50. Буракова Т. Н. Уч. зап. Ленингр. ун-та, № 178, сер. геолог. наук, вып. 4, 181 (1954).
51. Бусев А. И. Докл. АН СССР, 66, 1093 (1949).
52. Бусев А. И. Ж. аналит. химии, 4, 234 (1949).
53. Бусев А. И. Аналитическая химия, Литература на русском языке (1941—1952 гг.). М., Изд-во АН СССР, 1956.
54. Бусев А. И. Применение соединений двухвалентного хрома в аналитической химии. М., ВИНТИ, 1960.
55. Бусев А. И. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 537—545.
56. Бусев А. И., Бырько В. М., Грандберг И. И. Вестник Моск. гос. ун-та сер. II, Химия № 2, 76 (1960).

57. Бусев А. И., Иванютин М. И. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 11, 172 (1960).
58. Бусев А. И., Ли Гын. Ж. аналит. химии, 13, 519 (1958).
59. Бусев А. И., Ли Гын. Ж. аналит. химии, 14, 668 (1959).
60. Бусев А. И., Ли Гын. Вестник Моск. гос. ун-та, сер. матем., мех., астрон., физ. и хим., № 1, 187 (1959).
61. Бусев А. И., Ли Гын. Ж. аналит. химии, 15, 191 (1960).
62. Бусев А. И., Ли Гын. Вестник Моск. гос. ун-та, сер. II, Химия, № 2, 73 (1960).
63. Бусев, А. И., Чжан Фань. Ж. аналит. химии, 14, 445 (1959).
64. Бусев А. И., Чжан Фань. Вестник Моск. гос. ун-та, сер. матем., мех., астрон., физ. и хим., № 2, 203 (1959).
65. Бусев А. И., Чжан Фань. Ж. аналит. химии, 15, 455 (1960).
66. Бусев А. И., Чжан Фань. Ж. аналит. химии, 16, 39 (1961).
67. Бусев А. И., Чжан Фань. Ж. аналит. химии, 16, 167 (1961).
68. Бусев А. И., Чжан Фань. Ж. аналит. химии, 16, 578 (1961).
69. Бусев А. И., Чжан Фань. Ж. неорганической химии, 6, 1308 (1961).
70. Бусев А. И., Чжан Фань. Вестник Моск. гос. ун-та, сер. II, Химия, № 2, 36 (1961).
71. Бусев А. И., Чжан Фань. Вестник Моск. гос. ун-та, сер. II, Химия, № 4, 55 (1961).
72. Бусев А. И., Чжан Фань, Кузьева З. П. Ж. аналит. химии, 16, 695 (1961).
73. Бусев А. И., Чжан Фань, Кузьева З. П. ВХО им. Д. И. Менделеева, 6, № 2, 237 (1961); Talanta, 9, 113 (1962).
- 73а. Бусев А. И., Чжан Фань. Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, 4, 905 (1961).
74. Бусев А. И., Чжан Фань. Вестник Моск. гос. ун-та, сер. II, Химия, № 3, 66 (1962).
75. Бусев А. И., Чжан Фань, Кузьева З. П. Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, 5 № 1, 17 (1962).
- 75а. Бусев А. И., Чжан Фань, Кузьева З. П. Вестник Моск. гос. ун-та, сер. II, Химия, № 4, 43 (1962).
76. Вајганд В. Гласник Зем. друштва, 22, № 1, 51 (1957).
77. Ванярхо Л. Г., Гаранина В. А. Аптечное дело, № 3, 22 (1952).
78. Василенко В. Д., Резник Б. Е., Луценко Е. Е. Зап. Днепропетровск. гос. ун-та, 43, 105 (1953).
79. Василенко В. Д., Резник Б. Е., Наконечная Л. А. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 5 (8), 112 (1954).
80. Васильев А. М. Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, вып. 10, 48 (1946).
81. Векслер З. В., Зеленцова В. А. В сб.: «Методы исследования нефтей и нефтепродуктов». М., Гостоптехиздат, 1955, стр. 302.
82. Венедиктова Р. В., Родионова Л. П., Толмачев Ю. М. В сб.: «Радиохимический анализ продуктов деления». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 28.
83. Вердизаде А. А. Изв. АН АзССР, № 1, 55 (1952).
84. Виноградов А. В., Евсеева Е. И. Зав. лаб., 25, 550 (1959).
85. Виноградов А. В., Евсеева Т. И. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 551.
86. Виноградова Х. Г. В сб.: «Методы определения микроэлементов». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 69.
87. Галлай З. А. Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология, вып. 3, 488 (1958).
88. Галфаян Г. Т. Изв. АН АрмССР, сер. физ.-матем., естеств. и техн. наук, 2, № 3, 199 (1949).
89. Галфаян Г. Т., Инджикян М. А. Изв. АН АрмССР, сер. физ.-матем., естеств. и техн. наук, 8, № 5, 51 (1955).
90. Ганзбург Г. М. Зап. Днепропетровск. гос. ун-та, 49, 101 (1954).
91. Ганзбург Г. М., Гаухман М. С. Зап. Днепропетровск. гос. ун-та, 49, 155 (1954).

92. Герке Ф. К., Кардакова З. И. Зав. лаб., 5, 932 (1936).
93. Герке Ф. К., Любомирская Н. В. Зав. лаб., 4, 283 (1935).
94. Гецов Б. Б. Зав. лаб., 4, 583 (1935).
95. Гилленбранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957 (W. F. Hillebrand, G. E. Lundell, H. A. Brait, I. E. Hoffman. Applied Inorganic Analysis. N. Y., 1953).
96. Гинзбург Л. Б., Лурье Ю. Ю. Зав. лаб., 14, 538 (1948).
97. Гинзбург Л. Б., Шкробот Э. П. Тр. Гос. ин-та цветных металлов, № 12, 52 (1956).
98. Гинзбург Л. Б., Шкробот Э. П. Тр. Гос. ин-та цветных металлов, № 12, 89 (1956).
99. Голосов С. И. Сов. геология, 9, 140 (1939).
100. Голубцова Р. Б. Ж. аналит. химии, 14, 493 (1959).
101. Голубцова Р. Б., Шемякин Ф. М. Ж. аналит. химии, 4, 232 (1949).
102. Голубцова Р. Б., Шемякин Ф. М. Тр. Комиссии по аналит. химии, АН СССР, 3(6), 241 (1951).
103. Горный Г. Я. Укр. хим. журн., 21, 763 (1955).
104. Гороховская В. И. Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, вып. 21, 113 (1956).
105. Горюшина В. Г., Черкашина Т. В. Зав. лаб., 14, 255 (1948).
106. Горюшина В. Г., Черкашина Т. В. Зав. лаб., 14, 873 (1948).
107. Гохштейн Я. П. Ж. общ. химии, 10, 1725 (1940).
108. Гохштейн Я. П. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 2(5), 54, 1949.
- 108a. Грабаровская Р. Е., Ларина О. Д. Труды ЦНИИЧМ, вып. 24. М. Металлургиздат, 1962, стр. 20.
109. Гренберг Е. И., Ашкинази М. О. Зав. лаб., 14, 1133 (1948).
110. Губельбанк С. М., Курбатова В. И., Силаева Е. В. Бюлл. науч.-техн. информации Уральского ин-та черных металлов, № 7, 127 (1959).
111. Гуйва А. М. Зав. лаб., 11, 473 (1945).
112. Гусев С. И., Кумов В. И. Ж. аналит. химии, 3, 373 (1948).
113. Давришева Т. А. Сообщения АН ГрузССР, 18, 679 (1957).
114. Давришева Т. А. Сообщения АН ГрузССР, 19, 421 (1957).
115. Давыдов А. Л., Вайсберг З. М. Бюлл. Всес. об-ва им. Д. И. Менделеева, № 2, 1941, стр. 10.
116. Давыдов А. Л., Вайсберг З. М. Фотоэлектрические методы анализа черных, цветных металлов и руд. Киев, Изд-во АН УССР, 1952, стр. 19.
117. Давыдов А. Л., Мальцев В. Ф. Зав. лаб., 8, 264 (1939).
118. Давыдова Н. И. Уч. зап. Саратовск. гос. ун-та, вып. хим., 71, 227 (1959).
119. Дегтерев Н. М. Зав. лаб., 21, 917 (1955).
120. Дегтяренко А. П., Либина Р. И., Миллер А. Д. Гидрохимические материалы, 29, 264 (1959).
121. Дзиомко В. М., Черепахин А. И. Сборник статей заочного политехнич. ин-та, вып. 9, 1955, стр. 65.
122. Дзиомко В. М., Черепахин А. И. Сборник статей заочного политехнич. ин-та, вып. 11, 1955, стр. 37.
123. Добрницкая Ю. И. Почвоведение, № 3, 91 (1957).
124. Дорош В. М. Ж. аналит. химии, 16, 250 (1961).
125. Егорова К. Н. Зав. лаб., 18, 1199 (1952).
126. Жаровский Ф. Г. Укр. хим. журн., 17, 209 (1951).
127. Жаровский Ф. Г. Укр. хим. журн., 18, 553 (1952).
128. Жаровский Ф. Г. Ж. неорганич. химии, 2, 623 (1957).
129. Жаровский Ф. Г. Укр. хим. журн., 23, 767 (1957).
130. Жаровский Ф. Г., Гаврилова Э. Ф. Зав. лаб., 23, 143 (1957).

131. Живописцев В. П. Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, № 1, 65 (1958).
132. Заболоцкая В. Л. Тр. Северо-Кавказск. горно-металлургич. ин-та, вып. 13, 113 (1956).
133. Зайчикова Л. Б. Зав. лаб., 15, 1025 (1949).
134. Занько А. М. Тр. Всес. конференции по аналит. химии АН СССР, 1, 309, 314 (1939).
135. Занько А. М., Шлякман М. Я. Зав. лаб., 3, 777 (1934).
136. Заславская Л. В., Попова Н. М. Зав. лаб., 26, 135 (1960).
137. Звягинцев О. Е., Судариков Б. Н., Гончарова Е. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 31, 89 (1955).
138. Зеленцов В. В., Савич И. А., Спицын Викт. И. Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология, № 1, 54 (1958).
139. Земель В. Советская золотопромышленность, № 3, 50 (1936).
140. Иванян А. К. Изв. АН АрмянССР, сер. физ.-матем., естеств. и техн. наук, 3, 517 (1950); Бюлл. Всес. ин-та минерального сырья (Материалы научно-методические и производственных лабораторий геологических управлений Министерства геологии), № 8 (100), 16 (1951).
141. Иркровский Р. А. Зав. лаб., 22, 898 (1956).
142. Исаков П. М. Качественный химический анализ руд и минералов методом растирания порошков, изд. 2. М., Госгеолиздат, 1955, стр. 102.
143. Исаков П. М. Бюлл. Ленингр. ун-та, № 33, 31 (1955).
144. Каневский Е., Шварцбург Л. Е. Зав. лаб., 9, 283 (1940).
145. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Слюсарева Р. Л., Липатова В. М. Ж. аналит. химии, 14, 94 (1959).
146. Кашковская Е. А. Фенилкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда как аналитические реактивы. Автореферат диссертации. Днепропетровский хим.-технол. ин-т, 1958, стр. 7.
147. Клыгин А. Е., Коляда Н. С., Завражнова Д. М. Ж. Аналит. химии, 16, 442 (1961).
148. Клячко Ю. А., Атласов А. Г., Шапиро М. М. Анализ газов, неметаллических включений и карбидов в стали. М., Metallurgizdat, 1953.
- 148а. Клячко Ю. А., Шапиро М. М., Яковлева Е. Ф. Труды ЦНИИЧМ, вып. 24. М., Metallurgizdat, 1962, стр. 45.
149. Клячко Ю. А., Шапиро М. М., Яковлева Е. Ф. Труды ЦНИИЧМ, вып. 24. М., Metallurgizdat, 1962, стр. 64.
150. Ковалева А. Г.; Мустафин И. С. Труды Совещания работников вузов и заводских лабораторий Юго-Востока СССР по физико-химическим методам контроля производства. Ростовский-на-Дону гос. ун-т, 1959, стр. 149.
151. Кокорин А. И., Полотебнева Н. А. Уч. зап. Кишиневск. гос. ун-та, 14, 115 (1954).
152. Комаровский А. См [946а].
153. Комаровский А. С., Полуэктов Н. С. Ж. прикл. химии, 10, 565 (1937).
154. Кондратова В. П., Петрашень В. И. Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та, 97, 155 (1959).
155. Кондратова В. П., Петрашень В. И. Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та, 97, 177 (1959).
156. Коньков А. Г. Ж. аналит. химии, 4, 158 (1949).
157. Коренман И. М. Микрорентгенография. М., Госхимиздат, 1947, стр. 159.
158. Коренман И. М., Гардов Н. П. Ж. прикл. химии, 14, 666 (1941).
159. Коренман И. М., Фрум Ф. С. Ж. прикл. химии, 16, 416 (1943).
160. Коршунов И. А., Шенникова М. К. Ж. аналит. химии, 4, 5 (1949).
161. Кост А. Н., Бусев А. И., Гранберг И. И., Бырко В. М. Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология, № 2, 349 (1958).
162. Кост А. Н., Терентьев П. Б., Бырко В. М. Вестник Моск. гос. ун-та, сер. матем., мех. астрон., физ. и хим. 14, (1959).

163. Красивская Л. Т., Воронцов Р. В. Тр. Уральск. лесотехнич. ин-та, вып. 12, Свердловск (1958), стр. 33.
164. Красильников А. Н. Труды Всес. горно-металлург. ин-та цветной металлургии, № 5. Методы анализа руд и продуктов цветной металлургии. М., Metallurgizdat, 1939, стр. 20.
165. Крюкова Г. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959.
166. Кузнецов В. И. Докл. АН СССР, 41, 113 (1943).
167. Кузнецов В. И. Докл. АН СССР, 50, 233 (1945).
168. Кузнецов В. И. Сессия Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г. Заседания Отделения химических наук. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 301.
169. Кузнецов В. И., Васюнина Н. А. Ж. общ. химии, 10, 1205 (1940).
170. Кузнецов В. И., Каранович Г. Г., Добкина Д. А. Зав. лаб. 16, 787 (1950).
171. Кузнецов В. И., Логинова Л. Г., Мясоедова Г. В. Ж. аналит. химии, 13, 453 (1958).
172. Кузнецов В. И., Мясоедова Г. В. Тр. Комиссии по аналит. химии, 9(12), 89 (1958).
173. Кузнецов В. И., Серякова И. В. Зав. лаб., 23, 1176 (1957).
174. Кулешов И. М. Ж. общ. химии, 21, 406 (1951).
175. Кульберг Л. М. Зав. лаб., 9, 940 (1940).
176. Кульберг Л. М. Зав. лаб., 12, 133 (1946).
177. Кульберг Л. М., Ковалева А. Г. Уч. зап. Саратовск. гос. ун-та, вып. хим. 30, 225 (1952).
178. Кульберг Л. М., Ковалева А. Г. Докл. АН СССР, 98, 79 (1954).
179. Кульберг Л. М., Ковалева А. Г., Ж. неорган. химии, 1, 958 (1956).
180. Кульберг Л. М., Ковалева А. Г., Черкесов А. И., Молот Л. А. Уч. зап. Саратовск. гос. ун-та, 34, 135 (1954).
181. Кюрегян Э. А. Изв. АН АрмянССР, сер. физ.-матем., естеств. и техн. наук, 9, 103 (1956).
182. Лазарев А. И. Зав. лаб., 26, 935 (1960).
183. Лазарев А. И., Лазарева В. И. Зав. лаб., 24, 798 (1958).
184. Ланский Г. А., Бродская Б. М. Булл. Всес. ин-та минерального сырья (Материалы научно-методические и производственных лабораторий геологических управлений Министерства геологии), № 9 (113), 3 (1952); № 10 (114), 2 (1952).
185. Ластовский Р. П., Вайнштейн Ю. И., Дятлова Н. М., Темкина В. Я. Ж. аналит. химии, 11, 405 (1956).
186. Ластовский Р. П., Вайнштейн Ю. И., Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Ж. аналит. химии, 10, 128 (1955).
- 186а. Ластовский Р. П., Колпакова И. Д., Дятлова Н. М. Ж. аналит. химии, 15, 419 (1960).
187. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954, стр. 258.
188. Лейба С. П., Шапиро М. М. Зав. лаб., 3, 503 (1934).
189. Лекторская Н. А., Коваленко П. Н. В сб.: «Физико-химические методы анализа и контроля производства». Изд-во Ростовского-на-Дону гос. ун-та 1961, стр. 28.
190. Лисицын В. И. В бр: И. П. Алимарин и В. И. Лисицын. «Определение молибдена химическим путем в полевых и лабораторных условиях». 1943, стр. 9. В сб.: «Методические указания по сокращенным анализам». М., Госгеолиздат, 1950, стр. 68.
191. Лисицын В. И. Булл. Всес. ин-та минерального сырья (Материалы научно-методические и производственных лабораторий геологических управлений, Комитет по делам геологии при СНК СССР), № 12(36), 19 (1945).
192. Лошкарев А. Г. Тр. Свердловск. горного ин-та, вып. 36, 43 (1960).
193. Лукашевич-Дуванова Ю. Т. Зав. лаб., 15, 269 (1949).

194. Лукин А. М., Осетрова Е. Д. Тр. Всес. ин-та химич. реактивов, вып. 21, 3 (1956).
195. Лурье Ю. Ю., Филиппова Н. А. Зав. лаб., 13, 539 (1947).
196. Ляликов Ю. С. Ж. аналит. химии, 1, 147 (1946).
197. Мартинченко И., Шимкова А. Зав. лаб., 5, 1297 (1936).
198. Меликов П. ЖРФХО, ч. х., 44, 608 (1912).
199. Методы анализа химического минерального сырья, вып. 5. М., Госгеолиздат, 1959, стр. 28.
200. Мещеряков А. М. Изв. АН ТаджССР, Отд. естеств. наук, № 17, 3 (1956).
201. Мизецкая И. Б. в сб.: «Химия редких элементов», вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 115.
202. Мизецкая И. Б. В сб.: «Химия редких элементов», вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 124.
203. Миллер А. Д., Либина Р. И. Ж. прикл. химии, 32, 2624 (1959).
204. Милославский Н. М., Вавилова Е. Г. Зав. лаб., 5, 12 (1936).
205. Михайлова О. М. Зап. Ин-та народного хоз-ва им. Г. В. Плеханова, вып. 3, 136 (1934).
206. Михайлова О., Певзнер С., Архипова Н. См. [1083 а].
207. Монастырский Д. Н. Тр. Ленингр. политехнич. ин-та, № 201, 17 (1959).
208. Морачевский Ю. В., Гордеева М. Н. Зав. лаб., 23, 1066 (1957).
209. Морачевский Ю. В., Шипунова Л. Г. Уч. зап. Ленингр. гос. ун-та, № 297, сер. хим. вып. 19, 63 (1960).
210. Москалькова Э. А., Платунова Н. Б. В кн.: «Радиохимический анализ продуктов деления». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 35.
211. Мур Р. Химический анализ редких технических металлов. Под ред. В. Г. Хлопина. Л., Гос. науч. техн. изд-во, Ленхимсектор, 1931 (R. V. Moog. Die chemische Analyse seltener technischer Metalle. Leipzig, 1927).
212. Мустафин И. С., Кашковская Е. А. Ж. аналит. химии, 13, 215 (1958).
213. Мухина З. С. Зав. лаб., [3], 1075 (1934).
214. Мухина З. С. Определение молибдена и вольфрама с помощью ортосилинолина (Всес. науч.-иссл. ин-т авиац. материалов). Оборонгиз, 1941, стр. 16.
215. Мухина З. С. Определение молибдена в сталях-заменителях. (Всес. науч.-иссл. ин-т авиац. материалов. Производственная инструкция). Оборонгиз, 1942, стр. 7.
216. Мухина З. С. Зав. лаб., 14, 1194 (1948).
217. Мухина З. С., Никитина К. И. Ускоренные методы анализа титана и его сплавов. М., Оборонгиз, 1961, стр. 23.
218. Мухина З. С., Никитина Е. И., Буданова Л. М., Володарская Р. С., Поляк Л. Я., Тихонова А. А. Методы анализа металлов и сплавов. М., Оборонгиз, 1949, стр. 128, 169, 192, 261, 361.
219. Набиванец Б. И. Укр. хим. журн., 24, вып. 6, 775 (в оригинале неправильно, с. 635) (1958).
220. Набиванец Б. И. Ж. неорган. химии, 4, 1797 (1959).
221. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Бык Г. И., Винковецкая С. Я., Лебедева Н. В., Суричан Т. А., Шустова М. Б. Труды Гос. ин-та редких и малых металлов, т. 2. М., Металлургиздат, 1959, стр. 77.
222. Назаренко В. А., Винковецкая С. Я. Ж. аналит. химии, 11, 572 (1956).
223. Назарчук Т. Н. Укр. хим. журн., 20, 417 (1954).
224. Негина В. Р., Замятина В. Н. Ж. аналит. химии, 16, 209 (1961).
225. Нейман Р. Э., Кудзенко Э. И. Тр. Воронежск. гос. ун-та, 57, 75 (1959).
226. Нейман Р. Э., Михайловская М. И. Тр. Воронежск. гос. ун-та, 28, 45 (1953).

- 226а. Нейман Р. Э., Михайловская М. И. Тр. Воронежск. гос. ун-та, 28, 49 (1953).
227. Нейман Р. Э., Михайловская М. И. Тр. Воронежск. гос. ун-та, 28, 47 (1953).
228. Нейман Р. Э., Михайловская М. И., Ромм Е. С. Тр. Воронежск. гос. ун-та, 32, 139 (1953).
229. Несмеянов А. Н., Савич И. А., Элькин М. Ф., Коряжкин В. А. Вестник Моск. гос. ун-та, сер. матем., мех., астрон., физ. и хим. № 1, 221 (1956).
230. Никитина Е. И. Открытие молибдена в хромомолибденовых сталях капельным методом на деталях без повреждения поверхности. [М.], Оборонгиз, 1941, стр. 4.
231. Никитина Е. И. Зав. лаб., 11, 231 (1945).
232. Никольский Н. К. Фотоколориметр новой конструкции. Фотоколориметрическое определение вольфрама, молибдена и кобальта. Свердловск — Москва, Металлургиздат, 1946, стр. 15.
233. Новиков А. И. Ж. аналит. химии, 16, 588 (1961).
234. Новиков В. А. Сов. геология, № 8, 75 (1945).
235. Онческу Т., Цвибель С. Ж. аналит. химии, 15, 408 (1960).
236. Орлов Е. И. ЖРФО, ч. х., 489 (1913).
237. Павленко Л. И. Ж. аналит. химии, 15, 463 (1960).
238. Павленко Л. И. Ж. аналит. химии, 15, 716 (1960).
239. Панченко Г. А. Ж. прикл. химии, 8, 361 (1935).
240. Панченко Г. А. Ж. прикл. химии, 8, 722 (1935).
241. Патровский В. Аналитическая химия редких элементов. М., Госгеол-издат, 1960, стр. 121.
242. Петров М. Е. Зав. лаб., 5, 1380 (1936).
243. Пешкова В. М., Галлай З. А., Алексеева Н. Н. В сб.: «Химия редких элементов», вып. 3. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 119.
244. Пилипенко А. Т., Гридчина Г. И. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 3(6), 178 (1951).
245. Пилипенко А. Т., Оболончик В. А. Укр. хим. журн., 25, 359 (1959).
246. Подберезская Н. К. Тр. Казахск. ин-та минерального сырья, вып. 1, 199 (1959).
247. Полотебнова Н. А., Брановер Л. М. Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 14, 119 (1954).
248. Полуэктов Н. С., Назаренко В. А. Ж. прикл. химии, 10, 2105 (1937).
249. Попов К. М., Дорохов М. Н. Зав. лаб., 9, 1315 (1940).
250. Попов М. А. Бюлл. Всес. ин-та минерального сырья (Материалы научно-методические и производственных лабораторий геологических управлений. Комитет по делам геологии при СНК СССР), № 6—7 (42—43), 1; № 8(44), 1 (1946).
251. Попов М. А. Зав. лаб., 14, 874 (1948).
252. Попов М. А. Труды лабораторий геологических управлений, трестов, экспедиций и партий, вып. 1, 9 (1951).
253. Попова Н. М., Платонова А. Ф. Зав. лаб., 15, 267 (1949).
254. Попова Н. М., Платонова А. Ф., Заславская Л. В. Зав. лаб. 21, 22 (1955).
255. Попова Н. М., Платонова А. Ф., Заславская Л. В., Рыбина М. Ф. Зав. лаб., 23, 269 (1957).
256. Попова Н. М., Платонова А. Ф., Леонова К. П., Заславская Л. В., Рыбина М. Ф. Зав. лаб., 18, 778 (1952).
257. Рабинович Ц. Я. Зав. лаб., 6, 504 (1937).
258. Райхинштейн Ц., Коробов Н. Ж. общ. химии, 2, 661 (1932).
259. Райхинштейн Ц., Коробов Н. Ж. общ. химии, 3, 531 (1933).
260. Ранский Б. Н. Зав. лаб., 13, 895 (1947).
261. Ранский Б. Н. Зав. лаб., 24, 803 (1958).

262. Резник Б.Е., Ганзбург Г.М. Зап. Днепропетровск. гос. ун-та, 49, 85 (1954).
263. Резник Б.Е., Ганзбург Г.М. Зап. Днепропетровск. гос. ун-та, 49, 91 (1954).
264. Резник Б.Е., Ганзбург Г.М. Ж. неорган. химии, 4, 845 (1959).
- 264а. Резник Б.Е., Ганзбург Г.М. В сб.: «Химический контроль производства в металлургической и металлообрабатывающей промышленности». Днепропетровск, 1960, стр. 54.
- 264б. Резник Б.Е., Длугач Р.Е. В сб.: «Химический контроль производства и металлургической и металлообрабатывающей промышленности». Днепропетровск, 1960, стр. 61.
265. Резник Б.Е., Длугач Р.Е., Шерстяк Д.Н. Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, № 5, 674 (1959).
266. Роде Е.Я., Твердохлебов В.Н. Ж. неорган. химии, 3, 2343 (1958).
267. Рябчиков Д.И., Борисова Л.В. Ж. аналит. химии, 13, 155 (1958).
268. Рябчиков Д.И., Лазарев А.И. Докл. АН СССР, 92, 777 (1953).
269. Рябчиков Д.И., Лазарев А.И. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 7(10), 41 (1956).
270. Рябчиков Д.И., Палей П.Н., Михайлова З.К. Ж. аналит. химии, 15, 88 (1960).
- 270а. Рязанов И.П., Капкова Е.И. Труды Магнитогорского горно-металлургического ин-та, вып. 16, 161 (1958).
- 270б. Рязанов И.П., Чистота Л.М. Труды Магнитогорского горно-металлургического ин-та, вып. 16, 154 (1958).
271. Савицкая П.В. Сов. геология, 8, 123 (1938).
272. Саджая Н.Д., Гогуадзе В.П. Сообщения АН ГрузССР, 24, 289 (1960).
273. Сендэл Е.Б. Колориметрическое определение следов металлов. М.—Л., Госхимиздат, 1949, стр. 327. См. также [1296 а].
274. Сеньота Н.К. Зав. лаб., 7, 1038 (1938).
275. Сердюк Л.С., Резник Б.Е. Зав. лаб., 17, 30 (1951).
276. Сиборг Г., Перлман И., Холлендер Дж. Таблицы изотопов. М., ИЛ, 1956, стр. 112.
277. Синякова С.И., Глинкина М.И. Ж. аналит. химии, 11, 544 (1956); Труды IV Совещания по электрохимии 1—6 октября 1956 г. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 201.
278. Синякова С.И., Глинкина М.И. Ж. аналит. химии, 13, 186 (1958).
279. Синякова С.И., Глинкина М.И. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 549.
280. Слонимская Ф.Б. Орга-информация, № 7, 270 (1931).
281. Соколова И. Авиапромышленность, № 3, 52 (1939).
282. Сонгина О.А. Научно-техническая конференция работников заводских и аналитических лабораторий предприятий цветной металлургии Казахстана и республик Средней Азии 15—20 октября 1946 г. 1947, стр. 61.
283. Сонгина О.А., Козловский М.Т. Зав. лаб., 13, 677 (1947).
284. Сонгина О.А., Котлярская В.З., Войлошникова А.П. Изв. АН КазахССР, вып. 8, 77 (1955).
285. Сосновский Б.А. Зав. лаб., 3, 696 (1934).
286. Спицын Викт. И., Савич И.А., Несмеянов Ан. Н. Радиохимия. Изд-во МГУ, 1952, стр. 91.
287. Степанова Н.А. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 548.
288. Степин В.В. Зав. лаб., 8, 799 (1939).
289. Суворова О.А., Каринская Ф.Г. Тр. Ин-та металлов и обогащения АН КазахССР, 1, 142 (1959).
290. Сырокомский В.С., Авилов В.Б. Зав. лаб., 14, 1279 (1948).
291. Сырокомский В.С., Авилов В.Б. Зав. лаб., 16, 11 (1950).
292. Сырокомский В.С., Жукова К.Н. Зав. лаб., 11, 373 (1945).

293. Сырокомский В. С., Клименко Ю. В. Зав. лаб., 7, 1093 (1938).
294. Сырокомский В. С., Клименко Ю. В. Ванадатометрия (Новый метод объемного химического анализа). Свердловск-Москва, Металлургиздат, 1950, стр. 60.
295. Сяо-ся Тао, Шу-чуй Даи, Шу-хуэй Чжен. Acta Chim. Sinica, 22, No. 5, 327 (1956).
296. Тананаев И. В., Баусов Н. В. В сб.: «Химия редких элементов», М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 21.
297. Тананаев И. В., Давиташвили Е. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1397 (1937).
298. Тананаев И. В., Яковлев П. Я. Зав. лаб., 16, 1155 (1950).
299. Тананаев Н. А., Верешня П. Ф. Зав. лаб., 5, 864 (1936).
300. Тананаев Н. А., Лохвицкая А. П. Зав. лаб., 11, 6 (1945).
301. Тананаев Н. А., Панченко Г. Укр. хим. журн., 4, 547 (1929); С., 1930, II, 2808.
302. Тананаев Н. А., Ткаченко Г. Укр. хим. журн., 4, 121 (1929); С., 1929, II, 2802.
303. Тарабаев С. И., Милютин Н. А. Изв. АН КазахССР, сер. горн. дела, стройматериалов и металлургии, вып. 6, 76 (1956).
304. Тараян В. М., Ванян А. Г. Труды Ереванск. ун-та, 22, 321 (1943).
305. Тараян В. М., Мушегян Л. Г. Изв. АН АрмССР, хим. науки, 11, 397 (1958).
306. Тараян В. М., Мушегян Л. Г. Изв. АН АрмССР, хим. науки, 12, 407 (1959).
307. Тараян В. М., Овсепян Е. Н. Зав. лаб., 17, 526 (1951).
308. Тараян В. М., Экимян М. Г. Зав. лаб., 19, 639 (1953).
309. Тартаковский В. Я. Зав. лаб., 9, 971 (1940).
310. Тиновская Е. С. В сб.: «Химия, технология и применение производных пиридина и хинолина». Рига. Изд-во АН ЛатвССР, 1960, стр. 253.
311. Тихонова А. А. Зав. лаб., 15, 107 (1949).
312. Тихонова А. А. Определение молибдена в легированных сталях фотокolorиметрическим методом. [М.], Оборонгиз, 1949, стр. 8.
313. Тихонова А. А., Шемякин Ф. М. Труды Всес. ин-та авиационных материалов (ВИАМ), т. 2. Цветные сплавы. 4. Методы контроля и испытаний, 1949, стр. 13.
314. Толмачев В. Н., Островерхов В. Г. Уч. зап. Харьковск. ун-та, т. 54. Труды Хим. фак. и науч.-иссл. ин-та химии ХГУ, 12, 269 (1954).
315. Толстиков В. П. Сборник статей по общей химии АН СССР, 2, 1249 (1953).
316. Толстиков В. П. Зав. лаб., 21, 140 (1955).
317. Торопова В. Ф., Сруинская Г. З. Зав. лаб., 19, 421 (1953).
318. Тредвелл Ф., Голл В. Курс аналитической химии, т. 2, ч. 1, Изд. 7. М., 1953.
319. Угнячев Н. Я. Зав. лаб., 3, 27 (1934).
320. Удовенко Н. В. Зав. лаб., 9, 413 (1940).
321. Унифицированные методы химического анализа ферросплавов. Свердловск, 1944, стр. 104.
322. Усатенко Ю. И., Даценко О. В. Зав. лаб., 15, 779 (1949).
323. Файгль Ч. Капельный анализ. М., ОНТИ, 1937, стр. 231.
324. Федоров А. А. В сб.: «Современные методы анализа в металлургии». М., Metallurgizdat, 1955, стр. 7.
325. Ферьянчич Ф. А. Зав. лаб., 6, 289 (1937).
326. Ферьянчич Ф. А. Булл. Всес. ин-та минерального сырья (Материалы научно-методические и производственных лабораторий геологических управлений, Комитет по делам геологии при СНК СССР), № 12(24), II (1944).
327. Ферьянчич Ф. А. Зав. лаб., 11, 1143 (1945).
328. Ферьянчич Ф. А. Химический анализ в цветной металлургии. М., Metallurgizdat, 1947.
329. Ферьянчич Ф. А., Иорданский Д. Н. Зав. лаб., 7, 866 (1938).

330. Фишер Ф. К., Любимцев В. И. Уч. зап. Саратовск. гос. ун-та, 15, 119 (1940).
331. Фогельсон Е. И., Казачкова Ф. С. Зав. лаб., 9, 783 (1940).
332. Фогельсон Е. И., Калмыкова Н. В. Зав. лаб., 5, 148 (1936).
333. Фогельсон Е. И., Калмыкова Н. В. Зав. лаб., 11, 31 (1945).
334. Фомин В. В., Заборенко К. Б., Колесников М. Г. Радиохимия. Изд-во МГУ, 1952, стр. 111.
335. Фрум Ф. С., Медведева Л. П. Уч. зап. Горьковск. гос. ун-та им. Н. И. Лобачевского, сер. хим., № 32, 139 (1958).
336. Фрум Ф. С., Пестрецова Т. А. Труды по химии и химич. технологии Ин-та химии Горьковского гос. ун-та им. Н. И. Лобачевского и Горьковского областного правления ВХО им. Д. И. Менделеева. № 3, 586 (1960).
337. Хализова В. А., Шмакова Н. В., Смирнова Е. П. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 551.
338. Харламов И. П., Яковлев П. Я. Зав. лаб., 23, 535 (1957).
339. Харламов И. П., Яковлев П. Я., Лыкова М. И. Зав. лаб., 26, 933 (1960).
340. Хлопин Н. Я. Зав. лаб., 3, 297 (1934).
341. Христофоров Б. С. Вестник Ленингр. гос. ун-та, 2, 25 (1947).
342. Христофоров Б. С. Изучение действия различных растворителей на вольфрамовые и молибденовые минералы с целью разработки методики рационального анализа. Автореферат диссертации, [ЛГУ, 1948, 4 с.].
343. Христофоров Б. С., Гвоздева Л. Н., Архипова З. М. Зап. Всес. минерал. об-ва, ч. 83, № 1, 58 (1954).
344. Христофоров Б. С. В кн.: «Обогащение и металлургия цветных металлов». Труды Всес. ин-та цвет. металлов, № 1 (Министерство цветной металлургии СССР. Центр. ин-та информации). М., Металлургиздат, 1956, стр. 172.
345. Цигельман И. С. Зап. Ленингр. горного ин-та, 36, 95 (1959).
346. Цывина Б. С., Давыдович Н. К. Зав. лаб., 26, 930; В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 648.
347. Чебуркова Е. Е. В сб.: «Физико-химические исследования металлов». М., Машгиз, 1953, стр. 169.
- 347а. Чернихов Ю. А., Большакова Г. А. Зав. лаб., 14, 3 (1948).
348. Чернихов Ю. А., Горюшина В. Г. Зав. лаб., 12, 397 (1946).
349. Чернихов Ю. А., Добкина Б. М. Зав. лаб., 15, 1143 (1949).
350. Чернихов Ю. А., Добкина Б. М. Зав. лаб., 22, 519 (1956).
351. Чернихов Ю. А., Добкина Б. М. Зав. лаб., 22, 1019 (1956).
352. Чернихов Ю. А., Штуцкер Е. В. Зав. лаб., 9, 723 (1940).
353. Чжан Пей-хуа, Ян И-хуа. Хуасюэ шицзе, 9, 205 (1954).
354. Чжэн Цин-чу. Хуасюэ шицзе, № 11, 559 (1956).
355. Чирков С. К., Студенская Л. С. Зав. лаб., 25, 1034 (1959); Труды Совещания работников вузов и заводских лабораторий Юго-Востока СССР по физ.-хим. методам контроля производства (Ростовский-на-Дону гос. ун-т). 1959, стр. 110, 115; Бюлл. науч.-техн. информации Уральск. ин-та черных металлов, № 6, 113 (1959).
356. Шамаев В. И., Звягинцев О. Е. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 623.
357. Шапиро М. Я. Ж. аналит. химии, 6, 371 (1951).
358. Шахов А. С. Зав. лаб., 11, 391 (1945).
359. Шека З. А., Крисс Е. Е. В сб.: «Работы по химии растворов и комплексных соединений», вып. 2. Киев, 1959, стр. 145.
360. Шеллер В. Р., Поуэлл А. Р. Анализ минералов и руд, содержащих редкие элементы. Л., Научное хим.-техн. изд-во, Научн.-техн. управление ВСНХ, 1928, стр. 156.
361. Шемякин Ф. М. Труды Всес. ин-та авиационных металлов, т. 2. Цветные сплавы, 4. Методы контроля и испытаний 1949, стр. 3.

362. Шемякин Ф. М., Белоконов А. Н. Докл. АН СССР, 18, 277 (1938).
363. Шемякин Ф. М., Голубцова Р. Б. Тр. Всес. ин-та авиационных металлов, 2, 4 (1949).
364. Шемякин Ф. М., Харламов И. П. Зав. лаб., 17, 400 (1951).
365. Шемякин Ф. М., Харламов И. П. Зав. лаб., 18, 1179 (1952).
366. Шемякин Ф. М., Харламов И. П. Зав. лаб., 19, 7 (1953).
367. Шемякин Ф. М., Харламов И. П., Мицеловский Э. С. Зав. лаб., 16, 1123 (1950).
368. Шистерман К. А., Яковлева О. А. Зав. лаб., 15, 782 (1949).
369. Шкотова С. Н. Зав. лаб., 6, 287 (1937).
370. Шнайдерман С. Я., Мовчан Н. П. Укр. хим. журн., 19, 429 (1953).
- 370а. Шнайдерман С. Я., Роберова И. Б. Изв. Киевск. политехнич. ин-та, 20, 108 (1957).
371. Шу-цзянь Лян, Бао-юнь Сай. Хуасюэ сюэбао, 22, 171 (1956).
372. Щербakov В. Г., Сахивев И. С. Зав. лаб., 6, 684 (1937).
373. Щербов Д. П. Изв. АН КазахССР, сер. хим., № 8, 84 (1955).
374. Юшко С. А. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 137 (1939).
375. Яковлев П. Я. Зав. лаб., 14, 397 (1948).
376. Яковлев П. Я. Зав. лаб. 14, 1132 (1948).
377. Яковлев П. Я. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 553.
378. Яковлев П. Я., Пенькова Е. Ф. Зав. лаб., 15, 34 (1949).
379. Яковлев П. Я., Погорелова Л. А. Зав. лаб., 18, 273 (1952).
380. Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 261, 277.
381. Яковлев Ю. В. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1955, v. 15, 1956, p. 54.
382. Яковлев Ю. В., Шулепников М. Н. В сб.: «Методы определения редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 436.
383. Янушкевич А. А. Бюлл. Всес. н.-и. ин-та минерального сырья (Материалы научно-методические и производственных лабораторий геологических управлений. Комитет по делам геологии при СНК СССР), № 1 (37), 1 (1946).
384. Яцимирский К. Б., Алексеева И. И. Ж. неорган. химии, 1, 952 (1956).
385. Яцимирский К. Б., Алексеева И. И. Зав. лаб., 24, 1427, (1958).
386. Яцимирский К. Б., Алексеева И. И. Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, № 1, 53 (1958).
387. Яцимирский К. Б., Алексеева И. И. Ж. неорган. химии, 4, 818 (1959).
388. Яцимирский К. Б., Афанасьева Л. П. Ж. аналит. химии, 11, 319 (1956).
389. Aarseth A., Assarsson G. Z. analyt. Chem., 144, 412 (1955).
390. Abrams R. K. J. Proc. Sydney Coll. Chem. Soc., 6, 46 (1935); C. A., 32, 5325 (1938).
391. Accardo A., Abramo F. Congr. chim. ind., Compt. rend. 18me congr., Nancy Sept.—Oct., 1838, 138; C. A., 33, 6193 (1939).
392. Adachi J. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 76, 311 (1955); C. A., 51, 17935f (1957).
393. Adelt M., Gruendler G. A. Arch. Eisenhüttenw., 19, 21 (1948).
394. Agrinier H. Compt. rend., 249, 2365 (1959); C. A., 54, 12893 (1960).
395. Akiyama T. Japan Analyst, 2, 460 (1953); C. A., 48, 6312 (1954).
396. Alberto Catoggio J. Anales direc. nacl. quim. (Buenos Aires), 7, 40 (1954); C. A., 50, 12730 (1956).
397. Alberto Catoggio J. Anales direc. nacl. quim. (Buenos Aires), 7, 51 (1954); C. A., 50, 11878 (1954).
398. Alexander G. B. J. Am. Chem. Soc., 71, 3043 (1949).
399. Allen S. H., Hamilton M. B. Analyt. chim. acta, 7, 483 (1952).

400. Almásy Gy., Vigvari M. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **20**, 243 (1959); *Magyar kém. folyóirat*, **62**, 332 (1956).
401. Alstodt B. S., Benedetti-Pichler A. A. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 294 (1939).
402. Alvarez Querosol M. C., Wilson C. L. *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **35/37**, 224 (1951).
403. Amano H. *Sci. Repts. Research Insts. Tohoku Univ., Ser. A*, **12**, 24 (1960).
404. American Society for Testing Materials *Methods of Chemical Analysis of Metals*. Published by the Am. Soc. for Testing Materials, 1943, p. 67.
405. Amin A. A. M., Khalifa H., Moustafa A. S. *Z. analyt. Chem.*, **173**, 138 (1960).
406. *Analyse der Metalle*. Herausgegeben vom Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. O. Proske und H. Blumethal. Bd. I. Schiedverfahren. 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, 1949, S. 250.
407. Arribas Jimeno S., Ortiz Redondo G. *Inform. quim. anal. (Madrid)*, **10**, 1 (1956); *C. A.*, **50**, 10605 (1956).
408. Arrington C. E., Rice A. C. U. S. Bur. Mines, *Rept. Investigations*, № 3441, 53 (1939); *C. A.*, **33**, 5768 (1939).
409. Asch W. Z. *anorg. allg. Chem.*, **28**, 273 (1901).
410. Ashbrock A. W. *Chemist-Analyst*, **48**, 5 (1959); *Peф.*: *Z. analyt. Chem.*, **171**, 456 (1960).
411. Ashizawa T. *Repts. Balneol. Lab. Okayama Univ.*, № 5, 1 (1951); *C. A.*, **46**, 7927 (1952).
412. Atkinson R. H., Rhoda R. N., Lomell R. G. *Analyst*, **80**, 838 (1955).
413. Auger V., Lafontaine L., Caspar C. *Compt. rend.*, **180**, 376 (1925).
414. Aylward G. H. *Analyst. Chim. acta*, **14**, 386 (1956).
415. Ayres G. H., Tuffly B. L. *Analyst. Chem.*, **23**, 304 (1951).
416. Bachelet M., Cheylan E., LeBris J. J. *chim. phys.*, **44**, 302 (1947); *C. A.*, **42**, 7136 (1948).
417. Bacon A., Milner G. W. C. *Analyst. Chim. acta*, **15**, 573 (1956).
418. Bagshawe B. *Proc. Staffordshire Iron Steel Inst.*, **52**, 116 (1936—1937); *C. A.*, **32**, 4102 (1938).
419. Bagshawe B. *Chemical Age*, **70**, 267, 309 (1954).
420. [Bagshawe B.] *Analyst*, **84**, 475 (1959).
421. Bagshawe B., Truman R. J. *Analyst*, **72**, 189 (1947).
422. Baker P. C. *Chemist-Analyst*, **30**, 31 (1941); *C. A.*, **36**, 2228 (1942).
423. Baker P. C. *Chemist-Analyst*, **30**, 38 (1941); *C. A.*, **36**, 2227 (1942).
424. Balanescu Gr. *Ann. Chim. anal. appl.*, (2) **12**, 259 (1930); *Peф.*: *Z. analyt. Chem.*, **76**, 470 (1931).
425. Bandyopadhyaya D., Ray P. J. *Indian Chem. Soc.*, **33**, 21 (1956).
426. Banks Ch. V. В кн.: «Analytical Chemistry», v. I. Editor M. T. Kelley. London, New York, Paris, Los Angeles, Pergamon Press. 1959, p. 32.
427. Banks Ch. V., Diehl H. *Analyst. Chem.*, **19**, 222 (1947).
428. Baptista dos Santos E. *Rev. soc. brasil. quim.*, **17**, 3 (1948); *C. A.*, **44**, 2411 (1950).
429. Barbieri G. A. *Atti Accad. Lincei*, **9**, 1015 (1929).
430. Baro Graf J. C. *Pubs. Inst. investigaciones microquim.*, Univ. nacl. litoral (Rosario, Argentina), **4**, 79 (1940); *C. A.*, **36**, 1264 (1942).
431. Baro Graf J. C. *Rev. col. farm. nacioales (Rosario)*, **9**, 136 (1942); *Anales farm. bioquim. (Buenos Aires)*, *Supplemento*, **14**, 9; *Anales asoc. quim. argentina*, **31**, 70 (1943); *C. A.*, **38**, 528 (1944).
432. Baro Graf J. C. *Pubs. inst. investigaciones microquim.*, Univ. nacl. litoral (Rosario, Argentina), **14**, 147 (1950); *C. A.*, **46**, 5483 (1952).
433. Baron H. *Landwirtsch. Forsch.*, **6**, 13 (1954).
434. Baron H. *Landwirtsch. Forsch.*, **7**, 82 (1955).
435. Barshad I. *Analyst. Chem.*, **21**, 1148 (1949).

436. Baukloh W. Photographie u. Forsch., 3, 225 (1941); C., 1942, II, 375; C. A., 37, 4665 (1943).
437. Baumgarten S., Cover R. E., Hofsass H., Karp S., Pinches P. B., Meites L. *Analyst. chim. acta*, 20, 397 (1959).
438. Beermann C., Hartmann H. *Arch. Eisenhüttenw.*, 22, 159 (1951).
439. Béguerie A. M. *Afididad*, 18, 128, 153, 181 (1943); C. A., 37, 2681 (1943).
440. Belcher R., Sykes A., Tatlow J. C. *J. Chem. Soc.*, 1955, 376.
441. Benne E. J., Jerrim D. M. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 39, 412 (1956); C. A., 50, 9216 (1956).
442. Benne E. J., Jerrim D. M. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 40, 370 (1957); C. A., 51, 9769 (1957).
443. Benne E. J., Linden E. I. *Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 43, 510 (1960); C. A., 54, 24120 (1960).
444. Beran P., Cihalik J., Dolezal J., Simon V., Zyka J. *Chem. listy*, 47, 1315 (1953).
445. Berg E. W., Strassner J. E. *Analyt. Chem.*, 27, 1131 (1955).
446. Berg R. *Das o-Oxychinolin*. 2. Aufl. *Die Chemische Analyse*, Bd. 34. Enke. Stuttgart, 1938.
447. Bergamini C. *Analyt. Chim. Acta*, 4, 153 (1950).
448. Berl E., Lunge G. *Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden*. 8. Aufl., Bd. 2, Teil 2, 1932, S. 1458.
449. Bermejo Martinez F., Prieto Bouza A. *Anales real. soc. espan. fis. y quim. (Madrid)*, 49B, 321 (1953); C. A., 47, 8580 (1953).
450. Bermejo Martinez F., Prieto Bouza A. *Quimica e Industria (Bolbao)*, 3, 168 (1956).
451. Bermejo Martinez F., Prieto Bouza A. *Chemist-Analyst*, 46, № 3, 66 (1957); *Inform. quim. anal. (Madrid)*, 10, 123 (1956); C. A., 51, 6060 (1957).
452. Bermejo Martinez F., Prieto Bouza A., Flores de Ligon-dés J. *Anales real. soc. espan. fis. y quim.*, 47B, 523 (1951); C. A., 46, 6030 (1952).
453. Bertiaux L. *Ann. chim. anal.*, 27, 209 (1945); C. A., 40, 2757 (1946).
454. Bertrand D. *Bull. soc. chim.*, 6, 1676 (1939); C. A., 34, 1272 (1940).
455. Berzelius J. J. *Pogg. Ann.*, 6, 380 (1826).
456. Berzelius J. J. *Pogg. Ann.*, 7, 261 (1826).
457. Bettel W. *Chem. News*, 97, 40 (1908).
458. Bevillard P. *Compt. rend.*, 236, 711 (1953); C. A., 47, 5295 (1953).
459. Bhaduri A. S. *Z. analyt. Chem.*, 151, 109 (1956).
460. Bhaduri A. S., Ray P. *Science and Culture (India)*, 18, 97 (1952).
461. Bhaduri A. S., Ray P. *Z. analyt. Chem.*, 154, 103 (1957).
462. Bhargava P. N., Rao M. J. *J. Indian Chem. Soc.*, 34, 570 (1957).
463. Bhu-Hoi Ng. Ph., Loc T. B., Xuong Ng. D. *Bull. soc. chim. France*, 694 (1955); C. A., 50, 8375 (1956).
464. Bickford C. F., Jones W. C., Keene J. S. *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, 37, 255 (1948).
465. Binder O. *Chem. Ztg.*, 42, 255 (1918).
466. Binder O. *Chem. Ztg.*, 48, 37 (1924).
467. Birckel J. *Ann. chim. anal.* 25, 18 (1943); C., 11, 1943, 547; C. A., 38, 4212 (1944).
468. Birckel J. *Ann. chim. anal.*, 27, 49 (1945); C. A., 40, 2415 (1946).
469. Birnbaum N., Walden G. H., Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 64 (1938).
470. Black A. H., Bonfiglio J. D. *Analyt. Chem.*, 33, 431 (1961).
471. Blackman L. C. F. *Mikrochim. Acta*, 1956, 1366.
472. Blair A. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 30, 1229 (1908).
473. Blanco A. *Quimica (Mex.)*, 6, 52 (1948); C. A., 42, 6700 (1948).
474. Blasius E., Czekay A. Z. *analyt. Chem.*, 156, 81 (1957).
475. Blasius E., Pittack H., Negwer M. *Angew. Chem.*, 68, 671 (1956).
476. Bleacher H. *Rev. Sci. Instr.*, 27, 241 (1956).

477. Blumenthal H., Fall W. Powder Met. Bull., 6, 48 (1951); C. A., 45, 5061 (1951).
478. Blumer M., Erlenmeyer H. Helv. chim. acta, 33, 45 (1950).
479. Bobtelsky M., Yulius I. Analyt. chim. acta, 16, 75 (1957).
480. Bock R. Z. analyt. Chem., 133, 110 (1951).
481. Bock R., Bock E. Angew. Chem., 67, 327 (1955).
482. Bock R., Hackstein K. G. Z. analyt. Chem., 138, 339 (1953).
483. Bock R., Kusche H., Bock E. Z. analyt. Chem., 138, 167 (1953).
484. Bocquet G., Paris R. A. Analyt. chim. acta, 14, 201 (1956).
485. Bode H. Z. analyt. Chem., 144, 177 (1955).
486. Bode H. Z. analyt. Chem., 153, 335 (1956).
487. Bode H., Neumann F. Z. analyt. Chem., 172, 17 (1960).
488. Bognar J., Nadler Zs. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 10, 51 (1956).
489. Bolle-Jones E. W. J. Rubber Research Inst. Malaya, 14, 183 (1954); C. A., 48, 13777 (1954).
490. Boltz D. F., DeVries Th., Mellon M. G. Analyt. Chem., 21, 563 (1949).
491. Bonardi J. P. J. Franklin Inst., 189, 50 (1920).
492. Bonardi J. P., Barrett E. P. Techn. Pap. Bur. Mines, № 230, 20 (1920); Chem. News, 121, 197, 232, 245, 256 (1920):
493. Böning G. Landwirtsch. Forsch., 9, 97 (1956).
494. Böning G. Landwirtsch. Forsch., 9, 101 (1956).
495. Bornträger H. Z. analyt. Chem., 37, 438 (1898).
496. Borrel M. Contribution a l'etude physicochimique des complexes organometalliques de la hydroxy-8-quinoleine et de la methyl-2-hydroxy-8-quinoleine, en relation avec leurs applications en chimie analytique. Theses présentées a la Faculte des Sciences de l'Université de Lyon pour obtenir de Titre d'Ingénieur — Docteur. [1952].
497. Borrel M., Paris R. Analyt. chim. acta, 4, 267 (1950).
498. Borrel M., Paris R. Analyt. chim. acta, 5, 573 (1951).
499. Boulanger C. Compt. rend., 191, 56 (1930).
- 499a. Bourne E. J., Hutson D. H., Weigel H. J. Chem. Soc., 1961, 35.
500. Bowen H. J. M. Int. J. appl. Radiat., 4, 227 (1959); Ref.: Z. analyt. Chem., 173, 445 (1960).
501. Boyd G. E., Larson Q. V., Motta E. E. J. Am. Chem. Soc., 82, 809 (1960).
502. Boyd Th., Degering Ed. F., Shreve R. N. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 606 (1938).
503. Braun C. D. Z. analyt. Chem., 2, 36 (1863).
504. Braun C. D. Z. analyt. Chem., 6, 86 (1867).
505. Brearley H. Chem. News, 78, 203 (1898).
506. Brearley H. Chem. News, 79, 2, 14 (1899).
507. Breda E. J., Meites L., Reddy T. B., West P. W. Analyt. chim. acta, 14, 390 (1956).
508. Brinton P. H. M. P., Stoppel A. E. J. Am. Chem. Soc., 46, 2454 (1924).
509. Brintzinger H., Jahn E. Z. analyt. Chem., 94, 396 (1933).
510. Brintzinger H., Oschatz F. Z. anorg. allg. Chem., 165, 221 (1927).
511. Brintzinger H., Rost B. Z. analyt. Chem., 115, 241 (1939).
512. Brintzinger H., Rost B. Z. analyt. Chem., 115, 250 (1939).
513. Brintzinger H., Schieferdecker W. Z. analyt. Chem., 78, 110 (1929).
514. Brit. Standards Inst., London, W. 1. Brit. Standard 1121. Part 34, 1955, 8p.; C. A., 50, 728 (1956).
515. Brode J. Z. phys. Chem., 37, 257 (1901).
516. Browning Ph. E. Amer. J. Sci., (4) 40, 349 (1915).
517. Brüggemann W. Chem. Ztg., 47, 863 (1933); Ref.: Z. analyt. Chem., 98, 367 (1934).

518. Büchler W. Z. analyt. Chem., 173, 17 (1960).
519. Buchwald H., Richardson E. Chemistry a. Industry, № 25, 753 (1959).
520. Bunsen R. Lieb. Ann., 138, 287 (1866).
521. Burk D., Horner C. K. Trans. 3rd Intern. Congr. Soil Sci., Oxford, 1, 152 (1935); C. A., 29, 8205 (1935).
522. Burriel F., Cruz Serna M. Inst. hierro y acero, 6, 29 (1953); C. A., 47, 6819 (1953).
523. Burriel F., Suarez-Acosta R. Inst. hierro y acero, 6, Spec. No., Apr., 426-431 (1952); C. A., 46, 8568 (1952).
524. Buscaróns F., Artigas J. Anales real. soc. espan. fis. y quim., 49B, 375 (1953); C. A., 48, 2524 (1954).
525. Buscaróns F., Casassas E. Anales real. soc. espan. fis. y quim., 51B, 331 (1955).
526. Buscaróns F., Casassas E. Anales real. soc. espan. fis. y quim., 55B, 655 (1960); C. A., 54, 4271 (1960).
527. Buscaróns F., Casassas E. Anales real. soc. espan. fis. y quim., 55B, 663 (1960); C. A., 54, 4271 (1960).
528. Buscaróns Ubeda F., Loriente Gonzàles E. Anales real. soc. espan. fis. y quim., 40, 1312 (1944); C. A., 42, 7193 (1948).
529. Bush G. H., Higgs D. G. Analyst, 76, 683 (1951).
530. Bush G. H., Higgs D. G. Analyst, 80, 536 (1955).
531. Buss H., Kohlschütter H. W., Miedtank S. Z. analyt. Chem., 178, 1 (1960).
532. Buu-Hoï N. P., Xuong N. D., Van Thang K. Bull. soc. chim. France, 294 (1954).
533. Byé J. Compt. rend., 203, 321 (1936).
534. Byé J. Ann. chim., 20, 463 (1945); C. A. 40, 3356 (1946).
535. Caiszar B., Szarvas P., Kukri E. Acta univ. debrecen., 2, 189 (1955).
536. Calamari J. A., Hubata R., Roth P. B. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 71 (1941).
537. Calderon Lambas A. Inst. Hierro y Acero, 4, 315 (1951); C. A., 46, 4949 (1952).
538. Callahan C. M., Foti S. C., Lai J. Analyt. Chem., 32, 635 (1960).
539. Campbell T. T., Jones A. U. S. Bur. Mines, Inform. Circ., 7723, 6 pp. (1955); C. A., 49, 12989 (1955).
540. Candea C., Murgulescu I. G. Bul. soc. chim. Romania, 17, 103 (1935); C. A., 30, 699 (1936).
541. Candea C., Murgulescu I. G. Ann. chim. anal. chim. appl., 18, 33 (1936); C. A., 30, 2133 (1936).
542. Candela M. I., Hewitt E. J., Stevens H. M. Analyt. Chim. Acta, 14, 66 (1956).
543. Cannon R. S., Murata K. J. U. S. Pat. 2346661, April 18, 1944; C. A., 38, P5754 (1944).
544. Carlsson C. G. Jernkontorets Ann., 125, 697 (1941); C., 1942, 11, 1494; C. A., 37, 5672 (1943).
545. Carpeni G. Bull. soc. chim. France, 14, 496 (1947).
546. Carrière E., Dautheville A. Bull. soc. chim. France, 10, 258 (1943); C. A., 38, 1705 (1944).
547. Carrière E., Dautheville A. Bull. soc. chim. France, 10, 264 (1943); C. A., 38, 1705 (1944).
548. Carrière E., Dautheville A. Bul. soc. chim. France, 12, 923 (1945); C. A., 40, 3366 (1946).
549. Carrière E., Guiter H. Bull. soc. chim. France, 12, 75 (1945); C. A., 40, 287 (1946).
550. Carrière E., Guiter H. Bull. soc. chim. France, 13, 688 (1946); C. A., 41, 2659 (1947).

551. Carrière E., Lautié R. *Compt. rend.*, **194**, 1167 (1932).
552. Cass W. G. *Chem. Age*, **55**, 709 (1946).
553. Castiglioni A., Novoli M. *Z. analyt. Chem.*, **133**, 161 (1951).
554. Cerny P. *Chem. listy*, **50**, 2026 (1956); *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **22**, 613 (1957).
555. Chan F. L., Moshier R. W. *Talanta*, **3**, 272 (1960).
556. Chapman F. W., Marvin G. G., Tyree S. Y. *Analyt. Chem.*, **21**, 700 (1949).
557. Charlot G. *Analyt. chim. acta*, **1**, 224 (1947).
558. Charlot G. *Dosages colorimétriques des éléments minéraux. Principes et méthodes*. Paris, Masson et Cie, 1961, p. 261.
559. Charlot G., Bézier D. *Ann. chim. anal.*, **25**, 9C (1943); *C. A.*, **40**, 1115 (1946).
560. Chataud T. M. *Am. J. Sci.*, (3)**1**, 416 (1871); *Ber.*, **4**, 280 (1871); *Bull. soc. chim. France*, (2)**16**, 91 (1871); *Z. analyt. Chem.*, **10**, 483 (1871).
561. Chatterjee R. K. *J. Sci. a. Ind. Research*, **19C**, 154 (1960); *C. A.*, **55**, 1289 (1961).
562. Chauveau F. *Compt. rend.*, **242**, 2154 (1956).
563. Chichilo P. P., Specht A. W., Whittaker C. W. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **38**, 903 (1956); *C. A.*, **50**, 14437 (1956).
564. Chilesotti A., Rozzi A. *Gazz. chim. ital.*, **35**, 181 (1901); *Z. Elektrochem.*, **11**, 879 (1905).
565. Cifka J., Ryba O., Suk V., Malat M. *Chem. listy*, **50**, 888 (1956); *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **21**, 1418 (1956).
566. Cihalik J. *Potenciometrie*. Praha, Nakladatelství Československé Akademie Ved., 1961.
567. Claassen A., Basting L. *Z. analyt. Chem.*, **160**, 403 (1958).
568. Claeys A., Gillis J. *Analyt. chim. acta*, **1**, 364 (1947).
569. Claffy E. W. *Am. J. Sci.*, **247**, 187 (1949); *C. A.* **43**, 6106 (1949).
570. Clark A. R. *J. Chem. Education*, **13**, 383 (1936).
571. Clark G. C., Hale E. E. *Analyst*, **78**, 145 (1953).
572. Clark L. J., Axley J. H. *Analyt. Chem.*, **27**, 2000 (1955).
573. Clark R. E. D. *Analyst*, **83**, 103 (1958).
574. Clark R. E. D. Neville R. G. *J. Chem. Education*, **36**, 390 (1959).
575. Clark R. E. D. Tamale-Ssali Ch. E. *Analyst*, **84**, 16 (1959).
576. Clarke B. L., Hermance H. W. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **9**, 292 (1937).
577. Clarke W. E. *Brit. Cast Iron Research Assoc. J. Research and Develop.*, **7**, 813 (1959); *C. A.*, **54**, 5327 (1960).
578. Clarke W. W. *Chemist-Analyst*, **29**, 83 86 (1940); *C. A.*, **35**, 405 (1941).
579. Clarke W. W. *Chemist-Analyst*, **30**, 81 (1941); *C. A.*, **36**, 2227 (1942).
580. Clayton E. J. *Soc. Dyers Colourists*, **53**, 380 (1937); *C. A.*, **32**, 361 (1938).
581. Clennell J. E. *Mining Mag.*, **62**, 19, 81 (1940); *C. A.*, **34**, 2727 (1940).
582. Codell M., Mikula J. J., Norwitz G. *Analyt. Chem.*, **25**, 1441 (1953).
583. Codell M., Norwitz G., Mikula J. J. *Analyt. Chem.*, **27**, 1379 (1955).
584. Coleman C. F., Brown K. B., Moore J. G., Allen K. A. *Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd. Geneva, v. 28. 1958, p. 278.
585. Coleman R. F. *Analyst*, **86**, 39 (1961).
586. Collett E., Eckardt M., *Chem. Ztg.*, **33**, 968 (1909); *Pečf. Z. angew. Chemie*, **22**, 2239 (1909).
587. Congdon L. A., Rohner L. V. *Chem. News*, **128**, 118 (1924).
588. Coope P. J., Thistlethwaite W. P. J. *Inorg. and Nucl. Chem.*, **2**, 125 (1956).
589. Corbett A. *Metallurgia*, **49**, 206 (1954).
590. Cosgrove J. F. *Am. Soc. Testing Materials, Spec. Tech. Publ.*, № 261, 40 (1959); *C. A.*, **54**, 18189 (1960).
591. Cosgrove J. F., Morrison G. H. *Analyt. Chem.* **29**, 1017 (1957).

592. Cox H. *Metallurgia*, **37**, 270 (1948).
593. Cox H., Pollitt A. A. *J. Soc. Chem. Ind.*, **63**, 375 (1944).
594. Craven S. W. et al. *J. Iron and Steel Inst.* (London), **171**, 75 (1952).
595. Croall G. *Metallurgia*, **42**, 99 (1950); *C. A.*, **44**, 9303 (1950).
596. Crouch E. A. C., Cook G. B. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **2**, 223 (1956).
597. Crouthamel C. E., Johnson C. E. *Analyt. Chem.*, **26**, 1284 (1954).
598. Crowther A. B., Benson J. U. K. *At. Energy Authority, Ind. Group. SC5-R-143*. 1959, 7 pp.; *C. A.*, **54**, 18189 (1960).
599. Csaszar J. *Magyar Kém. Folyoirat*, **64**, 138 (1958); *C. A.*, **54**, 14934 (1960).
600. Csizsar B., Szarvas P., Kukri E. *Acta univ. debrecen.*, **2**, 189 (1955).
601. Cunningham T. R., Hamner H. L. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 106 (1931).
602. David D. *J. Nature*, **178**, 1109 (1960).
- 602a. David D. *J. Analyst*, **86**, 730 (1961).
603. Davis H. C., Bacon A. *J. Soc. Chem. Ind.* (London), **67**, 316 (1948).
604. Davis H. C., Bacon A. *Selected Government Research Reports London*, **3**, 336 (1951).
605. Davis H. M., Milner G. W. C., Garton F. J. W., Shalgosky H. L., Jenkins E. N. В кн.: «Analytical Chemistry», v. 1. Editor M. T. Kelley, London, New York, Paris, Los Angeles, Pergamon Press, 1959, p. 12.
606. Davis J., Easton A. J., Frelzer J. *Chemistry a. Industry*, 241 (1955).
607. Dean R. S. U. S. Bur. Mines, Rept. Investigations, № 3547, 68 (1941); *C. A.*, **35**, 3571 (1941).
608. Debray H. *Compt. rend.*, **46**, 732 (1858).
609. Debray H. *Compt. rend.*, **46**, 1098 (1858).
610. Debray H. *Compt. rend.*, **66**, 732 (1868).
611. Dede L., Becker Th. *Z. anorg. allg. Chem.*, **152**, 185 (1926).
612. Delbart R. G., Duez P. 14me Congr. chim. ind. Paris, 1934, p. 12; *C. A.* **29**, 6168 (1935).
613. Denigés G. *Bull. soc. chim. Paris*, (3) **3**, 797 (1890).
614. Denigés G. *Compt. rend.*, **184**, 330 (1927); *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **65**, 50 (1927).
615. Denigés G. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **65**, 107 (1927).
616. Desesa M. A., Hume D. N. *Analyt. Chem.*, **25**, 983 (1953).
617. Deshmukh G. S. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 27 (1956).
618. Deshmukh G. S., Srivastava J. P. *Z. analyt. Chem.*, **176**, 28 (1960).
619. Deshmukh G. S., Tatwawadi S. V., Vaikuntam M. S. *Mikrochim. Acta*, № 5, 791 (1959).
620. Devi L. S. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **40**, 1 (1954); *C. A.*, **49**, 1140 (1955).
621. Dhar S. K., Gupta A. K. D. *J. Sci. Ind. Research (India)*, **11B**, 520 (1952).
622. Diamond R. M. *J. Phys. Chem.*, **61**, 75 (1957).
623. Dick A. T., Bingley J. B. *Nature*, **158**, 516 (1946).
624. Dick A. T., Bingley J. B. *Australian J. Exptl. Biol. Med. Sci.*, **25**, 193 (1947); *C. A.*, **42**, 2307 (1948).
625. Dick A. T., Bingley J. B. *Australian J. Exptl. Biol. Med. Sci.*, **29**, 459 (1951); *C. A.*, **46**, 6694 (1952).
626. Dickens P., Brennecke R. *Arch. Eisenhüttenw.*, **6**, 437 (1933); *Mitt. Kais.—Wilh.—Inst. Eisenforschung, Dusseld.*, **14**, Lief. 17, 249 (1932).
627. Dietrich K., Schmitt K. *Metallwirtschaft*, **17**, 88 (1938); *C. A.*, **32**, 2455 (1938).
628. Doerner H. A. *Metal Industry*, London, **37**, II, 444 (1930).
629. Döhler E. *Chem. Ztg.*, **24**, 537 (1900).
630. Dolezal J., Drahonovsky J., Zyka J. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **24**, 3649 (1959).

631. Dolezal J., Moldan B., Zyka J. Coll. Czechislov. Chem. Commun., 24, 3769 (1959).
632. Donald C., Passey B. I., Swaby R. J. Australian J. Agr. Research, 3, 305 (1952); C. A., 46, 8793 (1952).
633. Döring Th. Z. analyt. Chem., 82, 183 (1930).
634. Druce A. H. Paint Tech., 4, 66 (1939); C. A., 34, 6457 (1940).
635. Dupuis Th. Compt. rend., 228, 841 (1949).
636. Dupuis Th. Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 25, 449 (1950).
637. Dupuis Th., Duval C. Analyt. chim. acta, 4, 173 (1950).
638. Durgapal U. C., Sogani N. C. J. Indian Chem. Soc., 35, 842 (1958).
639. Dutta R. L. J. Indian Chem. Soc., 35, 243 (1958).
640. Dutta R. L. J. Indian Chem. Soc., 36, 285 (1959).
641. Duval C. Analyt. chim. acta, 4, 193 (1950).
642. Duval C. Inorganic Thermogravimetric Analysis. Amsterdam, Houston, New York, London, Elsevier Pub. Co., 1953, p. 332.
643. Duval C., Tran Ba Loc. Compt. rend., 240, 1097 (1955); Microchim. Acta, 1956, 458.
644. Dyke Crusier F., Miller E. H. J. Am. Chem. Soc., 26, 675 (1904).
645. Eborall F. E. Metallurgia, 35, 104 (1946); 38, 135 (1948).
646. Eder A. Arch. Eisenhüttenw., 11, 185 (1937).
647. Eegriwe E. Z. analyt. Chem., 70, 402 (1927).
648. El-Badry H., McDonnell F. R. M., Wilson C. L. Analyt. chim. acta, 4, 440 (1950).
649. Elder W. Analyst, 68, 14 (1943).
650. Ellis R., Olson R. V. Analyt. Chem., 22, 328 (1950).
651. Ellram W. Sitzungber. Naturf. Ges. Jurew Dorpat, 11, 28 (1895); Chem. Ztg. Repert., 20, 153 (1896).
652. El-Shamy H. K., Barakat M. F. Egypt J. Chem., 2, 101 (1959); C. A., 54, 2047 (1960).
653. El-Shamy H. K., El-Aggan A. M. J. Am. Chem. Soc., 75, 1187 (1953).
654. Emeléus H. J., Anderson J. S. Modern Aspects of Inorganic Chemistry. New York, D. Van Nostrand Co. 1954, p. 215.
655. Endrass H. Arch. Eisenhüttenw., 15, 447 (1942).
656. Erdey L., Buzas I., Polos L. Z. analyt. Chem., 169, 187 (1959).
657. van Esch G. J., Hart P. C. Landbouwk. Tijdschr., 65, 195 (1953); C. A., 47, 6516 (1943).
658. Evans B. S. Analyst, 64, 2 (1939).
659. Evans B. S., Higgs D. G. Analyst, 70, 75 (1945).
660. Evans J. H. J. Am. Chem. Soc., 70, 129 (1948).
661. Evans H. J., Purvis E. R., Bear F. E. Analyt. Chem., 22, 1568 (1950).
662. Exner F. F. J. Am. Chem. Soc., 25, 904 (1903).
663. Falciola P. Ann. chim. appl., 17, 261 (1927).
664. Faris J. P. Analyt. Chem., 32, 520 (1960).
665. Feigl F. Z. analyt. Chem., 65, 25 (1924).
666. Feigl F. Z. angew. Chem., 39, 398 (1926).
667. Feigl F. Z. analyt. Chem., 74, 386 (1928).
668. Feigl F. Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, m. b. H., 1931, S. 260; Ф. Файгль. Капельный анализ. Пер. со 2-го немецкого изд. М. ОНТИ, 1937, стр. 31.
669. Feigl F. Mikrochemie, 20, 198 (1936).
670. Feigl F. Analyt. chim. acta, 2, 397 (1948); Brazil. Ministério agr., Dep. nacl. producao mineral, Lab. producao mineral, Bol., 27, 43 (1947); C. A., 43, 6539 (1949).
671. Feigl F., Barbosa P. E. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 519 (1942).
672. Feigl F., Baumfeld L. Anais assoc. quim. Brasil., 10, 14 (1951); C. A., 47, 3177 (1953).
673. Feigl F., Costa Neto Cl. Monatsh. Chem., 86, 336 (1955).
674. Feigl F., Raacke I. D. Analyt. chim. acta, 1, 317 (1947).

675. Feigl F., Schaeffer A. *Analyt. Chem.*, **23**, 351 (1951).
676. Feiser J. *Metall und Erz*, **28**, 297 (1931).
677. Feltham R. D., Martin E. L. *Analyt. Chem.*, **25**, 1935 (1953).
678. Férée J. J. *Compt. rend.*, **122**, 733 (1896).
679. Fernandes L. *Gazz. chim. ital.*, **53**, 514 (1923); *C. A.*, **18**, 1252 (1924).
680. Fernandes L. *Gazz. chim. ital.*, **55**, 424 (1925).
681. Fernandes L. *Gazz. chim. ital.*, **56**, 422, 423 (1926).
682. Fernandes L., Palazzo F. *Gazz. chim. ital.*, **57**, 569, 571 (1927).
683. Fidler J. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **14**, 645 (1949).
684. Fischer A., Weise J. *Z. analyt. Chem.*, **51**, 537 (1912).
685. Fischer R. B., Yates M. L., Batts M. M. *Analyt. chim. acta*, **20**, 501 (1959).
686. Fisher S. A., Meloche V. W. *Analyt. Chem.*, **24**, 1100 (1952).
687. Fitzner E. *Arch. Eisenhüttenw.*, **25**, 321 (1954).
688. Flagg J. F., Furman N. H. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 529 (1940).
689. Flaschka H. *Z. analyt. Chem.*, **133**, 103 (1951).
690. Flaschka H. *Z. analyt. Chem.*, **137**, 107 (1952).
691. Flaschka H., Jacobljevich H. *Analyt. chim. acta*, **4**, 356 (1950).
692. Flatt R., Sommer F. *Helv. chim. acta*, **27**, 1522 (1944).
693. Fleck H. R. *Analyst*, **62**, 378 (1937).
694. Fleck H. R., Ward A. M. *Analyst*, **58**, 388 (1933).
695. Flickinger Ch. H. *Proc. Conf. Natl. Open Hearth Comm., Iron Steel Div. Am. Inst. Mining Met. Engr.*, **27**, 260 (1944); *C. A.*, **39**, 38 (1945).
696. Flores Burneo T. *Rev. fac. farm. y bioquim., Univ. nacl. mayor San Marcos (Lima, Peru)*, **15**, 67 (1953); *C. A.*, **49**, 9449 (1955).
697. Foerden A. *Tidsskr. kjemi. bergves. og metallurgi*, **15**, № 3, 44 (1955).
698. Formanek J. *Z. analyt. Chem.*, **39**, 680 (1900).
699. Forss B. *Acta Acad. Aboensis, Math. et Phys.*, № 3, 1 (1951); *C. A.*, **46**, 9461 (1952).
- 699a. Foster E., Phillips G. *At. Energy Research Estab. (Gr. Brit.)*, R-3147, 1960, 13p.; *C. A.*, **55**, 16267 (1961).
700. Foster M. D., Crimaldi F. S., Stevens R. E. *U. S. Geol. Survey, Rept. 2*, 1944.
701. Freedman M. L. *Analyt. Chem.*, **32**, 637 (1960).
702. Freegarde M., Jones B. *Analyst*, **84**, 393 (1959).
703. Fresenius R., Jander G. *Handbuch der Analytischen Chemie. Teil II. Qualitative Nachweisverfahren. Bd VI. Elemente der sechsten Gruppe. Berlin und Heidelberg, Springer-Verlag, 1948, S. 191—227. (O. Schmitz-Dumont).*
704. Freund H. *Metall und Erz*, **23**, 444 (1926).
705. Friedheim C. *Ber.*, **29**, 2981 (1896).
706. Friedheim C., Euler H. *Ber.*, **28**, 2061 (1895).
707. Friedheim C., Euler H. *Ber.*, **28**, 2067 (1895).
708. Fröde Z. *Analyt. Chem.*, **3**, 214 (1866).
709. Frost H. F. *Analyst*, **69**, 90 (1944).
710. Frost-Jones R. E. U., Yardley J. T. *Analyst*, **77**, 468 (1952).
711. Fucke H., Möhrle M. *Arch. Eisenhüttenw.*, **18**, 47 (1944).
712. Fujimoto M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 595 (1956).
713. Funck A. D. *Z. analyt. Chem.*, **68**, 283 (1926).
714. Furey J. J., Cunningham Th. R. *Analyt. Chem.*, **20**, 563 (1948).
715. Furman N. H. W. *Scott's Standard Methods of Chemical Analysis 5th ed.*, v. 1. N. Y., 1939, p. 585—613.
716. Furman N. H., Mason W. B., Pekola J. S. *Analyt. Chem.*, **21**, 1325 (1949).
717. Furman N. H., Murray W. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1689 (1936).
718. Gabiersch K. *Z. Ver. deut. Chem., Beih.* № 48, 59 (1944); *C.*, 1944, II, 1306; *C. A.*, **41**, 7301 (1947).
719. Gagliardi E., Haas W. *Mikrochim. Acta*, № 4, 864 (1955).
720. Gagliardi E., Pilz W. *Monatsh.*, **82**, 1012 (1951).

721. Gagliardi E., Pilz W. Z. analyt. Chem., **136**, 103 (1952).
722. Geilmann W., Bode H. Z. analyt. Chem., **128**, 489 (1948).
723. Geilmann W., Bode H. Z. analyt. Chem., **128**, 495 (1948).
724. Geilmann W., Bode H. Z. analyt. Chem., **133**, 185 (1951).
725. Geilmann W., Weibke F. Z. anorg. allg. Chem., **199**, 120 (1931).
- 725a. Geilmann W., Weibke F. Z. anorg. allg. Chem., **199**, 347 (1931).
726. Gentry C. H. R., Sherrington L. G. Analyst, **75**, 17 (1950).
727. Gest H., Glendenin L. E. Natl. Nuclear Energy Ser., Div. IV, **9**, Radiochem. Studies. The Fission Products, Book I. 1951, p. 170; C. A., **47**, 5839 (1953).
728. Geyer R. Z. anorg. allg. Chem., **271**, 93 (1952).
729. Ghe A. M., Fiorentini A. R. Ann. chim. (Rome), **45**, 400 (1955); C. A., **50**, 8382 (1956).
730. Ghe A. M., Fiorentini A. R. Ann. chim. (Rome), **47**, 759 (1957); C. A., **51**, 17593 (1957).
731. Gheorghiu C., Radulescu-Grigore E. Revista de Chimie, **11**, 415 (1960).
732. Gilbert T. W., Sendell E. B. J. Am. Chem. Soc., **82**, 1087 (1960).
733. Gillis J. Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, **31**, 58 (1944).
734. Gillis J. Bull. soc. chim. France, **1946**, 177—187; C. A., **40**, 6361 (1946).
735. Gillis J., Claey's A., Hoste J. Analyt. chim. acta, **1**, 421 (1947); Mededel. Kononk. Vlaam. Acad. Wetenschap., Belg., Klasse Wetenschap., **9**, 13 (1947); C. A., **42**, 3279 (1948).
736. Gillis J., Hoste J., Claey's A. Analyt. chim. acta, **1**, 291 (1947).
737. Gillis J., Hoste J., Claey's A. Analyt. chim. acta, **1**, 302 (1947).
738. Giovannini E. Studi sassaresi, Ser. 3, **1**, 174 (1953).
739. Glasmann B. Ber., **38**, 604 (1905).
740. Gleu K., Schwab R. Angew. Chemie, **62**, 320 (1950).
741. Gleu K., Schwab R. Chem. Ztg., **74**, 301 (1950); C. A., **45**, 3759 (1951).
742. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System Numer 53. Molybdän. Berlin, 1935.
743. Goldstein E. M. Chemist-Analyst, **45**, 47 (1956).
744. Goldstein G., Manning D. L., Menis O. Analyt. Chem., **30**, 539 (1958).
745. Gomez Ruimonte F. Anales real soc. espan. fis. y quim., **45B**, 65 (1949); C. A., **44**, 4368 (1950).
746. Gooch F., Fairbanks C. Z. anorg. allg. Chem., **13**, 101 (1897); Amer. J. Sci., **(4)6**, 156 (1896).
747. Gooch F. A., Norton J. T. Amer. J. Sci., **(4)6**, 168 (1898); Chem. News, **78**, 207, 212 (1898).
748. Gooch F. A., Pulman O. S. Z. anorg. Chem., **29**, 353 (1902); Amer. J. Sci., **(4)12**, 449 (1901).
749. Gorbach G., Pohl F. Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, **38**, 258 (1951).
750. Gorbach G., Pohl F. Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, **38**, 328 (1951).
751. Gorsuch T. T. Analyst, **84**, 135 (1959).
752. Goto H. J. Chem. Soc. Japan, **56**, 314 (1935); Science Repts, Tohoku Imp. Univ., First Ser., **26**, 418 (1938).
753. Goto H. J. Chem. Soc. Japan, **59**, 547 (1938); C. A., **32**, 5721 (1938).
754. Goto H. J. Chem. Soc. Japan, **60**, 937 (1939); C. A., **34**, 435 (1940).
755. Goto H. J. Chem. Soc. Japan, **60**, 940 (1939); C. A. **34**, 4355 (1940).
756. Goto H. Science Repts. Tohoku Imp. Univ., First Ser., **20**, 204 (1940); C. A., **35**, 1721 (1941).
757. Goto H. Science Repts. Tohoku Imp. Univ., First Ser., **29**, 461 (1940); C. A., **35**, 723 (1941).
758. Goto H., Ikeda S. J. Chem. Soc. Japan, **77**, 82 (1956); Science Repts. Research Inst. Tohoku Univ., Ser. A, **11**, 276 (1959).
759. Goto H., Kakita Y. Science Rept. Research Inst. Tohoku Univ., Ser. A, **11**, 1 (1959).

760. Goto H., Watanabe S. J. Japan Inst. Metals, **19**, 12 (1955); Science Repts. Research Inst. Tohoku Univ., Ser. A, **8**, 325 (1956).
761. Goto H., Watanabe S. Nippon-Kinzoku-Gakkai-Shi, **16**, 286 (1952); C. A., **48**, 1887 (1954).
762. Govaerts J., Barcia-Goyanes C. Analyt. Chim. acta, **6**, 121 (1952); Nature, **168**, 198 (1951).
763. Grand-Clement A., Jakovac Z., Lederer M., Pluchet E. Proc. Intern. Symposium on Microchem. held at Birmingham University, August 20th to 27th, 1958. London, New York, Paris, Los Angeles, Pergamon Press, 1959, p. 231—242.
764. Grassini G., Lederer M. J. Chromatogr., **2**, 326 (1959); C. A., **54**, 9435 (1960).
765. Green E. G., Mining J. (Phoenix, Ariz.), **27**, 7 (1943); C. A., **37**, 5928 (1943).
766. Greenberg P. Analyt. Chem., **29**, 896 (1957).
767. Grenier J. W., Meites L. Analyt. Chim. acta, **14**, 482 (1956).
768. Greenwood R. Econ. Geol., **38**, 56 (1943); C. A., **37**, 1349 (1943).
769. Gregorczyk S. Hutnik, **20**, 140 (1953); C. A., **47**, 10403 (1953).
770. Gregory E., Foulston R. B., Gray F. W. Analyst, **66**, 444 (1941).
771. Grigg J. L. Analyst, **78**, 470 (1953).
772. Grigg J. L. New Zealand J. Sci. Technol., **34A**, 405 (1953); C. A., **47**, 7714 (1953).
773. Grimaldi F. S., Wells R. C. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 315 (1943).
774. Groschuff E. Z. anorg. Chem., **58**, 113 (1908).
775. Grubitsch H., Halvorsen K., Schindler G. Z. analyt. Chem., **173**, 414 (1960).
776. Guedes de Carvalho R. A. Analyt. chim. acta, **14**, 28 (1956).
777. Guést R. J., Bouvier J. A. F. Can. Dept. Mines and Tech. Surveys, Mines Branch, Research Rept. R 43, 1959, p. 39; C. A., **55**, 5243 (1961).
778. Guibe L., Souchay P. J. chim. phys. et phys. chim. biol., **54**, 684 (1957).
779. Guiter H. Chim. anal., **30**, 180 (1948); C. A., **42**, 6703 (1948).
780. Gupta A. K. D., Singh M. M. Sci. Ind. Res., **11**, B, 268 (1952).
781. Gupta G. M., Saxena R. S. J. Inogr. and Nuclear Chem., **14**, 297 (1960).
782. Gupta G. M., Saxena R. S. J. Sci. Ind. Res., **19B**, 30 (1960); C. A., **54**, 19255 (1960).
783. Gupta H. K. L., Sogani N. C. Analyt. Chem., **31**, 918 (1959).
784. Gutzeit G. Amer. Inst. Mining Met. Engrs., Tech. Pub., № 1457, 13. (1942); C. A., **36**, 4047 (1942).
785. Gutzeit G., Monnier R. Helv. chim. acta, **16**, 233 (1933).
786. Gutzeit G., Monnier R. Helv. chim. acta, **16**, 478 (1933).
787. Hague J. L., Briwn E. D., Brighr H. A. J. Research Natl. Bur. Standards, **53**, 261 (1954).
788. Haight G. P. Analyt. Chem., **23**, 1505 (1951).
789. Haight G. P., Paragamian V. Analyt. Chem., **32**, 642 (1960).
790. Haley L. E., Melsted S. W. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **21**, 316 (1957); C. A., **51**, 18419 (1957).
791. Hall F. M., Bryson A. Analyt. Chem., **24**, 138 (1961).
792. Hall N. F., Johns D. H. J. Am. Chem. Soc., **75**, 5787 (1953).
793. Halmekoski J. Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A, II, № 96, 64 (1959).
794. Hamence J. H. Analyst, **65**, 152 (1940).
795. Hammond W. H. Iron Age, **155**, 75, 138 (1945); C. A., **39**, 3753 (1945).
796. Harrop D., Herington E. F. G. Analyst, **81**, 499 (1956).
797. Hartler N., Samuelson O. Analyt. chim. acta, **8**, 130 (1953).
798. Hartmann W. Z. analyt. Chem., **67**, 152 (1925/1926).
799. Hauptmann H., Balconi M. Z. anorg. allg. Chem., **214**, 380 (1933).
800. Haushoffer K. Z. wissenschaft. Mikroskopie, **2**, 428 (1885).

801. Headridge J.B. *Analyst*, **85**, 379 (1960).
802. Hecht F., Krafft-Ebing H. *Z. analyt. Chem.*, **106**, 321 (1936).
803. Heggen G.E., Strock L.W. *Analyst. Chem.*, **25**, 859 (1953).
804. Heidenreich M. *Ber.*, **29**, 1587 (1896).
805. Heiskanen S. *Jernkontorets Ann.*, **139**, 78 (1955); *C. A.*, **49**, 6776 (1955).
806. Hemmeler A., Boni E. *Studi Urbaniti, Fac. farm.*, **30**, 24 (1956).
807. Henkel H. *Z. analyt. Chem.*, **119**, 326 (1940).
808. Henrickson R.B., Sandell E.B. *Analyt. chim. acta*, **7**, 57 (1952).
809. Heppell D.H. *Ind. Chemist*, **16**, 173 (1940); *C. A.*, **34**, 5784 (1940).
810. Herstein B. *Chem. Ztg.*, **33**, 990 (1909).
811. Herstein B. U. S. Dept. Agr. Bull., № 150, 44; *C. A.*, **7**, 37 (1913).
812. Hevesy G., Hobbie R. *Z. anorg. allg. Chem.*, **212**, 134 (1933).
813. Hewitt E.J., Hallas D.G. *Plant and Soil*, **3**, 366 (1951); *C. A.*, **47**, 2839 (1953).
814. Hibbits J.O., Davis W.F., Menke M.R. U. S. At. Energy Comm. APEX-519, 1959, p. 22; *C. A.*, **54**, 13969 (1960).
815. Hibbits J.O., Davis W.F., Menke M.R., Kallmann S. *Talanta*, **4**, 104 (1960); *C. A.*, **54**, 18187 (1960).
816. Hillebrand W.F. *Amer. J. Sci.*, **(4)6**, 213 (1898); *Chem. News*, **78**, 218 (1898).
817. Hiskey C.F., Meloche V.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1565 (1940).
818. Hiskey C.F., Springer V.F., Meloche V.W. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3125 (1939).
819. Hoenes H.J., Stone K.G. *Talanta*, **4**, 250 (1960).
820. Hoffman J.I., Lundell G.E.F. *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **22**, 466 (1939).
821. Hoffman J.I., Lundell G.E.F. *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **23**, 497 (1939).
822. Hollingshead R. G. W. *Oxine and its Derivatives*, London, Butterworth, v. 2, Part II. 1954, p. 430.
823. Holness H. *Analyt. chim. acta*, **3**, 290 (1949).
824. Holness H., Lawrence K.R. *Analyst*, **78**, 356 (1953).
825. Höltje R., Geyer R. *Z. anorg. allg. Chem.*, **246**, 243 (1941).
826. Höltje R., Geyer R. *Z. anorg. allg. Chem.*, **246**, 258 (1941).
827. Hoogland P.L. *Analyt. chim. acta*, **2**, 831 (1948).
828. Hoogland P.L., Lampe G.A. *Arch. néerland. physiol.*, **27**, 145 (1943); *C. A.*, **39**, 4339 (1945).
829. Hope R.P. *Analyst. Chem.*, **29**, 1053 (1957).
830. Hopf P.P. *J. Chem. Soc.*, **1946**, 785; *C. A.*, **41**, 923 (1947).
831. Hopkins B.S. *Chemistry of the Rarer Elements*. D. C. Heath and Co. N. Y., 1923, p. 260.
832. Horton F.W. *Bulletin Bur. Mines*, № 111, 44 (1916).
833. Hovorka N. *Chem. listy*, **36**, 113 (1942); *C. A.*, **38**, 3212 (1944).
834. Hovorka V. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **10**, 527 (1938).
835. Huffman E.H., Oswald R.L., Williams L.A. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **3**, 49 (1956).
836. Hundeshagen F. *Z. analyt. Chem.*, **28**, 142, 168, 171 (1889).
837. Hunter M.S., Churchill J.R., Mears R.B. *Metal Progress*, **42**, 1070 (1942).
838. Hurd L.C. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 11 (1936).
839. Hurd L.C., Allen H.O. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **7**, 396 (1935).
840. Hurd C.L., Reynolds F. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 477 (1934).
841. de Ibarra F. *Inst. hierro y acero*, **2**, № 3, 29 (1949); *C. A.*, **44**, 7713 (1950).
842. de Ibarra Landa F. *Inst. Hierro y Acero*, **3**, № 1, 39 (1950); *C. A.*, **44**, 6763 (1950).
843. Ibarz Aznarez J., Miro Plans P. *Anales real. soc. espan. fis. y quim.*, **48B**, 758 (1952); *C. A.*, **47**, 10403 (1953).

844. Ibbotson F., Brearley H. *Chem. News*, **80**, 293 (1889).
845. Ibbotson F., Brearley H. *Chem. News*, **81**, 13 (1900).
846. Ibbotson F., Brearley H. *Chem. News*, **81**, 269 (1900).
847. Iguchi A. *Sci. Papers Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo*, **6**, 153 (1956); *C. A.*, **51**, 9255 (1957).
848. Iinuma H., Yashimori T. *Research Repts. Fac. Eng., Gifu Univ.*, No 7, 66 (1957); *C. A.*, **51**, 15329 (1957).
849. Ikegami H. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **52**, 173 (1949); *C. A.*, **45**, 4171 (1951).
850. Ikenoe, Suematsu, Mukie, Kamimori. *J. Iron and Steel Inst. Japan*, **40**, 956 (1954).
851. Ishibashi M., Shigematsu T., Nakagawa Y. *Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ.*, **32**, 199 (1954); *C. A.*, **50**, 13654 (1956).
852. Ishimaru S. *J. Chem. Soc. Japan*, **55**, 201 (1934); *C. A.*, **28**, 3681 (1934).
853. Ishimori T., Watanabe K., Nakamura E. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 636 (1960).
854. Isibasi S. *J. Chem. Soc. Japan*, **61**, 125 (1940); *C. A.*, **34**, 4687 (1940).
855. Isimary S. *Nippon Kinzoku Gakkai-Si*, **4**, 45 (1940); *Met. Abstracts (in J. Inst. Metals)*, **7**, 488 (1940); *C. A.*, **36**, 5726 (1942).
856. Isla Garcia A. *Inst. Hierro Acero*, **5**, Jan., 73 (1952); *C. A.*, **46**, 7931 (1952).
857. Jaboulay B.E. *Rev. mét.*, **47**, 53 (1950); *C. A.*, **44**, 3839 (1950).
858. Jaboulay B.E. *Chim. anal.*, **41**, 135 (1959); *C. A.*, **53**, 14838 (1959).
859. Jacewiczowna J. *Przemysl. Chem.*, **23**, 116 (1939); *C. A.*, **33**, 4899 (1939).
860. Jaeger F.M., Germs H.C. *Z. anorg. allg. Chem.*, **119**, 149 (1921).
861. Jakob W.F. *Roczniki Chem.*, **11**, 229 (1931).
- 861a. Jakob W., Chojnacka J. *Roczniki Chem.*, **35**, 13 (1961); *C. A.*, **55**, 16224 (1961).
862. Jakob W.F., Kozlowski W. *Roczniki Chem.*, **9**, 667 (1929).
863. James L.H. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **4**, 89 (1932).
864. Jamieson G.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 246 (1917).
865. Jander G. [et al.]. *Z. anorg. allg. Chem.*, **194**, 383 (1930); **215**, 310 (1933).
866. Jander G., Jahr K.F. *Kolloid. Beih.*, **41**, 27 (1934).
867. Jannasch P., Laubi O.J. *pr. Chem.* (2)**97**, 150 (1918).
868. Jannasch P., Wasowicz V. *J. pr. Chem.*, (2)**45**, 94 (1892).
869. Jasim F., Magee R.J., Wilson C.L. *Talanta*, **4**, 17 (1960).
870. Jean M. *Précis d'Aciers et des Fontes*. Paris, Funod. Ed., p. 214—215.
- 870a. Jean M. *Analyt. Chim. Acta*, **6**, 172 (1952).
871. Jedrzejewski W. *Chemia Analityczna*, **4**, 647 (1959).
872. Jeffery P.G. *Records Geol. Survey Uganda 1953*, 75 (Pub. 1955); *C. A.*, **49**, 10121 (1955).
873. Jeffery P.G. *Rhodesian Mining Rev.*, **20**, 39 (1955).
874. Jeffery P.G. *Analyst*, **81**, 104 (1956).
875. Jeffery P.G. *Analyst*, **82**, 558 (1957).
876. Jenickova A., Suk V., Malat M. *Chem. listy*, **50**, 760 (1956); *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **21**, 1257 (1956).
877. Jensen K.J., Weaver B. *Natl. Nuclear Energy Series. Manhattan Project Technical Section. Division VIII, v. 1. Analytical Chemistry of the Manhattan Project*. Ed. C. J. Rodden. N. Y., Toronto, London, 1950, p. 450—455.
878. Jensovsky L. *hem. Tech. (Berlin)*, **7**, 159 (1955).
879. Jarvis R.E., Mackintosh W.D. *Proc. U. N. Interna. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd. Geneva, v. 28. 1958, p. 470; *C. A.*, **54**, 156 (1960).
880. Jilek A., Bieber B. *Acad. Tcheque Sci., Bull. Intern., Classe sci., math., nat. et med.*, 1951, **52**, 447 (Pub. 1953).

881. Jirkovsky R., Kovarik M. *Chem. Zvesti*, **9**, 476 (1955); *C. A.*, **50**, 7651 (1956).
882. Johnson C. M. *Iron Age*, **132**, 16 (1933).
883. Johnson C. M., Arkley Th. H. *Analyt. Chem.*, **26**, 572 (1954).
884. Johnson M. G., Robinson R. J. *Analyt. Chem.*, **24**, 336 (1952).
885. Johri K. N. *J. Sci. Ind. Res.*, **18B**, 430 (1959); *C. A.*, **55**, 4234 (1961).
886. Jones G. B. *Analyt. Chim. acta*, **10**, 584 (1954).
887. Jones M. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4233 (1954).
888. Jones M. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3188 (1959).
889. Jorgensen C. K. *Acta Chem. Scand.*, **11**, 73 (1957).
890. Jungblut F. *Chim. anal.*, **33**, 248 (1951); *C. A.*, **45**, 8936 (1951).
891. Kafka K. Z. *analyt. Chem.*, **51**, 482 (1912).
892. Kaneniwa N. *Kanazawa Daigaku Yakugakubu Kenkyu Nempo*, **9**, 35 (1959); *C. A.*, **54**, 4542 (1960).
893. Kano N. *J. Chem. Soc. Japan*, **43**, 333 (1922); *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, Ser. I, **16**, 701 (1927).
894. Kano N. *J. Chem. Soc. Japan*, **43**, 550 (1922); *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, Ser. I, **16**, 713 (1927).
895. Kapron M., Hehman P. L. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 573 (1945).
896. Karantassis T., Stathi C. *Compt. rend.*, **224**, 1564 (1947); *C. A.*, **41**, 5811 (1947).
897. Karsten P., van Mourik J. H. *C. Rec. trav. chim.*, **71**, 302 (1952); *C. A.*, **46**, 7930 (1952).
898. Kassler J. *Chem. Ztg.*, **51**, 953 (1927).
899. Kassler J. Z. *analyt. Chem.*, **74**, 276 (1928).
900. Kassler J. Z. *analyt. Chem.*, **75**, 457 (1928).
901. Kassler J. Z. *analyt. Chem.*, **76**, 113 (1929).
902. Kassler J. *Die Chemische Analyse. Bd. 31. Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen.* Stuttgart, F. Enke, 1932, S. 72—73.
903. Kato H., Hosimiya H., Nakazima S. *J. Chem. Soc. Japan*, **60**, 1115 (1939); *C. A.*, **34**, 1585 (1940).
904. Kato T. *J. Soc. Chem. Ind. Japan Suppl.*, **30**, 1748 (1927).
905. Kawahata M., Mochizuki H., Kajiyama R. *Japan Analyst*, **8**, 25 (1959); *C. A.*, **55**, 3282 (1961); *Peř.: Z. analyt. Chem.* **172**, **70** (1960).
906. Kawai Sh., Hamaguchi H., Tatsumoto M., *Japan Analyst*, **5**, 165 (1956); *C. A.*, **51**, 9401 (1957).
907. Kawai Sh., Kimura K., Furuhata T. *Proc. Japan Acad.*, **29**, 344 (1953).
908. Kertes A. S., Beck A. J. *Chromatogr.*, **3**, 195 (1960); *C. A.*, **54**, 19088 (1960).
909. Kertes S., Lederer M. *Analyt. Chim. acta*, **15**, 543 (1956).
910. Kessler F. M. *Prace Ustavu pro Vyzkum a Vuziti Paliv*, Publ. № 1—9. **140** (1955); *C. A.*, **50**, 3150 (1956).
911. Keune O. *Tech. Mitt. Krupp*, **3**, 215 (1935); *C. 1936*, I, 2151.
912. Khalifa H., Farag A. *Analyt. Chim. acta*, **17**, 423 (1957).
913. Kiba T., Ura M. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **76**, 520 (1955); *C. A.*, **50**, 11173 (1956).
914. Kiboku M., Yoshimura Ch. *Japan Analyst*, **7**, 488 (1958); *C. A.*, **54**, 16284 (1960); *Peř.: Z. analyt. Chem.*, **168**, 202 (1959).
915. Kidson E. B. *New Zealand J. Sci. Technol.*, **36A**, 38 (1954); *C. A.*, **48**, 14071 (1954).
916. Killeffer D. H. *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1493 (1955).
917. Killeffer D. H., Linz A. *Molybdenum Compounds. Their Chemistry and Technology.* New York, London, Intersci. Publ., 1952, p. 407.
918. King W. J. *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 350 (1923).
919. Kimura K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1038 (1960).
920. Kinnunen J., Wennerstrand B. *Chemist-Analyst*, **47**, 38 (1958).

921. Kiriyaama Sh., Narikawa H. *Fuso Metals*, **3**, 31 (1951); *C. A.*, **48**, 6315 (1954).
922. Kirkham E. C. *Amer. Machinist*, **93**, 93 (1949); *C. A.*, **43**, 8965 (1949).
923. Kitahara S. *Repts. Sci. Research Inst. (Tokyo)*, **24**, 454 (1948).
924. Kitahara S. *Repts. Sci. Research Inst. (Japan)*, **25**, 165 (1949).
925. Kitajima S. *Sci. Pap. Inst. Tokyo*, **16**, 326 (1931).
926. Kleinberg J. [and others.]. *U. S. Atomic Energy Comm. LA-1566*, 5—197 (1953); *C. A.*, **48**, 12574 (1954).
927. Kleinmann H. *Biochem. Z.*, **99**, 72 (1919).
928. Kliment R. *Z. analyt. Chem.*, **136**, 17 (1952).
929. Klinger P. *Archiv Eisenhüttenw.*, **14**, 157 (1940).
930. Klinger P., Koch W., Blaschczyk G. *Tech. Mitt. Krupp Forschungs Ber.*, **3**, 255 (1940); *Angew. Chemie*, **53**, 537 (1940); *C. A.*, **35**, 1726 (1941).
931. Klinger P., Stengel E., Koch W. *Archiv Eisenhüttenw.*, **8**, 433 (1935); *Tech. Mitt. Krupp.*, **3**, 41 (1935).
932. Knecht E., Atack F. W. *Analyst*, **36**, 98 (1911); *Z. angew. Chem.*, **24**, 174 (1911).
933. Knecht E., Hibbert E. *New Reduction Methods in Volumetric Analysis*. N. I., Longmans, Green and Co. 1918, p. 99.
934. Knorre G. *Z. analyt. Chem.*, **47**, 37 (1908).
935. Knowles H. B. *Bur Stand. J. Research*, **9**, 1 (1932).
936. Knuth-Winterfeldt E. *Acta Chem. Scand.*, **4**, 963 (1950).
937. van Kobell F. *Z. analyt. Chem.*, **14**, 317 (1875).
938. Koch O. G. *Mikrochim. Acta*, № 1, 92 (1958).
939. Koch O. G. *Mikrochim. Acta*, № 1, 151 (1958).
940. Koch O. G., Dedic G. A. *Chemist-Analyst*, **46**, 88, 90 (1957).
941. Kocsis E. J., Pollak L. *Acta Lit. Sci. Univ. Hung. Francisco—Josephinae, Sect. Chem. Mineral. Phys.*, **4**, 147 (1934); *C. A.*, **29**, 1735 (1935).
942. Kohout R. *Chem. listy*, **50**, 1311 (1956).
943. Koller I., Ribaudo Ch. *Analyt. Chem.*, **26**, 1546 (1954).
944. Kolling O. W. *Trans. Kansas Acad. Sci.*, **58**, 430 (1955).
945. Kollock L. G., Smith E. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **23**, 669 (1901).
946. Kolthoff I. M., Parry E. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5315 (1951); *Sbornik mezinarod. polarograf. sjezdu, Praze, 1st Congr. Pt. I, 1951*, p. 145—154; *C. A.*, **46**, 6967 (1952).
- 946a. Komarovskiy A. *Chem. Ztg.*, **37**, 957 (1913).
947. Koppel I. *Chem. Ztg.*, **43**, 777 (1919).
948. Koppel I. *Chem. Ztg.*, **48**, 801 (1924).
- 948a. Korkisch J. *Mikrochim. Acta*, **1961**, 564.
949. Korkisch J., Antal P. *Z. analyt. Chem.*, **173**, 126 (1960).
950. Korkisch J., Farag A. *Mikrochim. Acta*, **1958**, 646.
951. Korkisch J., Osman M. Z. *analyt. Chem.*, **171**, 349 (1959).
952. Kovarik M., Moucka M. *Analyt. Chim. acta*, **16**, 249 (1957).
953. Kraus K. A., Nelson F., Moore G. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3972 (1955).
954. Krauskopf F. C., Swartz C. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 3021 (1926).
955. Kriege O. H. *U. S. At. Energy Comm.*, **LA-2306**, 1959, p. 58; *C. A.*, **55**, 7140 (1961).
956. Krüll F. *Centr. Mineral. Geol.*, **A**, 331 (1934); *C. A.*, **29**, 1739, (1935).
957. Krumholz P. *Z. anorg. allg. Chem.*, **212**, 97 (1933).
958. Krumholz P., Hönel F. *Mikrochim. Acta*, **2**, 182 (1937).
959. Kruse J. M., Brandt W. W. *Analyt. Chem.*, **24**, 1306 (1952).
- 959a. Kuehn P. R., Howard O. H., Weber C. W. *Analyt. Chem.*, **33**, 740 (1961).
960. Kühn K. *Z. analyt. Chem.*, **130**, 210 (1950).
961. Kunin R., Myers R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2874 (1947).
962. Kuroda K. *Tetsu-to-Hagane*, **12**, 893 (1940); *C. A.*, **35**, 2811 (1941).

963. Kurtz L. T. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 855 (1942).
964. Kutzelnigg A. *Z. analyt. Chem.*, **129**, 382 (1949).
965. Lacoste R. J., Earing M. H., Wiberley S. E. *Analyt. Chem.*, **23**, 871 (1951).
966. Lacourt A. *Compt. rend. 27e congr. intern. chim. ind.*, v. 2. Brussels, 1954; *Industrie chim. belge*, **20**, Spec. No., 412 (1955); *C. A.*, **50**, 11880 (1956).
967. Lacourt A. *Industrie chim. belge*, **20**, 267, 399 (1955); *C. A.*, **49**, 15619 (1955).
968. Lacourt A. *Compt. rend. congr. intern. chim. ind.* 31e. Liege, 1958 (Pub. as *Ind. chim. belge, Suppl.*), **1**, 177 (Pub. 1959); *C. A.*, **54**, 4242 (1960).
969. Lacourt A., Sommereyns G., Claret M. *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **38**, 444 (1951).
970. Lacourt A., Sommereyns G., Hoffmann J., Frank-Frederic S., Wantier G. *Analyt. Chim. acta*, **8**, 444 (1953).
971. Lacourt A., Sommereyns G., Hoffmann J., Stadler A., Wantier G. *Compt. rend.*, **234**, 2365 (1952).
972. Lacourt A., Sommereyns G., Stadler-Denis A., Wantier G. *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **40**, 268 (1953).
973. Lacourt A., Sommereyns G., Wantier G. *Compt. rend.*, **232**, 2426 (1951); *C. A.*, **45**, 8848 (1951).
974. Lacourt A., Sommereyns G., Wantier G. *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **39**, 396 (1952).
975. Lacourt A., Sommereyns G., Wantier G. *Mikrochim. Acta*, **1954**, 240.
976. Ladisch R. *Chem. Ztg.*, **68**, 27 (1944); *C. A.*, **38**, 5748 (1944).
977. Lafferty C. D., Bolton F. M. U. K. At. Energy Authority, Ind. Group Hdq. (Declassified reprints) SCS-R-90. (1959), p. 8; *C. A.*, **54**, 11844 (1960).
978. Lakshminarayanan K. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **40B**, 167 (1954); *C. A.*, **49**, 7635 (1955).
979. Lambie D. A., Schoeller W. R. *Analyst*, **65**, 281 (1940).
980. Lang R. *Z. analyt. Chem.*, **128**, 165 (1948).
981. Lang R., Gottlieb S. *Z. analyt. Chem.*, **104**, 1 (1936).
982. Langley J. W. *Chem. Age*, **47**, 497 (1942); *Chimie et industrie*, **55**, 36 (1946); *C. A.*, **40**, 7067 (1946).
983. Lardera M. R., Mori A. *Ann. chim. (Rome)*, **45**, 869 (1955); *C. A.*, **50**, 10597 (1956).
984. Larsen R. P. *Analyt. Chem.*, **31**, 545 (1959).
985. Larsen R. P., Ross L. E. U. S. At. Energy Comm. TID-7568, Pt. I. 1958, p. 9; *C. A.*, **54**, 10672 (1960).
986. Lassner E., Scharf R. *Z. analyt. Chem.*, **167**, 114 (1959).
987. Lassner E., Scharf R. *Z. analyt. Chem.*, **168**, 30 (1959).
988. Lassner E., Scharf R. *Z. analyt. Chem.*, **168**, 429 (1959).
989. Lassner E., Scharf R., Püschel R. *Z. analyt. Chem.*, **165**, 29 (1959).
990. Lassner E., Schlesinger H. *Z. analyt. Chem.*, **159**, 195 (1957).
991. Lautié R. *Bull. soc. chim. France*, (5) **5**, 1550 (1938); *C. A.*, **33**, 1235 (1939).
992. Lay J. O. J. *Iron Steel Inst. (London)*, **163**, 310 (1949); *C. A.*, **44**, 2883 (1950).
993. Lecocq E. *Bull. Assoc. Belg. Chim.*, **17**, 412 (1903); *C.*, 1904, I, 836.
994. Leddicotte G. W., Mullins W. T., Bate L. C., Emery J. F., Druschel R. E., Brooksbank W. A. В кн.: «Analytical Chemistry», v. 1. Editor M. T. Kelley, Pergamon Press, London, N. Y., Paris, Los Angeles, 1959, p. 129 (Progress in Nuclear Energy, Ser. IX).
995. Lederer M. *Analyt. Chim. Acta*, **7**, 458 (1952).
996. Lederer M. *Analyt. Chim. Acta*, **8**, 259 (1953).

997. Lederer M. *Analyt. Chim. Acta*, **12**, 146 (1955).
998. Leftin J. P. *Plating*, **44**, 380 (1957); *C. A.*, **51**, 7938 (1957).
999. Lehrman L., Schneider P. *J. Chem. Education*, **33**, 621 (1956).
1000. Leitmeier H., Feigl F. *Mineralog. petrog. Mitt.*, **47**, 313 (1936).
1001. Lelubre R. *Ing. Chimiste [Bruxelles]*, **25(29)**, 101 (1941); *C.*, 1942, I, 3023.
1002. Lennard G. J. *Analyst*, **74**, 253 (1949).
1003. Levy M. E. *Iron Age*, **164**, № 7, 98 (1949).
- 1003a. Lewandowski A. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **4**, 539 (1959); *C. A.*, **55**, 13158 (1961).
1004. Liechti L. P., Kempe B. *Lieb. Ann.*, **169**, 347 (1873).
1005. Lindqvist I. *Acta Chem. Scand.*, **2**, 88 (1948).
1006. Lindqvist I. *Acta Chem. Scand.*, **5**, 568 (1951).
1007. Lindstrand F. *Trans. Chalmers Univ. Technol., Gothenburg, Swed.*, № 41, 3 (1945); *C. A.*, **40**, 1417 (1946).
- 1007a. Lipchinski A. I., Kr'steva M. *Godishnik Khim.-Tekhnol. Inst.*, **4**, 13 (1957); *C. A.*, **55**, 14170 (1961).
1008. Lopez Emanuelli A. *Anales fac. quim y farm., Univ. Chile*, **10**, 113 (1958); *C. A.*, **54**, 7287 (1960).
1009. Lowe L. F., Thompson H. D., Cali J. P. *Silicon Carbide, Proc. Conf. Boston, 1959, Pub. 1960, p. 221*; *C. A.*, **55**, 6243 (1961).
1010. Lowe R. H. *Eng. Mining J.*, **138**, Nov., 54 (1937); *C. A.*, **32**, 451 (1938).
1011. Lüders R., Hüser R. *Landwirtsch. Forsch.*, **7**, 212 (1955).
1012. Luke C. L. *Analyt. Chem.*, **28**, 1276 (1956).
1013. Lundell G. E. F., Hoffman J. I. *Outlines of Methods of Chemical Analysis*. N. Y., J. Wiley and Sons, 1938, p. 118.
1014. Lutwick G. D., Ryan D. E. *Can. J. Chem.*, **32**, 949 (1954).
1015. Lutz O. Z. *analyt. Chem.*, **47**, 25 (1908).
1016. Maag O. L., McCollam C. H. *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 524 (1925).
1017. Macagno J. *Gazz. chim. ital.*, **4**, 567 (1874); *Z. analyt. Chem.*, **16**, 243 (1877).
1018. Macek K., Moravek L. *Nature*, **178**, 102 (1956).
1019. Maeck W. J., Kussy M. E., Rein J. E. *Analyt. Chem.*, **33**, 237 (1961).
1020. Magnéli A., Andersson G., Blomberg B., Kihlberg L. *Analyt. Chem.*, **24**, 1998 (1952).
1021. Majumdar A. K., Banerjee S. *Analyt. chim. acta*, **15**, 511 (1956).
1022. Majumdar A. K., Chowdhury J. B. R. *Analyt. chim. acta*, **15**, 105 (1956).
1023. Majumdar A. K., De A. K. *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 85 (1955).
1024. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. *Analyt. chim. acta*, **19**, 480 (1958).
1025. Majumdar A. K., Savariar C. P. *Analyt. chim. acta*, **22**, 158 (1960).
1026. Malatesta L. *Gazz. chim. ital.*, **69**, 408 (1939); *C.*, 1939, II, 3545.
1027. Malatesta L. *Gazz. chim. ital.*, **69**, 752 (1939); *C. A.*, **34**, 5366 (1940).
1028. Malinek M. *Chem. listy*, **48**, 38 (1954); *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **19**, 613 (1954).
1029. Malissa H. *Compt. rend. 27e Congr. intern. chim. ind., v. 2. Brussels 1954*; *Ind. chim. belge*, **20**, Spec. № 420 (1955); *C. A.*, **51**, 14482 (1957).
1030. Malissa H., Miller F. F. *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **40**, 63 (1952).
1031. Malissa H., Schöffmann E. *Mikrochim. Acta*, **1955**, 187.
1032. Malouf E. E., White M. G. *Analyt. Chem.*, **23**, 497 (1951).
1033. Malowan S. L. *Z. anorg. allg. Chem.*, **108**, 73 (1919).
1034. Malowan S. [L.] *Z. analyt. Chem.*, **79**, 201 (1930).
1035. Manning D. L., Ball R. G., Menis O. *Analyt. Chem.*, **32**, 1247 (1960).
1036. Marbaker E. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 86 (1915).
1037. Markle G. E., Boltz D. F. *Analyt. Chem.*, **25**, 1261 (1953).
1038. Marmoy F. B. *J. Soc. Chem. Ind.*, **58**, 275 (1939).

1039. Martinette S. M., Yntema L. F. *Trans. Illinois State Acad. Sci.*, **34**, 119 (1941); *C. A.*, **36**, 2467 (1942).
1040. Martini A. *Anales Asoc. Quim. Argentina*, **14**, 177 (1926); *C.*, 1927, **1**, 152; *Mikrochemie*, **6**, 63 (1928).
1041. Martini A. *Mikrochemie*, **6**, 28 (1928).
1042. Martini A. *Mikrochemie*, **7**, 233 (1929).
1043. Martini A. *Mikrochemie*, **12**, 112 (1932).
1044. Maschke O. *Z. analyt. Chem.*, **12**, 383 (1873); *Arch. Pharm.*, **106**, 125 (1875).
1045. Matejicek F. *Chemie (Prague)*, **8**, 87 (1952); *C. A.*, **47**, 12105 (1953).
1046. Mathé I., Pasca S. *Rev. chim. (Bucharest)*, **5**, 76 (1954); *C. A.*, **49**, 13010 (1955).
1047. Mathur K. C., Dey A. K. *Z. analyt. Chem.*, **154**, 347 (1957).
1048. Matsuo H. *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A.*, **22**, 281 (1958); *C. A.*, **54**, 4207 (1960).
1049. Matsuo T., Iwase A. *Japan Analyst*, **4**, 148 (1955); *C. A.*, **50**, 10602 (1956).
1050. Mauro F., Danesi L. *Z. analyt. Chem.*, **20**, 507 (1881).
1051. Maxia V. *Ricerca sci.*, **29**, 1476 (1959); *C. A.*, **54**, 3075 (1960).
1052. Maynes A. D., McBryde W. A. E. *Analyst. Chem.*, **29**, 1259 (1957).
1053. Mays R. I. *Chemist-Analyst*, **35**, 62 (1946); *C. A.*, **41**, 48 (1947).
1054. Mazor L. *Magyar Kém. Lapja*, **4**, 507 (1949); *C. A.*, **45**, 3290 (1951).
1055. McCandless J. M., Burton J. I. *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 409 (1927).
1056. McCay L. R. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2548 (1934).
1057. McCay L. R. W., Anderson W. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2377 (1921).
1058. McGowan J. C., Brian P. W. *Nature*, **159**, 373 (1947).
1059. McKaveney J. P., Freiser H. *Analyst. Chem.*, **29**, 290 (1957).
1060. McKaveney J. P., Freiser H. *Analyst. Chem.*, **30**, 526 (1958).
1061. McKaveney J. P., Freiser H. *Analyst. Chem.*, **30**, 1965 (1958).
1062. McLaren D. C. *Can. Mining J.*, **64**, 494 (1943); *C. A.*, **37**, 6212 (1943).
1063. McNerney Wm. N., Wagner Wm. F. *Analyst. Chem.*, **29**, 1177 (1957).
1064. Meier W. *Festschr. Paul Schläpfer*, **111** (1950); *C. A.*, **46**, 8571 (1952).
1065. Meinke W. W., Maddock R. S. *Analyst. Chem.*, **29**, 1171 (1957).
1066. Meites L. *Analyst. Chem.*, **25**, 1752 (1953).
1067. Melaven A. D., Whetsel K. B. *Analyst. Chem.*, **20**, 1209 (1948).
1068. Meldrum R. *Chem. News*, **78**, 269 (1898).
1069. Mellan I. *Organic Reagents in Inorganic Analysis*. Philadelphia, The Blakiston Co., 1943, p. 473.
1070. Meloche V. W., Preuss A. F. *Analyst. Chem.*, **26**, 1911 (1954).
1071. Mennicke H. *Die quantitativen Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Vanadiums und Wolframs*. Berlin, M. Krayn, 1913.
1072. Mennucci L. A. *Rev. facultad cienc. quim. (Univ. natl. La Plata)*, **17**, 165 (1942); *C. A.*, **38**, 4216 (1944).
1073. Merrill J. L., Russell A. S. *J. Chem. Soc.*, **1929**, 2389; *Z. analyt. Chem.*, **87**, 219 (1932).
1074. Merritt Ch., Hershenson H. M., Rogers L. B. *Analyst. Chem.*, **25**, 572 (1953).
1075. Merz G. J. *pr. Chem.*, **80**, 495 (1860).
1076. *Methods for the analysis of iron and steel*. *Brit. Standard 1121. Part 26*. 1952. Molybdenum in low alloy steels containing up to 0,5% tungsten.; *C. A.*, **47**, 2083 (1953).
1077. *Methods of Analysis Committee*. *J. Iron and Steel Inst.* **178**, 356 (1954).
1078. Metz C. F., Matlack G. M., Waterbury G. R. B. *КН.: «Analytical Chemistry. Vol. I. Editor M. T. Kelley»*. London, New York, Paris, Los Angeles, Pergamon Press, 1959, p. 58, 60.
1079. Meulen H. *Chem. Weekblad*, **22**, 80 (1925).
1080. Meunier P. *Bull. Soc. chim. biol.*, **17**, 584 (1935).
1081. Meyer F. O. W. *Pharm. Zentralhalle*, **89**, 3 (1950).

1082. Meyer J., Stateczny V. Z. anorg. allg. Chem., **122**, 19 (1922).
1083. Meyer R.J., Rulfs Ch.L. *Analyt. Chem.*, **27**, 1387 (1955).
- 1083a. Michajłowa O.M., Pevsner S., Archipowa N. Z. *analyt. Chem.*, **91**, 25 (1933).
1084. Michal J. *Chem. listy*, **50**, 77 (1956); *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **21**, 576 (1956).
1085. Miller Ch.C. *J. Chem. Soc.*, **1941**, 786.
1086. Miller Ch.C. *J. Chem. Soc.*, **1941**, 792.
1087. Miller Ch.C. *Analyst*, **69**, 109 (1944).
1088. Miller Ch.C., Lowe A.J. *J. Chem. Soc.*, **1940**, 1258.
1089. Miller C.F. *Chemist-Analyst*, **27**, 9 (1938); *C. A.*, **32**, 2047 (1938).
1090. Miller C.F. *Chemist-Analyst*, **26**, 38 (1937); *C. A.*, **31**, 5709 (1937).
1091. Milner G.W.C. *Analyst*, **81**, 619 (1956).
1092. Milner G.W.C., Barnett G.A., Bacon A. *Repts. Atomic Energy Res. Establ., C/R 1805*, 1956, p. 11.
1093. Ming-Lien Lu, Ta-Ch'un Liu, I-I Yen, Wei-Kao Chin. *Hua Hsüeh Hsüeh Pao*, **25**, 353 (1959); *C. A.*, **54**, 18181 (1960).
1094. Misra G.N., Sircar S.S.G. *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 435 (1955).
1095. Misra R.N., Sircar S.S.G. *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 523 (1956).
1096. Misson G. *14me Congr. chim. ind. Paris, 1934, Oct.*, p. 1; *C. A.*, **29**, 6529 (1935).
1097. Mitchell R.L., Scott R.O. *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **66**, 330 (1947).
1098. Mitchell R.L., Scott R.O. *Spectrochim. Acta*, **3**, 367 (1948).
1099. Mixer W.G. *Am. J. Sci.*, **(4)29**, 488 (1910).
1100. Moir J. *Chem. News*, **113**, 268 (1916).
1101. Montignie E. *Bull. soc. chim. France*, **(5)3**, 2321 (1936); *C. A.*, **31**, 2114 (1937).
1102. Montequi R., Doadrio A. *Anales real. soc. espan. fis. y quim.* **43**, 1141 (1947); *Pubs. inst. quim. «Alonso Barba» (Madrid)*, **1**, 311 (1947); *C. A.*, **42**, 3280 (1948).
1103. Morales Caro J. *Anales fac. quim. farm., Univ. Chile*, **9**, 125 (1957); *C. A.*, **54**, 6383 (1960).
1104. Morgan G.R. *J. Chem. Soc.*, **1935**, 554.
1105. Morgan G.T., Castell R.A.S. *J. Chem. Soc.*, **1928**, 3252.
1106. Morrison G.H. *Analyt. Chem.*, **22**, 1388 (1950).
1107. Moser L., Behr M. *Z. anorg. allg. Chem.*, **134**, 49 (1924).
1108. Mosesman M.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5635 (1951).
1109. Moss M.L., Mellon M.G., Smith G.F. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 931 (1942).
- 1109a. Motojima K., Hashitani H. *Bunseki Kagaku*, **9**, 1951 (1960); *C. A.*, **55**, 17359 (1961).
1110. Motojima K., Hashitani H. *Analyt. Chem.*, **33**, 48 (1961).
- 1110a. Moulik S.P. *Sci. and Culture*, **27**, 45 (1961); *C. A.*, **55**, 16274 (1961).
1111. Mulder E.G. *Pept. Proc. 4th Intern. Congr. Microbiol.*, 1947, 1949, p. 489-491; *C. A.*, **44**, 8036 (1950).
1112. Mulder E.G. *Analyt. Chim. Acta*, **2**, 793 (1948).
1113. Mulder E.G. *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci. Amsterdam*, **2**, 124; **4**, 99 (1950); *C. A.*, **46**, 4716 (1952).
1114. Müller E., Braun P., Unger G. *Z. Elektrochem.*, **33**, 182 (1927).
1115. Müller E., Mehlhorn K. *Z. analyt. Chem.*, **96**, 173 (1934).
1116. Müller J.H., Lalande W.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2378 (1933).
1117. Murray W.M., Furman N.H. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1843 (1936).
1118. Murty G.V.L.N. *Metallurgia*, **35**, 167 (1947); *C. A.*, **41**, 2657 (1947).
1119. Murty G.V.L.N. *Metallurgia*, **36**, 345 (1947); *C. A.*, **42**, 477 (1948).
1120. Murty G.V.L.N., Rao S.J. *Metallurgia*, **45**, 212 (1952); *C. A.*, **46**, 7460 (1952).
1121. Muthmann W. *Lieb. Ann.*, **238**, 126 (1887).
1122. Myers R.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 1129 (1904).

1123. Myers R.H., Shoebridge R., Guerin B.D. *Metallurgia*, 42, 8 (1950); *C. A.*, 44, 8820 (1950).
1124. Nakazono T. *J. Chem. Soc. Japan*, 42, 526 (1921); *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, Ser. 1, 14, 109 (1925).
1125. Nall W.R., Scholey R. *Metallurgia*, 54, 97 (1956); *C. A.*, 50, 14447 (1956).
1126. Narikawa H. *Fuso Metals*, 3, 31 (1951); *C. A.*, 48, 6315 (1954).
1127. Nelidow I., Diamond R.M. *J. Phys. Chem.*, 59, 710 (1955).
1128. Nemoda D.S. *Bull. Inst. nuclear Sci. «Boris Kidrich»*, 9, 95 (1959).
1129. Neumann H.M., Cook N.C. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3026 (1957).
1130. Nicholas D.J.D. *Intern. Congr. Biochem.*, *Abstr. of Commun. 1st Congr. Cambridge, Engl.*, 1949, p. 302—303; *J. Sci. Food Agr.*, 1, 339 (1950); *C. A.*, 45, 4389 (1951).
1131. Nicholas D.J.D. *Proc. Intern. Botan. Congr.*, Stockholm 1950, 7, 196 (1954); *C. A.*, 48, 12927 (1954).
1132. Nicholas D.J.D. *Fertilizer Soc. Proc.* № 10, 13 (1950); *C. A.*, 45, 3106 (1951).
1133. Nicholas D.J.D. *Analyst*, 77, 629 (1952).
1134. Nicholas D.J.D. *Proc. Intern. Symposium on Microchemistry held at Birmingham University 20th to 27th 1958.* London, New York, Paris, Los Angeles, Pergamon Press, 1959, p. 205—211.
1135. Nucholas D.J.D., Fielding A.H. *Ann. Rept. Agr. Hort. Research Sta. Long Ashton, Bristol*, 1947, p. 126—137; *C. A.*, 44, 10981 (1950).
1136. Nicholas D.J.D., Fielding A.H. *J. Hort. Sci.*, 26, 125 (1951); *C. A.*, 45, 6783 (1951).
1137. Nicholas D.J.D., Fielding A.H. *Nature*, 166, 342 (1950).
1138. Nicholls F.H., Saenger H., Wardlaw W. *J. Chem. Soc.*, 1931, 1443.
1139. Nichols M.L., Rogers L.H. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16, 137 (1944).
1140. Niederl J.B., Silbert E.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 376 (1929).
1141. Nielsen A. *Kemisk*, 34, 25 (1953); *C. A.*, 50, 5447 (1956).
1142. Nieriker R. Über die potentiometrische Titration der Elemente der 4.—7. Nebengruppe des periodischen Systems nebeneinander und neben den Eisenmetallen. Von der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften genehmigte Promotionsarbeit vorgelegt von R. Nieriker. E. Lang, 1944, S. 51.
1143. Niericker R., Treadwell W.D. *Helv. chim. acta*, 29, 1472 (1946).
1144. Nomitsu T., Fujinaka H. *Yamaguchi Daigaku Rika Hokoku*, 10, 107 (1959); *C. A.*, 54, 14868 (1960).
1145. Nomitsu T., Hironaka J. *Yamaguchi J. Sci.*, 6, 62 (1955); *C. A.*, 49, 13735 (1955).
1146. North A.A. *Analyst*, 81, 660 (1956).
1147. Norowitz G., Codell M. *Analyt. Chem.*, 25, 1438 (1953).
1148. Nowicka-Jankowska J., Golkowska A., Pietrzak I., Zmijewska W. *Polska Akad. Nauk., Inst. Bodan. Jadrowych.*, № 45, 42 (1958); *C. A.*, 54, 24091 (1960).
1149. Noyes A., Bray W.C. *J. Am. Chem. Soc.*, 29, 137 (1907).
1150. Odekerken J. *Ind. chim. belge*, 15, 80 (1950); *C. A.*, 44, 10598 (1950).
1151. Okac A. *Qualitative analytische Chemie.* Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1960, S. 292—297.
1152. de Oliveira Meditsch J. *Chemist-Analyst*, 46, 69 (1957).
- 1152a. Opravil O., Kacerova O., Pazitny J., Svatik I. *Hutnicke listy*, 15, 628 (1960); *C. A.*, 55, 17351 (1961).
1153. Orliac M. *Compt. rend.*, 221, 622 (1946); *C. A.*, 40, 2758 (1946).
1154. Ota K. *Toyoda Gijutsu*, 4, 174 (1951); *Complete Abstr. Japan Chem. Lit.*, 26, 62 (1952); *C. A.*, 48, 13534 (1954).
1155. Otterson D.A., Graab J.W. *Analyt. Chem.*, 30, 1282 (1958).
1156. Palilla F.C., Adler N., Hiskey C.F. *Analyt. Chem.*, 25, 926 (1953).

1157. Palmer H.E. U. S. At. Energy Comm. HW-66057, 1960, p. 25; C. A., 55, 4246 (1961).
1158. Pao-Yun Hsu, Wei-Chin Chang. Acta Chimica Sinica, 24, 258 (1958).
1159. Parker A. At. Energy Research Estab. (Gr. Brit.) AM 26, 1959, 3p.; C. A., 54, 15084 (1960).
1160. Parker C., Goddard A. Analyt. chim. acta, 4, 525 (1950).
1161. Parks R.Q., Hood S.L., Hurwitz Ch., Ellis G.H. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 527 (1943).
1162. Parks Th.D., Johnson H.O., Lykken L. Analyt. Chem., 20, 148 (1948).
1163. Parri W. Giorn. Farm. Chim., 73, 177 (1924); C. 1924, II, 2190.
1164. Parri W. Giorn. Farm. Chim., 73, 207 (1924); C. 1924, II, 2683.
1165. Parry E.P., Yakubik M.G. Analyt. Chem., 26, 1294 (1954).
1166. Pascal P. Nouveau Traité de Chimie Minérale. Tome XIV. Paris 1959, Masson et Cie. Molybdène (J. Aubry, L. Malaprade), p. 553-745.
1167. Passerini L., Michelotti L. Gazz. chim. ital., 65, 824 (1935).
1168. Patrovsky V. Chem. listy, 49, 854 (1955); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 20, 1328 (1955).
1169. Pavelka F., Laghi A. Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 31, 138 (1944).
1170. Pavelka F., Laghi A., Zucchelli A. Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 31, 97 (1944).
1171. Pavelka F., Zucchelli A. Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 31, 69 (1944).
1172. Payne S.T. Light Metals, 17, № 197, 267 (1954).
1173. Péchard E. Compt. rend., 114, 173 (1892).
1174. Pecsok R.L., Parkhurst R.M. Analyt. Chem., 27, 1920 (1955).
1175. Pecsok R.L., Sawyer D.T. J. Am. Chem. Soc., 78, 5496 (1956).
1176. Peive J.V. Z. Pflanzenernähr., Dung, Bodenkunde, 84, 231 (1959); Z. analyt. Chem., 172, 224 (1960).
1177. Peltier S., Duval C. Analyt. chim. acta, 1, 345 (1947).
1178. Pemberton R. Analyst, 77, 287 (1952).
1179. Pennec L., Mutte A., Monnier M. Chim. analyt., 38, (1956).
1180. Perkins C.C. Amer. J. Sci., (4)29, 510 (1910); Z. anorg. allg. Chem., 67, 361 (1910).
1181. Perperoth H. Ánn. fals. et fraudes, 41, 513 (1948); C. A., 43, 7864 (1949).
1182. Perrin D.D. New Zealand J. Sci. Tech., 27A, 396 (1946); C. A., 40, 7268 (1946).
1183. Perrin D.D. New Zealand J. Sci. Tech., 28A, 183 (1946); C. A., 41, 5243 (1947).
1184. Perrin D.D. J. Am. Chem. Soc., 80, 3540 (1958).
- 1184a. Perry J.K. Econ. Geol., 55, 1232 (1960); C. A., 55, 17389 (1961).
1185. Pfanhauser J., Jacewiczowna J. Przemysl Chem., 20, 127 (1936); C. A., 31, 2120 (1937).
1186. von der Pfordten O. Ber., 15, 1925 (1882).
1187. von der Pfordten O. Lieb. Ann., 222, 137, 162 (1884).
1188. Philipp P. Anais assoc. quim. Brasil, 4, 59 (1945); C. A., 40, 4976 (1946).
1189. Phillips G., Woodhead J., Jenkins E.N. Analyt. chim. acta, 19, 229 (1958).
1190. Phillips J.P., Deye J.F. Analyt. chim. acta, 17, 231 (1957).
1191. Pietsch R. Mikrochim. Acta, № 5-6, 954 (1955).
1192. Pietsch R. Mikrochim. Acta, № 2, 161 (1957).
1193. Pijck J., Hoste J., Gillis J. Proc. Intern. Symposium Mikrochem. Birmingham Univ., 1958, 1959, p. 48-57; C. A., 54, 19270 (1960).
1194. Piper C.S., Beckwith R.S. J. Soc. Chem. Ind., 67, 374 (1948).
1195. Pisani E. Compt. rend., 59, 301 (1864); Peф.: Z. analyt. Chem., 4, 420 (1865).

1196. Pluchet E., Lederer M. J. *Chromatogr.*, **3**, 290 (1960); *C. A.*, **54**, 19088 (1960).
1197. Poddar S. N. *Z. analyt. Chem.*, **154**, 254 (1957).
1198. Pohl F. A. *Z. analyt. Chem.*, **141**, 81 (1954).
1199. Pohl F. A. *Z. analyt. Chem.*, **142**, 19 (1954).
1200. Pollard F. H., McOmie J. F. W., Banister A. J. *Chemistry and Industry*, **1955**, 1598.
1201. Pollard F. H., McOmie J. F. W., Stevens H. M. *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1863.
1202. Pollard F. H., McOmie J. F. W., Stevens H. M., Maddock J. G. *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1338.
1203. Poole G. M. *Iron Age*, **148**, 164 (1941); *C. A.*, **36**, 5440 (1942).
1204. Porter L. E. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 138 (1934).
1205. Pozzi-Escot E. *Chem. Ztg.*, **33**, 1361 (1909).
1206. Pozzi-Escot E. *Bull. Soc. chim. France*, **(4)13**, 420, 1042 (1913).
1207. Pozzi-Escot E. *Rev. cienc. (Peru)*, **38**, 65 (1936); *C. A.*, **31**, 8427 (1937).
1208. Pozzi-Escot E. *Rev. cienc. (Peru)*, **38**, 71 (1936); *C. A.*, **31**, 8427 (1937).
1209. Pozzi-Escot E. *Rev. cienc. (Peru)*, **38**, 13 (1936); *C. A.*, **31**, 8428 (1937).
1210. Pozzi-Escot E. *Anales quim. labs. invest. cient. e ind. E. Pozzi-Escot (Peru) Oct.*, 1943, p. 41—43; *C. A.*, **38**, 1445 (1944).
1211. Pozzi-Escot M. *Compt. rend.*, **138**, 200 (1904).
1212. Pribil R., Blazek A. *Chem. listy*, **45**, 430 (1951); *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **16**, 561 (1951).
1213. Pribil R., Malat M. *Chem. listy*, **44**, 97 (1950); *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **15**, 120 (1950).
1214. Pribil R., Roubal Z., Svatek E. *Chem. listy*, **46**, 396 (1952); *C. A.*, **46**, 10960 (1952).
1215. Pribil R., Sedlar V. *Chem. listy*, **44**, 200 (1950); *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **16**, 69 (1951).
1216. Pro M. J., Nelson R. A. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **39**, 945 (1956).
1217. Protiva K. *Chem. listy*, **48**, 779 (1954); *C. A.*, **48**, 13533 (1954).
1218. Purvis E. R., Peterson N. K. *Soil Sci.*, **81**, 223 (1956); *C. A.*, **50**, 15011 (1956).
1219. Püschel R., Lassner E., Scharf R. *Z. analyt. Chem.*, **163**, 104 (1958).
1220. Rameau J. *Landbouwkund. tijdschr.*, **69**, 554 (1957).
1221. Rammelsberg C. *Pogg. Ann.*, **127**, 284 (1866).
1222. Randall D. L. *Am. J. Sci.*, **(4)24**, 313 (1907).
1223. Rao D. V. R. *Current Sci. (India)*, **21**, 257 (1952).
1224. Rao D. V. R. *Current Sci. (India)*, **22**, 237 (1953).
1225. Rao D. V. R. *Current Sci. (India)*, **22**, 274 (1953).
1226. Rao D. V. R. *J. Sci. Ind. Res.*, **14B**, 38 (1954).
1227. Rao D. V. R. *Current Sci. (India)*, **25**, 337 (1956).
1228. Rao D. V. R. *J. Sci. Ind. Res.*, **15B**, 668 (1956).
1229. Rao D. V. R. *Analyt. chim. acta*, **16**, 1, (1957).
1230. Rao D. V. R. *Analyt. chim. acta*, **17**, 538 (1957).
1231. Rao D. V. R. *J. and Proc. Inst. Chem.*, **29**, 203 (1957).
1232. Rao D. V. R. *Current Sci. (India)*, **26**, 246 (1957).
1233. Rao D. V. R., Pani S. *Current Sci. (India)*, **24**, 272 (1955).
1234. Rao D. V. R., Pani S., Sircar S. S. *G. J. Sci. Ind. Res.*, **13B**, 739 (1954).
1235. Rao D. V. R., Sircar S. S. *G. J. and Proc. Inst. Chem.*, **28**, 238 (1956).
1236. Rao G. G., Rao V. P., Venkatamma N. C. *Z. analyt. Chem.*, **150**, 178 (1956).
1237. Rao G. G., Sagi S., Suryanarayana M. *Z. analyt. Chem.*, **169**, 248 (1959).

1238. Rao G. G., Sastri T. P. Z. analyt. Chem., **167**, 1, (1959).
1239. Rao G. G., Suryanarayana M. Z. analyt. Chem., **168**, 177 (1959).
1240. Rao G. G., Suryanarayana M. Z. analyt. Chem., **169**, 161 (1959).
1241. Rao V. P. R., Rao G. G. Z. analyt. Chem., **168**, 172 (1959).
1242. Rasin-Streden R., Popoff-Asotoff W. Österr. Chem.-Ztg., **51**, 1 (1950).
1243. Ray A. K., Ray P. Sci. and Culture (India), **21**, 547 (1956).
1244. Ray H. N. Analyst, **78**, 217 (1953).
1245. Ray P., Sarkar P. B. Mikrochemie F. Emich Festschrift. 1930, S. 250.
1246. Reactifs pour l'Analyse Qualitative Minerale recommandés par la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux de l' Union Internationale de Chimie: 2-ème Rapport. Comité de travail: C. J. van Nieuwenburg, J. Gillis, P. Wenger. Rédaction: P. Wenger, R. Duc-kert. Bale, Molybdène (J. Gillis), 1945, p. 65—69.
1247. Reboul P. Chimie et industrie, **64**, 574 (1950); C. A., **45**, 2819 (1951).
1248. Reboul R. Kimya ve Sanayi (Turkey), № 25, 285 (1952); C. A. **46**, 9015 (1952).
1249. Reichen L. E., Ward F. N. U. S. Geol. Survey Circ., **124**, 1 (1951); C. A., **46**, 854 (1952).
1250. Reißaus G. G. Metall und Erz, **121**, 118 (1924).
1251. Ricca B., D'Amore G. Ann. Chimica, **45**, 69 (1955); C. A., **49**, 9436 (1955).
1252. Rice A. C., Arrington C. E. U. S. Bur. Mines, Rept. Investigations, № 3370, 31 (1938); C. A., **32**, 5328 (1938).
1253. Rice A. C., Yerkes L. A. U. S. Bur. Mines, Rept. Investigations, № 3328, 37 (1937); C. A., **31**, 3413 (1937).
- 1253a. Richardson E. J. Less-Common Metals, **2**, 360 (1960), C. A., **55**, 17331 (1961).
1254. Richter F. Chem Techn., **1**, 31 (1949).
1255. Riegel E. R., Schwartz R. D. Analyt. Chem., **26**, 410 (1954).
1256. Riely J. P. Analyt. chim. acta, **21**, 317 (1959).
1257. Ringbom A. Acta Acad. Aboensis, Math. Phys., **8**, 142 (1934), C. A., **29**, 3262 (1935).
1258. Ringbom A. Finska Kemistsamfundets Medd., **53**, 47 (1944); C. A., **41**, 3711 (1947).
1259. Rius A., Alfonso Diaz-Flores C. Anales real. soc. espan. fis. y quim., **46B**, 289 (1950); C. A., **45**, 1909 (1951).
1260. Rius A., Coronas J. M. Anales real. soc. espan. fis. y quim., **40**, 42 (1944); C. A., **43**, 5686 (1959).
1261. Rius A., Coronas J. M. Anales real. soc. espan. fis. y quim., **42**, 206 (1944); C. A., **42**, 6700 (1948).
1262. Rius A., Royo Iranzo J. Anales real. soc. espan. fis. y quim., **41**, 994 (1945); **40**, 550 (1944); C. A., **41**, 4397 (1947).
1263. Rius A., Royo Iranzo J. Anales real. soc. espan. fis. y quim., **42**, 645 (1946); C. A., **41**, 5407 (1947).
1264. Rius A., Royo Iranzo J. Anales real. soc. espan. fis. y quim., **42**, 761 (1946); C. A., **41**, 4730 (1947).
1265. Rius A. Matrin M. Anales real. soc. espan. fis. y quim., **43**, 897 (1947); C. A., **42**, 4090 (1948).
1266. Robinson G. Discussions Farad. Soc., № 7, 195 (1949); C. A., **45**, 20 (1951).
1267. Robinson W. O. Soil Sci., **59**, 91 (1945).
1268. Robinson W. O. Soil Sci., **66**, 317 (1948).
1269. Robinson W. O. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **38**, 246 (1955).
1270. Rogers B. Metallurgia, **3**, 13 (1945); C. A., **40**, 1422 (1946).
1271. Rogers L. B. J. Am. Chem. Soc., **71**, 1507 (1949).
1272. Ronnie E. J. Metallurgia, **38**, 235 (1948); C. A., **42**, 8703 (1948).
1273. Rose H. Pogg. Ann., **75**, 320 (1848).

1274. Rose H. Handbuch der analytischen Chemie. 6. Aufl., Bd. 2. 1871, S. 357.
1275. Rosenheim A., Nernst Ch. Z. anorg. allg. Chem., **214**, 209, 218 (1933).
1276. Rosenthaler L. Mikrochim. Acta, **3**, 190 (1938).
1277. Rossi L. Quim. e ind., **12**, 277 (1935); C. A., **30**, 2131 (1936).
1278. Rossi L., Troncoso A. Rev. asoc. bioquim. argentina, **4**, 11 (1939); C. A., **33**, 9181 (1939).
1279. Rother E., Jander G. Z. angew. Chemie, **43**, 930 (1930).
1280. Rousseau E. Chim. et Ind., **25**, Sondernummer, 1931, S. 188.
1281. Rovira L. Rev. facultad cienc. quim. (Univ. nacl. La Plata), **16**, 235 (1941); C. A., **36**, 6108 (1942).
1282. Roy H. N., Ghose S. C. Indian Chem. Soc., Ind. and News Ed., **6**, 168 (1943); C. A., **38**, 6232 (1944).
1283. Rüdüsüle A. Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elementen. Bern, P. Haupt, Bd. 2, 1913, S. 262. I. Nachtragsband. Bern, P. Haupt, 1936, S. 468—519.
1284. Ruegenberg M. J., Smith E. F. J. Am. Chem. Soc., **22**, 772 (1900)
1285. Ruggieri R. Analyt. chim. acta, **16**, 242 (1957).
1286. Russell A. S., Carver J. C. Nature, **142**, 210 (1938).
1287. Ryan D. E. Can. J. Chem., **34**, 1683 (1956).
1288. Sacconi L., Cini R. J. Am. Chem. Soc., **76**, 4239 (1954).
1289. Saito K. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect, **54**, 8 (1951); C. A., **47**, 1003 (1953).
1290. Saito K. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **73**, 455 (1952); C. A., **47**, 2632 (1953).
1291. Saito K. Bull. Chem. Soc. Japan, **21**, 49 (1948).
1292. Sajo I. Maguar Kém. Folyoirat, **62**, 58 (1956).
1293. Sakuraba Sh. J. Electrochem. Soc. Japan, **17**, 35 (1949); C. A., **48**, 7485 (1954).
1294. Salaria G. B. S. Analyt. chim. acta, **16**, 3 (1957).
1295. Salaria G. B. S. Analyt. chim. acta, **17**, 392 (1957).
1296. Sandell E. B. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 336 (1936).
- 1296a. Sandell E. B. Colorimetric Determination of Traus of Metals. 2nd. ed. N. J., Intersci Pub., 1950, p. 455.
1297. Santos Romero M. Anales real. acad. farm., **13**, 37 (1947); C. A., **43**, 63 (1949).
1298. Sapetti C. Ann. Sperimentaz. agrap. N. S., **8**, 121 (1959); Z. analyt. Chem., **173**, 184 (1960).
1299. Sarma B. J. Sci. Ind. Res., **16B**, 478 (1957).
1300. Sarma R. N. S. Sci. and Culture (India), **23**, 434 (1958).
1301. Sarma R. N. S., Mallik A. K. Sci. and Culture (India), **20**, 135 (1954).
1302. Sarma R. N. S., Mallik A. K. Analyt. chim. acta, **12**, 329 (1955).
1303. Sastri T. P., Rao G. G. Z. analyt. Chem., **163**, 1 (1958).
1304. Sastri T. P., Rao G. G. Z. analyt. Chem., **169**, 422 (1959).
1305. Sato K. Japan Analyst, **5**, 153 (1956); C. A., **51**, 9411 (1957).
1306. Sauerbeck D. Landwirtsch. Forsch., **9**, 106 (1956)
1307. Sawyer D. T. Ann. N. Y. Acad. Sci., **88**, 307 (1960); C. A., **55**, 2277 (1961).
1308. Sawyer D. T., McKinnie J. M. J. Am. Chem. Soc., **82**, 4191 (1960); C. A., **55**, 2276 (1961).
1309. Saxena R. S., Gupta C. M. Current Sci. (India), **28**, 280 (1959); C. A., **54**, 3033 (1960).
1310. Saxena R. S., Gupta G. M. Naturwissenschaft., **47**, 201 (1960); C. A., **54**, 19256 (1960).
1311. Scadden E. M. Nucleonics, **15**, 102 (1957).
1312. Scaife J. F. Analyt. Chem., **28**, 1636 (1956).
1313. Schaefer E. Arch. Eisenhüttenw., **11**, 297 (1937).

1314. Schaeffer A. Klepzig's Textil-Z., 44, 668 (1941); C. A., 36, 5354 (1942).
1315. Scharrer K., Eberhardt W. Z. Pflanzenernähr. Dung. Bodenk., 73, 115 (1956).
1316. Schiff H. Ber., 8, 258 (1875).
1317. Schindler C. Z. analyt. Chem., 27, 137 (1888).
1318. Schönn. Z. analyt. Chem., 8, 379 (1869).
1319. Schönn. Z. analyt. Chem., 9, 41, 330 (1870).
1320. Schultz-Sellack C. Ber., 4, 14 (1871).
1321. Schwartz R. D. Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Pub. No. 3427, 117 pp. Dissertation Abstracts, 12, 135 (1952); C. A. 46, 7413 (1952).
1322. Scott R. O., Mitchell R. L. J. Soc. Chem. Ind., 62, 4 (1943).
1323. Scott W. J. Ind. Eng. Chem., 12, 578 (1920).
1324. Seaman H., Levine W. S. Chemist-Analyst, 35, 78 (1946); C. A., 41, 1950 (1947).
1325. Seifer S., Novic B. Analyt. Chem., 23, 188 (1951).
1326. Seligsohn M. J. pr. Chem., (1)67, 472 (1856).
1327. Setty T. H. V. Current Sci. (India), 25, 218 (1956).
1328. Seubert K., Pollard W. Z. anorg. allg. Chem., 8, 296 (1895).
1329. Shih-Fu Tzou, Shu-Chuan Liang. Acta Chimica Sinica, 24, 383; (1958).
1330. Shiokawa T. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 71, 1 (1950); C. A., 45, 5062 (1951).
1331. Shiokawa T. Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ., Ser. A. 2, 770 (1950); C. A., 46, 2956 (1952).
1332. Shishkov D. A. Godishnik Minno-Geol. Inst. Sofiya, 5, 79 (1957/1958); C. A., 54, 10454 (1960).
1333. Shishkov D. A. Godishnik Minno-Geol. Inst. Sofiya, 5, 131 (1958/1959); C. A., 54, 24112 (1960).
1334. Short H. G. Analyst, 76, 710 (1951).
1335. Shu-Chuan Liang. Science Record, 2, 366 (1949); C. A., 44, 10583 (1950).
1336. Shu-Chuan Liang, Helen H. P. Hsu. J. Chinese Chem. Soc., 17, 90 (1950).
1337. Shu-Chuan Liang, Kan-Nan Chang. Science Record, 2, 360 (1949).
1338. Shu-Chuan Liang, Min-Seng Lee. Ko Hsüeh Chi Lu, 3, 63 (1959); C. A., 54, 22143 (1960).
1339. Shu-Chuan Liang, Pui-Hang Tam. Acta Chim. Sinica, 19, 106 (1953).
1340. Shu-Chuan Liang, Shum-Jung Wang. Acta Chim. Sinica, 24, 117 (1958); Pef.: Z. analyt. Chem., 166, 372 (1959).
1341. Shu-Chuan Liang, Tien-Hui Shen. Science Record, 3, 209 (1950).
1342. Siewert M. Z. gesamten Naturw., 23, 5 (1864).
1343. da Silva F. J., de Moura L. Técnica (Lisbon), 34, 437 (1959); C. A., 54, 19300 (1960).
1344. Silverman L. Steel, 122, 66 (1948); C. A., 44, 4821 (1950).
1345. Silverman L., Stewart V., Davies J. Metal Finishing, 44, 426 (1946); C. A., 41, 48 (1947).
1346. Simon J. P., Souchay P. Bull. soc. chim. France, 1402 (1956).
1347. Simova L. Godishnik Nauchnoizsledovatel. Inst. Metl. i Polezni Izko-paemi (Bulgarian), 1, 157 (1959); C. A., 55, 9156 (1961).
1348. Singh M. M., Gupta A. K. D. J. Sci. Ind. Res., 8B, 186 (1949); C. A., 44, 2885 (1950).
1349. Sinha S. K., Shome S. C. Analyt. chim. acta, 24, 33 (1961).
1350. Sisquella Argila J. Inform. quim. anal. (Madrid), 4, 197 (1950); C. A., 45, 5068 (1951).

1351. Skaupy F. Z. anorg. allg. Chem., **262**, 109 (1950).
1352. Skellon J. H., Spence J. W. J. Soc. Chem. Ind. (London), **67**, 365 (1948); C. A., **43**, 1998 (1949).
1353. Skewes H. R. Australian J. Appl. Sci., **10**, 464 (1959).
1354. Slavik J. Chem. prumysl, **4**, 412 (1954); Chemische Technik, **6**, 528 (1954).
1355. Smets P. Ing. chim., **31**, 148 (1949); C. A., **44**, 10593 (1950).
1356. Smith E. F. Amer. Chem. J., **1**, 239 (1879/1880).
1357. Smith E. F., Bradbury R. H. Ber., **24**, 2930 (1891).
1358. Smith E. F., Oberholtzer V. J. Am. Chem. Soc., **15**, 18 (1893); Z. anorg. Chem., **4**, 236 (1893).
1359. Smolla A. W. Iron Age, **167**, 97 (1951); C. A., **45**, 6536 (1951).
1360. Snell F. D., Snell C. T. Colorimetric Methods of Analysis, v. II. 2nd Ed. N. Y., D. van Nostrand and Co., 1949, p. 479.
1361. Sogani N. C., Bhattacharyya S. C. J. Indian Chem. Soc., **36**, 563 (1959).
1362. Someya K. Z. anorg. allg. Chem., **138**, 291 (1924); Sci. Rept. Tohoku Imp. Univ., Ser. I, **14**, 47 (1925).
1363. Someya K. Z. anorg. allg. Chem., **145**, 173 (1925).
1364. Someya K. Z. anorg. allg. Chem., **152**, 368 (1926).
1365. Sommariva A., Devoti A. Met. ital., **52**, 341 (1960); C. A., **54**, 20635 (1960).
1366. Sommer L. Chem. listy, **50**, 1702 (1956); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **22**, 455 (1957).
1367. Sommer L. Chem. listy, **50**, 1729 (1956); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **22**, 414 (1957).
1368. Sommer L. Z. analyt. Chem., **169**, 345 (1959).
1369. Sommer L. Z. analyt. Chem., **171**, 410 (1960).
1370. Sommer L., Kolarik Z. Chem. listy, **50**, 1445 (1956); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **22**, 203 (1957).
1371. Sory E. Chim. anal., **38**, 125 (1956); C. A., **50**, 16533 (1956).
1372. de Sousa A. Analyt. chim. acta, **9**, 309 (1953).
1373. de Sousa A. Analyt. chim. acta, **12**, 215 (1955).
1374. Spacu G., Gheorghiu C. Studii si cercetari chim., **2**, (1954).
1375. Spacu G., Gheorghiu C. Comunicarile Academiei R. P. R., **5**, 385 (1955).
1376. Spacu G., Gheorghiu C. Comunicarile Academiei R. P. R., **5**, 853 (1955).
1377. Spacu G., Gheorghiu C. Rev. chim. Acad. rep. populare Roumanie, **1**, 15 (1956); Хим. ж. Акад. РНР, **1**, 15 (1956).
1378. Spacu G., Spacu P., Gheorghiu C. Studii si cercetari chim., **5**, 169 (1957).
1379. Spacu P. Bull. soc. stiinte Cluj, **8**, 317 (1935); Peф.: Z. analyt. Chem., **111**, 420 (1937/1938).
1380. Spacu P. Bul. soc. stiinte Cluj, **8**, 357 (1936).
1381. Spacu P., Gheorghiu C. Z. analyt. Chem., **159**, 209 (1957).
1382. Spengler G., Gänsheimer J. Angew. Chemie, **69**, 523 (1957).
1383. Sperl R. Chem. Ztg., **64**, 363 (1940); C. A., **35**, 706 (1941).
1384. Spicher G. Zentrbl. Bacteriol. Pathol. Abt. II, **108**, 259 (1954); C. A., **49**, 7165 (1955).
1385. Spiegel L., Maas Th. A. Ber., **36**, 512 (1903).
1386. Spitzner R. Arquiv. biol. e tecnol., Inst. biol. e pesquisas tecnol., **7**, 69 (1952); C. A., **48**, 6314 (1954).
1387. Srivastava M. N. Analyt. Chim. acta, **20**, 514 (1959).
1388. Srivastava M. H. N., Ghosh S. Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A, Pt. 2, **29**, 178; 181 (1960); C. A., **55**, 10172 (1961).
1389. v. Stackelberg H., Klinger P., Koch W., Krath E. Arch. Eisenhütten., **13**, 249 (1939); Tech. Mitt. Krupp Forsch., Ber., **2**, 59 (1939).
1390. Stahl J. Ber., **25**, 1600 (1892).

1391. Stanfield K. E. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **7**, 273 (1935).
1392. Staples L. W. *Amer. Mineral.*, **21**, 613 (1936); *C. A.*, **31**, 333 (1937).
1393. Stapp C., Wetter C. *Landwirtsch. Forsch.*, **5**, 167 (1953).
1394. Starkbaum O. J. K. *Tech. Handwerk*, **4**, 109 (1949); *C.*, 1950, **1**, 1641.
1395. Steele S. D. *Iron Steel Ind.*, **11**, 267 (1958); *C. A.*, **32**, 5328 (1938).
1396. Stehlik B. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **4**, 418 (1932).
1397. Stehlik B. *Chem. listy*, **38**, 1 (1944); *C. A.*, **44**, 5762 (1950).
1398. Steidler F. *Mikrochemie*, **2**, 140, 144 (1924).
1399. Steigmann A. J. *Soc. Chem. Ind.*, **65**, 233 (1946); *C. A.*, **41**, 924 (1947).
1400. Steiner O. Z. *analyt. Chem.*, **81**, 389 (1930).
1401. Stepien M. *Prace Badawcze Clownego Inst. Met. i Odlewnictara*, № 2, 89 (1950); *C. A.*, **47**, 7369 (1953).
1402. Sterba-Böhm J., Vostrebal J. *Z. anorg. allg. Chemi.* **110**, 81 (1920).
1403. Sterling C., Spuhr W. P. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **20**, 33 (1940); *Chem. Age*, **42**, 155 (1940).
1404. Stetter A., Exler H. *Naturwissenschaft.*, **42**, 45 (1955).
1405. Stevens H. M. *Analyt. chim. acta*, **14**, 126 (1956).
1406. Stevens H. M. *J. Sci. Food Agr.*, **8**, s38—s43 (1957); *C. A.*, **51**, 17570 (1957).
1407. Stone K. G., Friedman L. J. *Am. Chem. Soc.*, **69**, 209 (1947).
1408. Stonhill L. G. *Chemist-Analyst*, **47**, 68 (1958).
1409. Storms L. E. U. S. At. Energy Comm. GAT-285. 1959, p. 12, *C. A.*, **55**, 7164 (1961).
1410. Strasheim A., Eve D. J., Fourie R. M. J. S. *African Chem. Inst.*, **12**, 75 (1959); *C. A.*, **54**, 11808 (1960).
1411. Straub G. *Maguar Kém. Folyoirat*, **59**, 100 (1953).
1412. Straumanis M., Ogrins Br. *Z. analyt. Chem.*, **117**, 30 (1939).
1413. Sturtevant J. *Am. Chem. Soc.*, **59**, 630 (1937).
1414. Suarez Acosta R. *Inform. quim. anal. (Madrid)*, **8**, 31 (1954); *C. A.*, **48**, 9268 (1954).
1415. Suarez Acosta R., Torner Carilla V. *Inst. hierro y acero*, **7**, 468 (1954); *C. A.*, **49**, 6027 (1955).
1416. Sudo E. *Sci. Repts. Research Inst., Tohoku Univ.*, Ser. A, **2**, 618 (1950); *C. A.*, **46**, 4424 (1952).
1417. Sudo E. *Sci. Repts. Research Inst., Tohoku Univ.*, Ser. A, **2**, 626 (1950); *C. A.*, **46**, 4424 (1952).
1418. Sudo E. *J. Chem. Soc. Japan. Pure. Chem. Sect.*, **77**, 1451 (1956); *Sci. Repts Research Inst. Tohoku Univ.*, Ser. A, **8**, 380 (1956).
1419. Sudo T. *J. Japan Assoc. Mineral, Petrol., Econ. Geol.*, **32**, 111 (1943); *C. A.*, **42**, 481 (1948).
1420. Sugawara K., Tanaka M., Okabe S. *Bull. Soc. Chim. Japan*, **32**, 221 (1959).
1421. Suryanarayana M., Rao G. G. Z. *analyt. Chem.*, **173**, 353 (1960).
1422. Susic M. V. *Bull. Inst. Nuclear Sci. «Boris Kidrich»*, **5**, 65 (1955); *C. A.*, **50**, 4677 (1956).
1423. Suzuki S., Harimaya K., Ueno M., Tsuji N., Yamaoka N. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 766 (1957).
1424. Suzuki S., Horiike T. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **72**, 46 (1951); *C. A.*, **46**, 3450 (1952).
1425. Zuzuki S., Okana I., Uemura S. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect.*, **72**, 49 (1951); *C. A.*, **46**, 3451 (1952).
1426. Swain R. C., Misra R. N., Sircar S. S. G., *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 329 (1956).
1427. Swank H. W., Mellon M. G. *Ind. Eng. Chem., Anal.*, Ed **10**, 8 (1938).
1428. Swift E. H. J. *Am. Chem. Soc.*, **46**, 2375 (1924).
1429. Szébellédy L., Jonas J. *Mikrochim. Acta*, **1**, 46 (1937); *Magyar Gygoyszertud. Tarsasag Ertesitoje*, **12**, 412 (1936); *C. A.*, **31**, 1323 (1937).
1430. *Tableaux des Reactifs pour l'Analyse minerale. Premier Rapport de la*

- «Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux» de l'Union internationale de Chimie. C. J. van Nieuwenburg, W. Böttger, F. Feigl, A. S. Komarovskiy, N. Strafford. Leipzig, 1938, S. 95—99.
1431. Tableaux des Reactifs pour l'Analyse minérale. Troisième Rapport de la «Commission internationale des Réactions analytiques nouveaux» de l'Union internationale de Chimie. Paris, 1948, p. 62—67.
1432. Taimni I. K., Agarwal R. P. Proc. Natl. Acad. Sci. India, **20A**, 48 (1951); C. A., **48**, 11239 (1954).
1433. Taimni I. K., Agarwal R. P. *Analyt. chim. acta*, **9**, 116 (1953).
1434. Taimni I. K., Agarwal R. P. *Analyt. chim. acta*, **9**, 203 (1953).
1435. Taimni I. K., Tandon S. N. *Analyt. chim. acta*, **20**, 70 (1958).
1436. Taimni I. K., Tandon S. N. *Analyt. chim. acta*, **22**, 34 (1960).
1437. Taimni I. K., Tandon S. N. *Analyt. chim. acta*, **22**, 437 (1960).
1438. Tamchyna J. V. *Chem. listy*, **24**, 465 (1930); C., 1931, I, 1952; *Mikrochemie*, **9**, 235 (1931).
1439. Tanaka M. *Mikrochim. Acta*, № 2, 204 (1958).
1440. Tartarini G. *Ann. chim. applicata*, **23**, 367 (1933); C. A., **28**, 431 (1934).
1441. Taylor-Austin E. *Analyst*, **62**, 107 (1937).
1442. Telep G., Boltz D. F., *Analyt. Chem.*, **22**, 1030 (1950).
1443. Thanheiser G., Göbbels P. *Mitt. K. Wilhelm-Inst. Eisenforschung*, **23**, 187 (1941); C. A., **37**, 1949 (1943).
1444. Thanheiser G., Waterkamp M. *Arch. Eisenhüttenw.*, **15**, 129 (1941); C. A., **36**, 6943 (1942).
1445. Thanheiser G., Willems J. *Arch. Eisenhüttenw.*, **13**, 73 (1939); *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf*, **21**, 65 (1939).
1446. Theobald L. S., Stern J. P. *Analyst*, **77**, 99 (1952).
1447. Thiébaud L., *Bull. Soc. franç. Minéral.*, **56**, 68 (1933); C., 1933, II, 747.
1448. Thomas A. A. *Chim. anal.*, **29**, 15 (1947); C. A., **42**, 7653 (1948).
1449. Thomas A., Boyer W. J. *Proc. Amer. Soc. Testing Materials*, **44**, 777 (1944).
1450. Thomas A., Vance E. R. *Proc. Amer. Soc. Testing Materials*, **44**, 773 (1944).
1451. Thompson J. M. *Analyt. Chem.*, **24**, 1632 (1952).
1452. Thrun W. E., Heidbrink C. R. *Iron Age*, **158**, 41 (1946); C. A., **40**, 7055 (1946).
1453. Titus A. C. *Iron Age*, **149**, 56 (1942); C. A., **36**, 3748 (1942).
1454. Tomicek O. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **43**, 784 (1924).
1455. Touhey W. O., Redmond J. C. *Analyt. Chem.*, **20**, 202 (1948).
1456. Tour S. and Co. Final Technical Reports on Research and Development of Methods of Chemical Analysis for Titanium Metal and Alloys, March 1953 and May 1954. По обзору: M. Codell, G. Norwitz, J. J. Mikula. *Analyt. Chem.*, **27**, 1379 (1955).
1457. Tour S., Suss H. *Light Metal Age*, **14**, 17 (1956).
1458. Tourky A. R. *Analyst*, **68**, 40 (1943).
1459. Tourky A. R., El-Shamy H. K. *Analyst*, **68**, 2 (1943).
1460. Tourky A. R., El-Shamy H. K. *J. Chem. Soc.*, 1949, 140.
1461. Trautmann W. *Chem. Ztg.*, **33**, 1106 (1909); *Peф.*: *Z. angew. Chem.*, **22**, 2239 (1909).
1462. Trautmann W. *Z. angew. Chem.*, **23**, 1981 (1910).
1463. Trautmann W. *Z. angew. Chem.*, **24**, 207 (1911).
1464. Trautmann W. *Z. angew. Chem.*, **24**, 635 (1911).
1465. Travers A. *Compt. rend.*, **165**, 362 (1917); C. 1918, I, 302.
1466. Treadwell F. P. *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, Bd. 2: Leipzig, Wein, 1907, S. 211.
1467. Treadwell F. P., Hall W. T. *Treatise on Analytical Chemistry*, v. 2. N. Y., J. Wiley and Sons, 1919, p. 286.
1468. Treadwell F. P., Treadwell W. D. *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*. Leipzig und Wein, F. Deuticke. 10. Aufl., Bd. 2, 1922,

- S. 224; F. P. Treadwell, W. T. Hall. Analytical Chemistry, v. 2, N. Y., J. Wiley and Sons; London, Chapman and Hall. 1935, p. 274, 275.
1469. Treadwell F. P., Treadwell W. D. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. 2. Quantitative Analyse. 11. Aufl. Leipzig, Wein, F. Deuticke, 1935, S. 242—246.
1470. Treadwell W. D. Z. Elektrochem., 19, 221 (1913).
1471. Treadwell W. D. Helv. chim. acta, 5, 806 (1922).
1472. Treadwell W. D., Lüthy M., Rheiner A. Helv. chim. acta, 4, 562 (1921).
1473. Treadwell W. D., Nieriker R. Helv. chim. acta, 24, 1067 (1941).
1474. Tribalat S. Ann. chim., 4, 289 (1949); C. A., 45, 2352 (1951).
1475. Tribalat S. Analyt. Chim. Acta, 3, 113 (1949).
1476. Tribalat S. Ann. chim., 8, 642 (1953); C. A., 48, 10472 (1954).
1477. Trnka J. Sbornik Stat. Geol. Ustavu Czeskoslov. Rep., 16, 453 (1949); C. A., 45, 1462 (1951).
1478. Truchot P. Ann. Chim. anal., 10, 254 (1905).
1479. Trzebiatowski W. Z. analyt. Chem., 82, 45 (1930); Roczniki Chemji, 10, 421 (1930).
1480. Ueno A., Matsuo T. Bull. Yamagata Univ. (Nat. Sci.), 2, 37 (1952); C. A., 49, 781 (1955).
1481. Uhl F. A. Z. analyt. Chem., 110, 102 (1937).
1482. Umeda M. Bunseki Kagaku, 9, 172 (1960); C. A., 55, 17355 (1961).
1483. Uzumasa Y., Doi K. J. Chem. Soc. Japan, 59, 1047 (1938); Bull. Chem. Soc. Japan, 14, 337 (1939).
1484. Vail J. H. Chemist-Analyst, 31, 80 (1942); C. A., 37, 1095 (1943).
1485. Vail J. H. Chemist-Analyst, 33, 52 (1944); C. A., 38, 5748 (1944).
1486. van Valkenburgh H. B., Crawford T. C. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 459 (1941).
1487. Vance E. R. Steel, 111, 56 (1942); C. A., 37, 6211 (1943).
1488. Vandenberghe A. Z. anorg. Chemie, 10, 47 (1895).
1489. Vanderwilt J. W. Steel, 111, № 19, 86, 125; № 20, 96, 126 (1942); C. A., 37, 199 (1943).
1490. Vanderwilt J. W. Amer. Inst. Mining Met. Engrs., Mining Technol., 10, № 2. Tech. Pub. № 1967, 1946, p. 14; C. A., 40, 2767 (1946).
1491. Vanossi R. Anales soc. cient. argentina, Seccion Santa Fe, 145, 207 (1947); C. A., 42, 8105 (1948).
1492. Vanossi R. Anales asoc. quim. argentina, 43, 151 (1955); C. A., 50, 12739 (1956).
1493. Varde M. C., Athavale V. T. Proc. Indian Acad. Sci., 44A, 228 (1956); C. A., 51, 5636 (1957).
1494. Vaughan E. J., Whalley C. J. Iron and Steel Inst., 155, 542 (1947).
1495. Venturello G., Ghe A. M. Ann. chim. (Rome), 44, 960 (1954); C. A., 49, 10800 (1955).
1496. Venturello G., Ghe A. M. Analyst, 82, 343 (1957).
1497. Vigo S. Cm. Tour S. and Co., Final Technical Reports on Research and Development of Methods of Chemical Analysis for Titanium Metall and Alloys, March 1953 and May 1954. По обзору: M. Codell, G. Norwitz, J. J. Mikula, Analyt. Chem., 27, 1379 (1955).
1498. Vigo S. J. Metals, 9, 173 (1957).
1499. Villanua Fungairino L. Anales real. acad. farm. (Madrid), 16, 209 (1950); C. A., 45, 2814 (1951).
1500. Vioque-Pizarro A. Analyt. chim. acta, 6, 105 (1952).
1501. Vioque-Pizarro A., Malissa H. Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 40, 396 (1953).
1502. Viro P. J. Soil Sci., 79, 459 (1955).
1503. Virario R., Wagenaar M. Z. analyt. Chem., 67, 298 (1925).
1504. Vlcek A. A. Chem. listy, 47, 1162 (1953); C. A., 48, 3813 (1954).
1505. Vodak Z., Leminger O. Chem. listy, 50, 943 (1956); C. A., 50, 16717 (1956).

1506. Voigt A. Z. anorg. allg. Chem., **249**, 255 (1942); C. 1942, I. 3237.
1507. de Vries G., van Dalen E. Analyt. chim. acta, **13**, 554 (1955).
1508. Wada I., Ishii R. Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. (Tokyo), **24**, 135 (1934).
1509. Wada I., Ishii R. Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. (Tokyo), **34**, 787 (1938).
1510. Walden G. H., Hammett L. P., Edmonds S. J. Am., Chem. Soc., **56**, 352 (1934).
1511. Ward F. N. Analyt. Chem., **23**, 788 (1951).
1512. Warren H. V., Delavault R. E., Routley D. G. Trans. Roy. Soc. Can. IV, **47**, 71 (1953); C. A., **48**, 5748 (1954).
1513. Waterbury G. R., Bricker C. E. Analyt. Chem., **29**, 129 (1957).
1514. Waterbury G. R., Bricker C. E. Analyt. Chem., **29**, 1474 (1957).
1515. Weiner P., Borris P. Z. analyt. Chem., **160**, 343 (1958).
1516. Weinland R. F., Babel A., Gross K., Mai H. Z. anorg. allg. Chem., **150**, 177, 181 (1926).
1517. Weinland R. F., Gaisser F. Z. anorg. allg. Chem., **108**, 231 (1919).
1518. Weinland R. F., Huthmann Ph. Arch. Pharm., **262**, 333 (1924).
1519. Weinland R. F., Zimmermann K. Z. anorg. allg. Chem., **108**, 248 (1919).
1520. Weiser H. B. J. Phys. Chem., **20**, 640 (1916).
- 1520a. Weiss H. V., Ming Gon Lai. Talanta, **8**, 72 (1961).
1521. Weissler A. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 695 (1945).
1522. Wells J. E., Pemberton R. Analyst, **72**, 185 (1947).
1523. Wendehorst E. Z. anorg. allg. Chem., **144**, 319 (1925).
1524. Wendehorst E. Z. analyt. Chem., **73**, 452 (1928).
1525. Wendlandt W. W., Rao D. V. R. Analyt. chim. acta, **19**, 525 (1957).
1526. Wenger P., Duckert R., Ankajdi E. Helv. chim. acta, **28**, 1592 (1945).
1527. Werncke A. Z. analyt. Chem., **14**, 1 (1875).
1528. Werz W. Z. analyt. Chem., **80**, 109 (1930).
1529. Werz W. Z. analyt. Chem., **100**, 241 (1935).
1530. West Ph. W., Mukherji A. K. Analyt. Chem., **31**, 947 (1959).
1531. West T. S. Industria y quimica (Buenos Aires), **17**, 83 (1955); C. A., **49**, 15609 (1955).
1532. Wheeler, Luedeking, Z. analyt. Chem., **26**, 604 (1877).
1533. Wherry E. T., Smith E. F. J. Am. Chem. Soc., **29**, 807 (1907).
1534. Wittman V. Hutnické listy, **70**, 679 (1955).
1535. Wiles D. R., Coryell C. D. Phys. Rev., **96**, 696 (1954).
1536. Wilkins D. H. Talanta, **2**, 355 (1959).
1537. Wilkinson G., Grummitt W. E. Nucleonics, **9**, 52 (1951).
1538. Will III F. Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Mich.), Pub. No. 7992, 126 pp.; Dissert. Abstr., **14**, 761 (1954); C. A., **48**, 9862 (1954).
1539. Will F., Yoe J. H. Analyt. chim. acta, **8**, 546 (1953).
1540. Will F., Yoe J. H. Analyt. Chem., **25**, 1363 (1953).
1541. Willard H. H., Fenwick F. J. Am. Chem. Soc., **45**, 928 (1923).
1542. Willard H. H., Kassner J. L. J. Am. Chem. Soc., **52**, 2402 (1930).
1543. Williams C. H. J. Sci. Foods and Agr., **6**, 104 (1955).
1544. Wilshaw C. T. Metallurgia, **45**, 102 (1952).
1545. Winning J., Miller S. Metallurgia, **53**, 50 (1956).
1546. Winterstein C. Z. Erzbergbau Metallhüttenw., **10**, 549 (1957).
1547. Wirtz H. Z. analyt. Chem., **116**, 240 (1939).
1548. Wolf K. Z. angew. Chemie, **31**, 140 (1918).
1549. Wolfson H. Nature, **153**, 375 (1944).
1550. Wrangell L. J., Bernam E. C., Kueimmel D. F. Analyt. Chem., **27**, 1966 (1955).
1551. Wright J. S. U. K. At. Energy Authority, Ind. Group Hdg. SCS-R-91. 1959, p. 17; C. A., **54**, 16169 (1960).

1552. Yagoda H., Fales H. A. J. Am. Chem. Soc., **58**, 1494 (1936).  
1553. Yagoda H., Fales H. A. J. Am. Chem. Soc., **60**, 640 (1938).  
1554. Yamamoto S. Bull. Shimane Univ., № 3, 61 (1951); C. A., **48**, 1880 (1954).  
1555. Yamamoto S. J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sec., **76**, 417 (1955).  
1556. Yamamoto S. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., **77**, 713 (1956).  
1557. Yoe J. H., Armstrong A. R. Analyt. Chem., **19**, 101 (1947).  
1558. Yoe J. H., Jones A. L. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 114 (1944).  
1559. Yoe J. H., Will F. Analyt. chim. acta, **6**, 450 (1952).  
1560. Yokosuga Sh. Japan Analyst, **2**, 319 (1953); C. A., **47**, 12133 (1953).  
1561. Yoshimura Ch. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **73**, 702 (1952); C. A., **47**, 4783 (1953).  
1562. Yoshimura Ch. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **74**, 116 (1953); C. A., **47**, 7940 (1953).  
1563. Yoshimura Ch. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **74**, 544 (1953); C. A., **48**, 2508 (1954).  
1564. Yoshimura Ch. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **74**, 325 (1953). C. A., **47**, 9847 (1953).  
1565. Yoshimura Ch. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **76**, 409 (1955); C. A., **50**, 4716 (1956).  
1566. Yoshimura Ch. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **76**, 411 (1955); C. A., **50**, 3935 (1956).  
1567. Yoshimura Ch. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **76**, 883 (1955); C. A., **51**, 9415 (1957).  
1568. Yoshimura T. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **72**, 937 (1951); C. A., **46**, 6989 (1952).  
1569. Yoshimura T. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **73**, 122 (1952); C. A., **46**, 10042 (1952).  
1570. Yosida Y. J. Chem. Soc. Japan, **61**, 130 (1940); C. A., **34**, 4687 (1940).  
1571. Yosida Y. J. Chem. Soc. Japan, **61**, 1239 (1940); C. A., **35**, 2085 (1941).  
1572. Young R. S. Analyt. chim. acta, **4**, 366 (1950).  
1573. Young R. S., Leibowitz A. Iron Age, **164**, 75 (1949); C. A., **44**, 520 (1950).  
1574. Zato J. Inform. quim. anal. (Madrid), **10**, 93, 106 (1956); C. A., **50**, 15327 (1956).  
1575. Ziegler M. Z. analyt. Chem., **163**, 27 (1958).  
1576. Ziegler M. Angew. Chemie, **71**, 522 (1959).  
1577. Ziegler M., Glemser O. Angew. Chemie, **68**, 620 (1956).  
1578. Ziegler M., Glemser O., von Baeckmann A. Z. analyt. Chem., **160**, 324 (1958).  
1579. Ziegler M., Horn H. G. Z. analyt. Chem., **166**, 362 (1959).  
1580. Ziegler M., Rittner W. Z. analyt. Chem., **164**, 310 (1958).

## АНАЛИЗ МОЛИБДЕНА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕСИ

Наиболее полно химические методы определения примесей металлов в металлическом молибдене, трехокиси молибдена, молибдате аммония и других объектах описаны в руководствах [1, 2].

Применению цитрата натрия при определении сульфатов и хлоридов в солях молибденовой кислоты посвящена работа [3].

Тиоцетамид используют при определении меди и свинца в молибдате аммония [4].

Микротитриметрическое определение следов мышьяка в молибдене описано в работе [5].

Толуол-3,4-дитиол используют как селективный реагент для обнаружения вольфрама в соединениях молибдена [6].

Об обнаружении примесей меди, свинца, железа, кальция, магния в молибдате аммония см. [7].

### Фотометрические методы

Определение следов кремния в молибдене и его соединениях [8].

Определение микрограммовых количеств висмута в металлическом молибдене [9].

Определение сурьмы в металлическом молибдене и молибдатах [10].

Определение меди в молибденосодержащих продуктах при помощи  $\alpha$ -бензоиноксима [11].

Определение кальция в молибдате кальция [12].

### Спектральные методы

Определение примесей металлов в молибдене и его соединениях [13—22].

### Полярографические методы

Определение небольших количеств элементов в рудах молибдена [23].

Определение свинца, кадмия, висмута, сурьмы и олова в молибдене [24—27].

Определение следов железа в молибдене и его соединениях [28].

### Радиометрические методы

Определение тория в молибдене [29].

Определение небольших количеств углерода [30—32] и серы [33, 34] в металлическом молибдене.

Определение кислорода, водорода, азота в металлическом молибдене [35—40].

1. Analyse der Metalle. Herausgegeben vom Chemikerausschuß der Geseellschaft Deutscher Metallhütten und Bergleute e. V. O. Proske, H. Blumenthal, F. Ensslin. Bd II. Betriebsanalysen. 1. Teil. Berlin. Springer, 1953, S.S. 510—555.
2. Мухина З. С., Тихонова А. А., Новикова Л. Ф., Боброва С. Г., Егорова К. И., Башкирова И. С., Жемчужная И. А., Барская С. И., Сажина Л. А., Бухтиаров В. Е., Никитина Е. И., Слинко Н. Т., Матросова Т. В., Деревянко Г. Н. Методы анализа металлического молибдена и сплавов на его основе. М., ОНТИ, ВИАМ, 1961, стр. 55.
3. Газаренко В. А., Спивак Ф. Г. Зав. лаб., **15**, 131 (1949).
4. Каранович Г. Г. Тр. Всес. ин-та химич. реактивов, № 23, 96 (1960).
5. Hegedüs A. J., Dvorszky M. Mikrochim. Acta, **1961**, 169.
6. Miller Ch. S. Analyst, **69**, 109 (1944).
7. Pavelka F., Setta G. Mikrochemie ver Mikrochim. Acta, **31**, 73 (1944).
8. Fucker K., Heggedüs A. J. Mikrochim. Acta, **1961**, 226—234.
9. Яковлев П. Я., Разумова Г. П. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 570.
10. Лазарев А. И., Лазарева В. И. Зав. лаб., **25**, 405 (1959).
11. Madera J. Analyt. Chem., **27**, 2003 (1955).
12. Рахимович Н. М. Зав. лаб., **26**, 717 (1960).
13. Карабаш А. Г., Самсонова З. Н., Смирнова-Аверина Н. И., Пейзулаев Ш. И. Тр. комиссии по аналит. химии АН СССР, **12**, 255 (1960).
14. Захария Н. Ф., Фуга Н. А. Физич. сб. Львовского гос. ун-та, т. 2, вып. 4 (9), 1958, стр. 355—358.
15. Геркен Е. Б., Иванцов Л. М. Физич. сб. Львовск. гос. ун-та, т. 2, вып. 4 (9), 1958, стр. 32—37.
16. Dusk R., Veleker T. J. Analyt. Chem., **31**, 1640 (1959).
17. Barker E. R., Pepper C. E., Stukenbroeker U. S. At. Energy Comm. TID-7568, 1958, Pt. 1, 253—257; С. А., **54**, 9603 (1960).
18. Тарасевич Н. И., Хлыстова А. Д., Пак Е. А. Зав. лаб., **25**, 955 (1959).
19. Тарасевич Н. И., Хлыстова А. Д. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 562—564.
20. Морошкина Т. М., Абрамычев Ю. В. Вестник Ленингр. ун-та, № 10, сер. физ. и хим., вып. 2, 161 (1960).
21. Вайнштейн Э. Е., Беляев Ю. И., Ахманова М. В. Тр. Комиссии по аналит. химии, АН СССР, **12**, 236 (1960).
22. Ахманова М. В. В сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 564—565.
23. Pignataro N. Rend. soc. mineral. ital., **4**, 71 (1947); С. А., **46**, 3897 (1952).
24. Рябчиков Д. И., Гохштейн Я. П., Борисова Л. В. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, **12**, 265 (1960).
25. Борисова Л. В., Демкин А. М. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 578—579.
26. Яковлев П. Я., Разумова Г. П., Дымова М. С., Малинина Р. Г. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 568—569.
27. Яковлев П. Я., Дымова М. С. Труды ЦНИИЧМ, вып. 24, М., Металлургияздат, 1962, стр. 133—135.
28. Fucker F., Hegedüs A. J. Mikrochim. Acta, **1961**, 92—95.
29. Александров Л. Н. Зав. лаб., **26**, 975 (1960).
30. Арунина А. С. Зав. лаб., **12**, 411 (1946).
31. Perkowithz L. P., Moak Wm. D. Analyt. Chem., **26**, 1022 (1954).

32. Щербаков В. Г., Юркевич Ю. Н. Тр. Всес. ин-та твердых сплавов, № 1, 332—340 (1959).
33. Holthaus C. Arch. Eisenhüttenw., 10, 511 (1937).
34. Юркевич Ю. Н., Щербаков В. Г. Ж. аналит. химии, 16, 617 (1961).
35. McDonald R. S., Fagel J. E., Balis E. W. Analyt. Chem., 27, 1632 (1955).
36. Martin G. S. Australasian Engr., Mar., 58—62 (1955); C. A., 50, 1523 (1956).
37. Клячко Ю. А., Чистякова Е. М., Кунин Л. Л. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 281 (1960).
38. Туровцева З. М., Литвинова Н. Ф. Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, т. 28, 1958, стр. 593; C. A. 54, 7422 (1960).
39. Алпатов М. С., Галонов П. П., Сухенко К. Н., Фалькова О. Б. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 288 (1960).
40. Свентицкий Н. С., Сухенко К. А., Фалькова О. Б., Галонов П. П., Таганов К. И., Алпатов М. С. Физич. сб. Львовского гос. ун-та, т. 2, вып. 4 (9), 1958, стр. 225—231.

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адденды 8  
 Азид натрия 103  
 Азокрасители 32, 33, 43, 170  
 Азолитимин 169  
 Азометиновые соединения (основания Шиффа) 28, 64  
 1-Азо-*m*-оксинафтил-2-окси - 3-нитробензол-5-сульфокислота см. Прочный серый RA  
 Акридин 15, 63  
 Ализарин 44, 45  
 Ализарин S 44, 45  
 Ализариновый красный 169  
 Алкалоиды 53  
 Алкана 46  
 Алкиламины 142  
 Альдоксимы 60  
 Аллюминат 135  
 Алюминий металлический  
     восстановление Mo<sup>VI</sup> 92, 177, 178  
     определение Mo 150, 215  
     разделение Mo и Pb, Cu 148  
 Алюминий окись 132, 134, 135  
     соли 150, 227  
 Алюминон 54  
 Амальгама  
     висмута 186  
     кадмия 184, 204  
     олова 189, 204  
     свинца 186  
     цинка 181, 204  
 Амальгамированный цинк 178 и сл.  
 Амберлит IRA-400 128, 129, 130  
 Амилацетат 143, 218  
 Амилксантогенат 107, 145  
 Амилловый спирт 225  
 4-Амино-1,2-диоксибензол 41  
 1-Амино-2-нафтол-4 - сульфокислота,  
     восстановление Mo<sup>VI</sup> 22  
 Аминопиридин 15  
 Аминопикарбоновые кислоты 54 и сл.  
 Аминсалициловая кислота 83  
*o*-, *m*- и *p*-Аминофениларсоновые кислоты 128  
*o*-, *m*- и *p*-Аминофенилдитиокарбамидат 83  
 4-Амино-4-хлордифенил 64, 158  
 Амины 62, 142; см. также отдельные представители  
 Аммиак, отделение Mo 110  
 Амперометрическое титрование 18, 170, 172, 174, 184, 200  
 Анилид тиогликолевой кислоты 77  
 Анилид тиомолочной кислоты 77  
 Анилин 39  
 Анилиновый зеленый 169  
 Аниониты 128 и сл.  
 Антрагаллол 45  
 Антрахиновые красители 45, 46, 170  
 Апоморфин 53  
*d*-Арабинол 26  
 Ароматические окиссоединения 26 и сл.  
*o*-, *m*- и *p*-Арсаниловые кислоты см. *o*-, *m*- и *p*-Аминофениларсиновые кислоты  
 Аскорбиновая кислота 22, 23, 53, 130, 141, 208, 214, 215, 216  
 Атомно-абсорбционный спектрофотометрический метод 205  
 Атомный вес Mo 6  
 Ауристрикарбоновая кислота, аммонийная соль, см. Алюминон  
 Ацетанилид 82  
 Ацетилацетон 53, 135, 143  
 Ацетилмеркаптоуксусная кислота см. Ацетилтиогликолевая кислота  
 Ацетилтиогликолевая кислота 71  
 Ацетон 21, 22, 210, 211  
 Ацидиметрическое определение Mo 172  
 Ациклические полиоксисоединения 26  
 Бензидин 64, 127  
 Бензидина замещенные 66  
 Бензилксантогенат калия 108

- Бензоазурин 169  
 Бензогидроксамовая кислота 58  
 N-Бензоилфенилгидроксиламин 57,  
 166  
 α-Бензоилоксим 58 и сл., 122 и сл.,  
 143, 165  
 Бензол 136  
 5,6-Бензохиналидиновая кислота 127  
 Бериллий, определение Мо 224, 244  
 Библиография 8  
 Биологические материалы  
 озоление 96  
 определение Мо 220, 224; см. так-  
 же растения, животные материалы  
 Бисмаркбраун 169  
 Бисульфит, восстановление Мо<sup>VI</sup> 22  
 Бис(2-хлорэтиловый) эфир 142  
 Бис(2-этилгексил) - ортофосфорная  
 кислота 137  
 Бориды молибдена  
 растворение 95  
 определение Мо 161  
 Бромиды, восстановление Мо<sup>VI</sup> 94  
 3-Бром-8-меркаптохинолин 89  
 5-Бром-8-меркаптохинолин 89  
 Бромпирогаллоловый красный 54  
 Бруцин 204  
 Бумажная хроматография 135 и сл.  
 Бутанол 218, 225  
 Бутилацетат 140, 142, 218, 222  
 Бутилкарбитол 210  
 Бутилксантогенат 80, 145  
 н. Бутиловый эфир 142  
 Бутилформиат 136  
 Бутилцеллосоль 210  
  
**Ванилин** 41, 64  
 Ванилиновая кислота 41  
 Вещественный анализ 245  
 Виски, определение Мо 225  
 Висмут металлический, восстанови-  
 тель Мо<sup>VI</sup> 92, 186 и сл.  
 Внутренний электролиз, выделение  
 Мо 242  
 Воды, определение Мо 122, 149, 152,  
 217, 224, 236, 239  
 Волокна синтетические, определение  
 Мо 150  
 Вольфрам металлический, определе-  
 ние Мо 218, 222, 226, 238, 244  
 Вольфрама трехокись  
 обнаружение Мо 107  
 определение Мо 218, 222, 226, 238  
 Вольфрамовая кислота  
 обнаружение Мо 108  
 определение Мо 113, 216, 238  
 Вольфрамат натрия  
 обнаружение Мо 106  
  
 определение Мо 216, 240  
 Вольфрамовый электрод 197, 198, 199  
 Вольфрамсодержащие материалы, оп-  
 ределение Мо 222  
 Восстановление, см. Молибден, вос-  
 становление  
 Вофатит Р 133  
 Вульфенит 96, 104, 164  
  
 Галловая кислота 26, 27, 44, 168, 237  
 Гваякол 41  
 Гексаминкобальтихлорид 119  
 Гексаметилен - бис(триметилаmmo-  
 ний), хлорид 64  
 Гексаметилендитиокарбаминат 81  
 Гексаметония хлорид 64  
 Гексон см. Метилизобутилкетон  
 Германый металлический, определение  
 Мо 224, 244  
 Германия двуокись, определение Мо  
 224, 244  
 Гетерополикислоты 156  
 Гидразин 22, 93, 102, 103, 202  
 Гидразинфалазин 61  
 Гидрокофеиновая кислота 26  
 Гидроксамовые кислоты 58 и сл.  
 Гидроксиламин 22, 93  
 Гидроксилсодержащие органически  
 реагенты 25 и сл.  
 Гидросульфит натрия 99  
 Гидрохинон 26  
 Гликолевые эфиры 210  
 Глицерин 172  
 Госипол 45  
 Гравиметрическое определение Мо 13,  
 14, 17, 19, 66, 155 и сл.  
 Граниты, выделение Мо 151; см. так-  
 же породы горные  
 Графитовый электрод 197, 198  
 Гуанидин 39  
  
 Дауэкс I 129, 130, 131  
 Двуокись молибдена см. Молибден,  
 окислы  
 Декаметония хлорид 64  
 Декстроза 101  
 Демаскировка Мо 98  
 2-Деоксисорбит 26  
 Диалкилдитиофосфорные кислоты 79  
 и сл.  
 Диамины розовый 169  
 4,4'-Диамино-3,3'-диметоксибензил см.  
 о,о'-Дианизидин  
 о,о'-Дианизидин 66  
 Диаридитиофосфорные кислоты 79  
 Диатомовая земля 135  
 Диэтилтолуол-3,4-дитиол 11, 12, 91  
 5,7-Дибром-8-оксихинолин 31, 109,  
 173

Ди-н.бутилдитиокарбаминат 84  
Дибутиловый эфир 136, 137  
Дигидразинфталазин 61  
Диизоамилдитиофосфорная кислота 80  
Диизобутилкетон 137  
Диизопропилкетон 137, 142  
Диизопропиловый эфир 136, 218  
5,7-Диод-8-оксихинолин 31  
2,3-Димеркаптопропанол 73  
2,3-Димеркаптопропансульфонат натрия см. Унитиол  
2,3-Димеркаптопропионовая кислота 68, 75 и сл.  
Димеркаптотиодиазол 78  
Диметиламинодифенилантипирилкарбинол 64  
Диметиламин 62  
Диметиланилин 82  
Диметилдитиокарбаминат 84  
Диметилдитиофосфорная кислота 80  
Диметилфенилбензиламмонийхлорид 64  
Ди-м-нафтилкарбазон 105  
Ди-п-нафтилкарбазон 105  
Ди-о-нитрофенилкарбазон 105  
2,2'-Диоксиазобензол 28, 34  
2,2'-Диоксиазокрасители 34  
3,4-Диоксибензальдегид см. Протокатеховый альдегид  
3,4-Диоксибензойная кислота см. Протокатеховая кислота  
о-Диоксибензол см. Пирокатехин  
6,7-Диокси-2,4 -диметилбензопирилий, хлорид 49, 50  
7,8-Диокси-2,4 -диметилбензопирилий, хлорид 49, 50  
6,7-Диокси-2,4 -дифенилбензопирилий, хлорид 50  
7,8-Диокси-2,4 -дифенилбензопирилий, хлорид 50  
8,8'-Диокси-5-5'-дихинолинметан 31  
Диоксикверцетин см. 3,3',4',5,7-Пентаоксифлавоин  
Диоксималениновая кислота 53, 109  
2,6-Диокситиофенол с. 2-Тиопирогаллол  
5,8-Диоксихиноксалин 52  
о-Диоксихроменолы 49 и сл.  
α,α'-Дипиридил 62, 63, 98, 105, 127  
Диселенид молибдена 160  
Диспропорционирование соединений молибдена 7  
Дисульфид молибдена см. Молибден, сульфиды  
Дитиогликолевая кислота 69  
Дитиодигликолевая кислота 71  
Дитиокарбаминаты 81, 82, 109, 239,

240; см. также отдельные представители  
Дитиол см. Толуол-3,4-дитиол  
Дифениламин-4,4' - дисульфокислота 82  
Дифенилбензидин 192  
Дифенилкарбазид 62, 169, 174, 226  
Дифенилкарбазон 61, 104, 169  
β,β'-Дихлордиизопропиловый эфир 137  
2,5-Дихлор-3,6-диокси-1,4 -бензохинон см. Хлораниловая кислота  
β,β'-Дихлордиэтиловый эфир 136, 137  
Диэтилдитиокарбаминат 81, 84, 85, 135, 150, 239  
Диэтилдитиофосфорная кислота 80, 98, 106  
Диэтиловый эфир 136, 137 и сл., 140, 141, 142, 217, 218, 220, 221, 222  
Диэтилцеллосольв 210

## Железо

гидроокись для выделения Mo<sup>VI</sup> 149  
двухвалентное, восстановление Mo<sup>VI</sup> 93, 94  
металлическое, восстановление Mo<sup>VI</sup> 92, 196  
трехвалентное и роданидные соединения Mo 23, 24, 208, 219  
Животные материалы, определение Mo 220, 239

## Зеленый ГГ 54

## Идентификация

минералов 109  
молибдена 109  
окислов Mo 156  
Известняк, определение Mo 154  
Изоамилбензоат 136  
Изоамиловый спирт 136, 218  
Изобутанол 218  
Изобутиламинкетон 137  
Изобутилбензоат 137  
Изоникотингидроксамовая кислота 59  
Изополикислоты 156  
Изопропилбензоат 137  
Изопропилксантогенат 80  
Изопропиловый эфир 220, 223  
Изотопы Mo 6  
Изоэлектрическая точка 7  
Индол 82  
Инфракрасные спектры комплексоната Mo 56  
8-оксихинолината MoO<sub>2</sub> 30  
Иодат калия 180

Иодид калия, восстановитель  $\text{Mo}^{\text{VI}}$   
22, 23, 93, 94, 166, 209, 210, 212

7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфо-кислота  
32

Иодэозин 169

Иттрий, определение  $\text{Mo}$  224

Кадмий металлический, восстановитель  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  92, 184, 185

Какотелин 103, 109

Камфора, восстановление  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  22

Карбид кремния, определение  $\text{Mo}$  244

Карбиды,  
вещественный анализ 245  
определение  $\text{Mo}$  161

Карбитол 210

o-Карбоксифенил-5-азо-8-оксихинолин 32

Карбонат

кальция 135, 149

магния 135

натрия 110

Карминовая кислота 46

Катализ соединениями  $\text{Mo}$  8, 101, 243

Катализаторы для гидрирования, определение  $\text{Mo}$  217

Катиониты 131 и сл.

Катионы комплексные, осаждение  $\text{MoS}_4^{2-}$  9, 15, 162

Катод платиновый, восстановление  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  109

Качественный анализ, схемы 98

Кверцетин 51, 104, 144, 236

Кверцитрин 51

Кетоны 136

Кислородсодержащие органические растворители 136, 137

Кислотный хромсний 2К, 36, 230

Кобальт металлический, восстановление  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  92, 193

Комплексон III 54 и сл., 75, 171, 173, 237

Комплексонат  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (индикатор) 168

Комплексонометрическое титрование 75, 171, 173 и сл.

Комплексоны триазенового ряда 56

Комплексообразование  $\text{Mo}$  8; см. отдельные адденды

Конгорот 169

Конденсация 7

Кондуктометрическое титрование 18, 170, 171

Константа

ассоциации роданидных комплексов  $\text{Mo}^{\text{V}}$  21

нестойкости роданидных комплексов  $\text{Mo}^{\text{V}}$  21

образования фенольных комплексов  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  27

Концентраты 95, 97, 163, 165, 169, 173, 187, 188, 200, 212, 213, 240, 242

Концентрирование следов  $\text{Mo}$  149

Координационное число  $\text{Mo}$  6, 7; см. также отдельные адденды

Кофеиновая кислота 26

Кошениль 46, 109, 167

Красители, обнаружение в них  $\text{Mo}$  109

Красители, см. также азокрасители основные 62

трифенилметановые 64

o-Крезол 26

Кремнемолибдаты 148

Ксантогенаты 80 и сл., 107, 135, 145, 240

Ксиленоловый оранжевый 54, 176

Ксиленцианол FF 204

Купрон см.  $\alpha$ -Бензонножсим

Купферон 57, 125

Куркумин 41, 109

Легкоплавкие органические экстрагенты 140

Легкоплавкие сплавы, восстановление  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  203

Люминесценция 109

Люмогаллион см. 2,2',4'-Триокси-5-хлор-(1-азо-1')-бензол-3-сульфо-кислота

Люцерна, определение  $\text{Mo}$  217

Магний металлический, восстановление  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  92, 177

Малахитовая зеленая 243

Маннит 26, 172

Марганец двуокись, выделение  $\text{Mo}$  149

Маскировка  $\text{Mo}$  98

Медикаменты, определение  $\text{Mo}$  239

Медь, гидрометаллургические продукты 122, 239

двухвалентная, влияние на образование роданидных соединений  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  24

металлическая, восстановление  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  92, 195

одновалентная ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ), восстановление  $\text{Mo}^{\text{V}}$  22, 210

n-(Меркаптоацетамид)-бензолсульфо-кислота 68, 71 и сл.

o-(Меркаптоацетамид)-n-нитрофенол 78

о-Меркапто-л-крезол см. 3-меркапто-4-окситолуол  
3-Меркапто-4-окситолуол 68, 85, 86  
Меркаптоуксусная кислота см. Тиогликолевая кислота  
8-Меркаптохинолин 68, 87 и сл., 238  
Меркаптоэтанол 73  
Меркаптоянтарная кислота см. Тиояблочная кислота  
Металлургические продукты, определение Мо 133; см. также отдельные представители  
Метаниловая желтая 192  
Метеориты железные, определение Мо 133  
Метиламилкетон 137  
Метилбензоат 137  
Метилвиолет 64 и сл., 151, 152  
4-Метил-1,2-димеркаптобензол см. Толуол-3,4-дитиол  
Метиленовая голубая 65, 102, 103, 180, 183, 184  
Метилизобутилкетон 142  
Метилкарбитол 210  
2-Метил-8-оксихинолин 31  
Метилксантогенат 80  
Метилоранжевый 102  
2-Метил-2-пентанон см. Метилизобутилкетон  
Метилсалицилат 137  
9-Метил-2,3,7-триокси-6-флуорон (метилфлуорон) 48  
**Метол, восстановление Мо<sup>VI</sup> 22**  
Микробиологические методы определения Мо 244  
Микрогетерометрическое титрование 58  
Микроэлектрод платиновый 243  
Минеральное сырье, определение Мо 236  
Минералы  
вещественный анализ 245  
обнаружение Мо 103, 109  
определение Мо 12, 17, 49, 148, 217, 226, 238  
Молибдат, светопоглощение растворов в HCl 7  
Молибдат-ионы, фотометрическое определение Мо 225  
Молибдаты  
бария 8, 16, 161, 171  
кадмия 9, 17  
кальция 8, 17, 118, 171  
кальция технический, определение Мо 12, 124, 172, 234, 235  
ртути одновалентной 9, 17, 18  
свинца 8, 15, 16, 160 и сл., 167

и сл.; см. также вольфенит  
серебра 9, 18, 19, 162, 171  
стронция 8, 17, 162  
таллия одновалентного 100  
щелочных металлов 8  
Молибден  
восстановление (Mo<sup>VI</sup>, Mo<sup>V</sup>) 21 и сл., 32, 92, 93, 109, 175 и сл., 204  
галогениды  
бромид 6  
фторид 6  
хлорид 6  
хлоридные соединения 138  
окислы 9, 155, 156  
двуокись 155, 159  
трехокись 6, 7, 8, 104, 148, 155 и сл., 242, 245  
роданидные соединения 20 и сл., 63, 64, 92, 98, 100, 140, 205  
соединения с  
акридином 63  
ароматическими оксисоединениями 26 и сл.  
ацетилацетоном 53  
N-бензоилфенилгидроксиламин 57  
α-бензоиноксимом 58  
галловой кислотой 44  
5,7-дибром-8-оксихинолином 31  
2,3-димеркаптопропионовой кислотой  
диметиламином 62  
2,2'-диоксиазобензолом 34  
6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирином 51  
α,α-диглиридилем 62  
карбаминатами 84  
кверцетином 51  
комплексом III 54 и сл.  
ксантогенами 80  
купфером 57  
лимогаллином 37  
n-(меркаптоацетамид)бензолсульфокислотой 72  
8-меркаптохинолином 87  
никотингидроксамовой кислотой 59  
8-оксихинолином 29, 30, 163, 172  
пиридином 62  
пирокатехин-3,5 - дисульфокислотой 41 и сл.  
пирокатехином 39 и сл.  
протокатеховой кислотой 41  
салицилгидроксамовой кислотой 59  
салициловой кислотой 46

- сульфосалициловой кислотой 47  
 тиогликолевой кислотой 69  
 тиюблочной кислотой 74  
 толуол-3,4-дитиолом 90  
 унитиолом 77  
 хинолином 62  
 хлорангидрической кислотой 33 и сл.  
 сульфиды 9  
 дисульфид 6, 9, 156, 158, 159;  
 см. также молибденит  
 трисульфид 9—15, 99, 113, 149,  
 156, 158, 159, 179, 204
- Молибден металлический**  
 анализ на примеси 246  
 весовая форма 159  
 идентификация 109  
 обнаружение Мо 101  
 определение в нем Мо 11  
 растворение 95
- Молибден трехвалентный, восстанов-**  
**ление Мо<sup>VI</sup> 202**  
 Молибденит 7  
 Молибденит (молибденовый блеск  
 MoS<sub>2</sub>) 63, 96, 99, 102, 103, 157, 159,  
 161, 163, 179, 200  
 Молибденовая кислота, титрование  
 134, 172  
 Молибденовая синь 103, 226  
 Молибденовый блеск см. молибде-  
 нит  
 Монобутиловый эфир этиленгликоля  
 см. бутилцелосольв  
 Моноэтанолламин 27  
 Морин 51, 104, 235, 236  
 Морфолин 82  
 Мыла 158
- Наркотин 103**  
 1- и 2-Нафтиламин 102, 140  
 1- и 2-Нафтол 26  
 β-Нафтохинолин 63, 127, 158  
 Нафтохром голубой 54  
 Неметаллические включения, опреде-  
 ление Мо 245  
 Никель металлический  
 восстановление Мо<sup>VI</sup> 92, 196  
 определение Мо 161  
 Никотингидроксамовая кислота 59  
 Ниобий трехвалентный, восстановле-  
 ние Мо<sup>VI</sup> 204  
 Нитраты, влияние на роданидные  
 комплексы Мо<sup>V</sup> 24  
 4-Нитро-1,2-диоксбензол 41  
 1-Нитрозо-2-нафтол 109  
 5-Нитрозосалициловая кислота 47  
 5-Нитросалицилальдоксим 60
- Обзоры 8**  
 Обнаружение Мо 33, 41, 44, 45, 46, 48,  
 49, 53, 54, 58, 59, 62, 71, 73, 75, 82,  
 85, 86, 90, 91, 95, 98 и сл.  
 Обогащение Мо 85  
 Окислы, обнаружение Мо 102  
 Оксалаты 172  
 Оксалогидроксамовая кислота 59  
 Оксизокрасители 27, 34  
 о-Оксиацетофеноксим 60  
 м- и п-Оксибензойная кислота 47  
 о-Оксибензойная кислота см. Салици-  
 ловая кислота  
 3-Окси-1,3-дифенилтриазен 38 см. ва-  
 нилин  
 4-Окси-3-метоксибензойная кислота  
 см. Ванилиновая кислота  
 1-Окси-2-метоксибензол см. Гваякол  
 3- и 5-Оксиминиметилсалициловая ки-  
 слота 48  
 2'-Оксинафталъ-о-аминофенол 28  
 1 - [3-Окси-1-нафтализол]-2-оксибензол-  
 5-сульфокислота см. Солохром фио-  
 летовый R  
 1-Оксинафтольная кислота 47  
 3-Окси-1-п - сульфonatoфенил - 3-фе-  
 нилтриазен 38  
 8-Оксихинальдин 33  
 8-Оксихинолин 8, 29 и сл., 63, 109, 119  
 и сл. 135, 145, 154, 163 и сл., 172,  
 227  
 8-Оксихинолилат молибденила 29, 30,  
 154, 165  
 8-Оксихинолилат Мо<sup>V</sup> 30  
 8-Оксихинолин-5-сульфокислота 32,  
 227, 228
- Олово**  
 металлическое, восстановление  
 Мо<sup>VI</sup> 92, 189  
 двухвалентное (SnCl<sub>2</sub>), восстанов-  
 ление Мо<sup>VI</sup> 22, 23, 24, 92, 117, 201  
 Ониевые соединения 64  
 Органические кислоты для отделения  
 Мо 127  
 Органические реагенты 98, 109, 157  
 Ортодифенолы 26, 27  
 Основания органические 9, 15, 62, 127  
 Основания Шиффа см. Азотетинные  
 соединения  
 Отбор средних проб 97  
 Отгонка 48  
 Отделение Мо от  
 Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu,  
 Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Re, Sb, Sn,  
 Ti, U, V, W 141  
 Ag, Bi, Cd, Hg 123  
 Al 112, 114, 119

Al, Ca, Fe 130  
 As, Pb, Sb 123  
 B 116  
 Ba 116  
 Be 119, 133  
 Ca, Mg 116, 122  
 Cd 127  
 Co 112, 120, 121  
 Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Ti, V 134  
 Co, Cr, Fe, Nb, Ni, Ta, W 130  
 Co, Cu 118  
 Co, Fe, Mn, Ni 113  
 Co, Ni, Zn 114  
 Cr, 53, 114  
 Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V 133  
 Cr, Cu, Fe, W 143  
 Cr, Fe, U, V, W 113  
 Cr, V 130  
 Cu 114  
 Cu, Fe, Mn, Ni, Ti 133  
 Cu, Pb 148  
 Fe, 110, 113, 119, 121, 129, 133,  
 134, 143  
 Fe, Ti 111  
 Fe, V 134  
 Ga 119  
 Hg 115, 128  
 Mg 116  
 Mn 114, 130  
 Mn, Ni, V 135  
 Mo<sup>V</sup> 136  
 Nb 111  
 Nb, Ti, W 130  
 Ni 119  
 Pb 115, 116  
 PO<sub>4</sub> 119  
 Pu 129, 144  
 Re 63, 89, 111, 117, 119, 125, 126,  
 127, 128, 129, 132, 133, 139, 140,  
 145, 148, 149  
 Sb 123  
 Si 148  
 Sn 112, 114, 116  
 SO<sub>4</sub> 118  
 Sr 116  
 Ta 142  
 Tc 120, 129, 148  
 Th 116, 134, 142  
 Ti 112, 126, 142  
 U 114, 121, 130  
 U, W 79  
 V 71, 111, 123, 130, 131, 135, 146  
 V, W 115, 144  
 W 91, 113, 114, 117, 120, 126, 127,  
 130, 133, 134, 135, 139, 147, 148,  
 152, 226  
 Zn 115, 120, 121  
 Zr 112, 116

Парамолибдаты 7, 8  
 Парафуксингексауксусная кислота 56  
 2,4-Пентандион см. Ацетилацетон  
 3,3', 4', 5,7-Пентаоксифлавин 236  
 Перекисные соединения Мо 9, 19  
 Перекись водорода 19, 98, 109  
 Перекись натрия 95  
 Перлы 109  
 Пермаллой, определение Мо 183  
 Петролейный эфир 218  
 Пигменты, обнаружение Мо 109  
 Пиперазин 15, 82  
 Пиперидин 39, 82  
 Пиразолиндитиокарбаминаты 83  
 Пирамидон 109, 127  
 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол 168, 176  
 Пиридил-(2-азо-4)-резорцин 168  
 Пиридин 39, 62, 86  
 Пирогаллол 26, 27, 44, 98, 236  
 Пирогаллолсульфонфталеин 54  
 Пирокатехин 26, 27, 39 и сл., 98, 109,  
 174, 226, 227  
 Пирокатехин-3,5-дисульфокислота 41,  
 109, 232 и сл.  
 Пирокатехиновый фиолетовый 54, 174  
 Пирролидин 82  
 Пирролидиндитиокарбаминат 150  
 Пламя, окрашивание 109  
 Повеллит 104  
 Подготовка к анализу 95  
 Полиионы 7  
 Полимеризация Мо 7, 137  
 Полиоксиантрахиноны 45  
 Полиоксифлуороны 48 и сл.  
 Полисульфид аммония 99  
 Полярнографирование 54, 242  
 Породы горные, определение Мо 17,  
 150, 151, 201, 217, 220, 226, 232, 238,  
 239, 241, 242  
 Потенциал окислительно-восстанови-  
 тельный 6, 92  
 Потенциометрическое титрование Мо  
 18, 170, 171, 172, 173, 179, 182, 185,  
 194, 195, 196 и сл., 200, 201, 202,  
 203, 204  
 Почвы, определение Мо 96, 122, 141,  
 145, 149, 150, 154, 161, 220, 238, 239,  
 241, 242, 245  
 Производство растворимости молиб-  
 датов  
   бария 16  
   свинца 15  
   серебра 18  
 Пропилксантогенат 80, 108  
 Протокатеховая (3,4-диоксибензой-  
 ная) кислота 26, 27, 41  
 Протокатеховый альдегид (3,4-диок-  
 сибензальдегид) 26, 27, 41

- Прочный серый RA 28, 38  
 Пурпурин 45  
 Пурпурагаллин 45  
 Пыли, определение Mo 129
- Радиоактивационный метод определения Mo 244  
 Радиометрическое определение Mo 162
- Растения  
 выделение Mo 126, 150  
 определение Mo 154, 161, 216, 217, 220, 239, 242, 245
- Расщепляющиеся материалы, определение Mo 125
- Редуктор  
 висмутовый 187  
 серебряный 193
- Резорцин 26  
 Ретенгидрохинон 26  
 Родамин В 64, 183  
 Родамин G 169  
 Роданиды 9, 20, 21, 63, 64, 92, 98, 100, 140, 205 и сл.
- Ртутный электрод капельный 242  
 Ртутный капельный электрод 242
- Ртуть  
 металлическая, восстановление Mo<sup>VI</sup> 92, 141, 189 и сл.  
 одновалентная (восстановитель) нитрат 141  
 перхлорат 92, 203  
 окись 156
- Руды  
 вещественный анализ 245  
 обнаружение Mo 101, 109  
 определение Mo 12, 91, 113, 122, 124, 133, 134, 148, 159, 161, 179, 183, 184, 200, 201, 212, 213, 217, 220, 222, 238, 240, 242, 313  
 переводение в растворимое состояние 95
- Руфигалловая кислота 45
- Салицилаль - *o*-аминофениларсоновая кислота 28  
 Салицилаль-*o*-аминофенол 28  
 Салицилальантраниловая кислота 28  
 Салицилальдоксим 60  
 Салициламидоксим 60  
 Салицилгидроксамовая кислота 59, 241  
 Салициловая кислота 46  
 Сафранин 169, 185  
 Сахароза 101  
 Свинец  
 металлический, восстановитель
- Mo<sup>VI</sup> 92, 185, 186  
 окись 156  
 Селен, сосаждение Mo 149  
 Селеноводород 152  
 Серебро металлическое, восстановитель Mo<sup>VI</sup> 92, 192  
 Сероводород 9 и сл., 113, 149  
 Серусодержащие реагенты 66 и сл.  
 Силициды Mo, определение Mo 161  
 Силюксен 183  
 Синий P 54  
 Солохром зеленый V 35  
 Солохром фиолетовый R 35, 229  
 Солохромовые азокрасители 28  
 Солохромовый темно-голубой B 35, 230  
 Солохромовый темный RN 35, 230  
 Солохромовый черный AS 35, 230  
 Соль Мора и пирофосфат, восстановление Mo<sup>VI</sup> 22  
 Соосаждение Mo 111, 149, 225  
 Сорбит 26  
 Спирты 136  
 Сплавы см. стали, феррованадий, ферровольфрам, ферромolibден, чугуны, пермаллой  
 алюминия, определение Mo 162, 215  
 жаростойкие  
 обнаружение Mo 101  
 определение Mo 238  
 железо-никель-кобальт-хромовые, определение Mo 133  
 железо-никель-молибденовые, определение Mo 170  
 железо-хром-молибденовые, определение Mo 132  
 магнитные, определение Mo 238  
 молибден-вольфрамовые, определение Mo 96, 177, 200  
 молибден-никелевые, определение Mo 133, 161, 225  
 молибденовые, растворение 95, 96  
 молибден-плутониевые, определение Mo 34  
 молибден-танталовые, определение 115, 117  
 молибден-уран-ниобиевые, определение Mo 227  
 молибден-уран-ниобий-плутониевые, определение Mo 215  
 молибден-урановые 19, 96, 224  
 ниобий-циркониевые, определение Mo 165, 173  
 титановые, определение Mo 11, 14, 133, 142, 215, 238, 239, 242  
 титан-циркониевые, определение Mo 238

- хромоникелевые, определение Мо 238
- Стали  
 обнаружение Мо 62, 101, 103, 104, 109  
 определение Мо 11, 112, 113, 114, 116, 122, 130, 133, 134, 137  
 гравиметрическим методом 111, 124, 158, 161, 165  
 полярографическим методом 242  
 титриметрическим методом 141, 170, 172, 179, 183, 185, 200, 201  
 фотометрическим методом 19, 41, 49, 124, 135, 209, 214, 220, 221, 224, 225, 226, 227, 232, 234, 235, 236, 238, 239, 240, 241  
 фотометрическим титрованием 211  
 переводение в раствор 95, 96
- Степени окисления Мо 6
- Стильбазо 43
- Сульфид  
 висмута при концентрировании Мо 149  
 кадмия при концентрировании Мо 149  
 цинка при концентрировании Мо 149
- Сульфиды щелочных металлов 9 и сл., 99
- Сульфонафтализорезорцин 28
- Сульфосалициловая кислота 47
- Сульфосоли см. тиомолибдаты
- 4'-Сульфофенил-(1'-азо-5)-8-оксихинолин 32
- Сульфоуголь 131, 133, 134
- Сурьма металлическая, восстановление Мо<sup>VI</sup> 2, 195
- Тайрон см. пирокатехин-3,5-дисульфокислота
- Таллий нитрат  $TlNO_3$  98, 100, 102
- Танин 45, 98, 151, 167, 236, 237
- Танталовый электрод 197, 198
- Текстиль, обнаружение Мо 109
- Теллур, определение Мо 244
- 2-Теноилперфторбутирилметан 53
- Термогравиметрическое определение Мо 30, 159
- Термогравиметрия 12, 14, 16, 17, 18, 30, 31, 58, 66
- Тетрафениларсоний 27, 63
- Тиазин 82
- Тимол 26
- Тимолфтален 102
- Тиоацетамид 9, 13 и сл., 117
- Тиогликолевая кислота 12, 68, 69 и сл., 101, 130, 146, 238
- $\alpha$ -Тиоглицерин 73
- Тиодифенилкарбазид 78
- Тиокарбонгидразид 78
- Тиолуксусная кислота см. тиогликолевая кислота
- Тиомолибдат аммония 99
- Тиомолибдаты 8, 9, 12, 15, 47, 99, 115 и сл. 162
- Тиомочевина, восстановление Мо<sup>VI</sup> 22, 23, 208, 213, 216, 223, 224
- Тиооксин см. 8-Меркаптохинолин
- 2-Тиопирогаллол 68, 85, 86
- Тиосемикарбазоны 78
- Тиосульфат аммония 9, 13  
 бария 170  
 натрия 98, 99, 101
- Тиоуксусная кислота 9, 14
- Тиоэтаноловая кислота см. тиогликолевая кислота
- Тиояблочная кислота 68, 73 и сл., 231
- Титан  
 металлический, определение Мо 142, 147, 150, 215, 223, 239, 242  
 трехвалентный, восстановление Мо<sup>VI</sup> 22, 92, 200, 201
- Титана двуокись, определение Мо 239  
 соединения, определение Мо 150
- Титриметрическое определение Мо 18; 66, 94, 95, 134, 167 и сл., 204
- п*-Толлил-5-азо-8-оксихинолин 32
- Толуол-3,4-дитиол 11, 90 и сл., 98, 109, 147, 238
- 6-Толухинальдин и 8-толухинальдин 62, 127
- Торий двуокись, определение Мо 52, 236, 242
- Трехокись молибдена см. Молибден, окислы
- Три-*н*. бутиламмоний 47, 70, 146
- Трибутилфосфат 137
- Три- $\beta$ -тетраэтаноламин 99
- 1, 2, 3-Триоксibenзол см. Пирогаллол
- 3, 4, 5-Триоксibenзойная кислота 26
- 2, 2', 4'-Триокси-5-хлор-(1-азо-1)-бензол-3-сульфокислота (люмиогаллион) 27, 28, 36 и сл., 228
- Трисульфид молибдена см. Молибден, сульфиды
- Тритиокарбонат 9, 12, 157
- Трифенилметана аминокпроизводные 64
- Трифенилметановые красители 54
- 5,6- или 7-Трифторметил-8-оксихинолин 32
- Триэтаноламин 99, 100
- Тропеолин 00 169
- Тропеолин 000 102

- Угледороды ароматические 142  
 фторированные 136  
 Углерод четыреххлористый 136  
 Унитиол 68, 77  
 Уран гексафторид, определение Мо 222  
 металлический, определение Мо 239  
 продукты облучения 142  
 продукты расщепления 135, 145  
 трехокись, определение Мо 239  
 Уранила нитрат, определение Мо 239  
 пероксид, определение Мо 238  
 сульфат, определение Мо 52, 236  
 Уротропин 15, 62, 109
- Фенантренгидрохинон 26  
 1, 10-Фенантрен 15, 63, 106  
 Фенил-5-азо-8-оксихинолин 32  
 Фенилазопиropокатеxины 43, 109  
 N-Фенилантраниловая кислота 192  
 Фенилгидразин 60, 61, 98, 104, 226  
 Фенилгидроксиламин, N-производные 57  
 o-Фенилендиамин 102  
 2-Фенил-8-оксихинолин 31  
 9-Фенил-2, 3, 3', 4', 7-пентаоксифлуорон (п-оксифенилфлуорон) 48  
 9-Фенил-2, 3, 3', 4, 7-пентаоксифлуорон (диоксифенилфлуорон) 48  
 5-Фенилпиразолин - 1 - дитиокарбаминат 83, 85, 240  
 6-Фенилсалициловая кислота 48  
 9-Фенил-2, 3, 3', 7-тетраоксифлуорон (м-оксифенилфлуорон) 48  
 9-Фенил-2, 2', 3, 7-тетраоксифлуорон (o-оксифенилфлуорон) 48, 49  
 9-Фенил-2, 3, 7-триокси-6-флуорон (фенилфлуорон) 48  
 Фенол 26  
 Фенолрот 169  
 Фенолфталеин 65, 102  
 Фенолы 26 и сл., 53  
 Феррованадий, определение Мо 222  
 Ферровольфрам, определение Мо 222  
 Ферромолибден  
 выделение Мо 11, 12  
 определение Мо 19, 95, 131, 132, 133, 134, 148, 158, 161, 164, 170, 179, 183, 184, 185, 188, 200, 226  
 отбор проб 97  
 растворение 96, 103  
 Феррон см. 7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфоkислoтa  
 Ферроцианид калия 19, 20  
 Ферроцианид молибдена 9, 19  
 Фиолетовый Б 54  
 Фиолетовый Б 5, 54  
 Фиолетовый Р 54
- Флороглюцин 26  
 Флотация 9, 149, 153  
 Флуоресценция 169  
 Флуоресценция 104, 109  
 Формальдегидселеноводород 152  
 Фосфат натрия, титрование молибдата 172  
 Фосфин 183  
 Фосфорномолибдат 100, 184  
 Фосфорномолибденовая кислота 139  
 Фосфорномолибденовая синь 226  
 Фотометрическое определение Мо 14, 32, 34, 38, 39, 41, 43, 44, 45, 46, 47, 49, 52, 53, 59, 62, 72, 75, 77, 78, 85, 89, 106, 140, 205 и сл.  
 Фотометрическое титрование 177, 211  
 Фототурбидиметрическое титрование 170  
 Фруктовые экстракты, определение Мо 244  
 Фталены 170  
 Фталоцианинтетрасульфокислoтa 192  
 Фталимид 82  
 Фторид Мо см. молибден, галогениды  
 Фториды для маскировки 98  
 Функционально-аналитические группы 28, 66 и сл.  
 2-Фурилперфторбутирилметан 54
- Хвосты от флотации, определение Мо 179, 240  
 Хиноксалин-2; 3-дитиол 68  
 Хинолин 62, 101, 109  
 Хлорамиn T 183  
 Хлораниловая кислота 33 и сл.  
 Хлоридные соединения см. Молибден  
 6-Хлор-8-меркаптохинолин 89  
 Хлороформ 136, 143  
 5-Хлорсалицилальдоксим 60  
 5-Хлорсалициламидоксим 60  
 Хром двухвалентный, восстановление Мо VI 92, 196 и сл.  
 Хром прочный синий Б см. Кислотный хром синий 2К  
 Хромазуrol S 54  
 Хроматография 128 и сл.  
 Хромоксан чисто голубой Б 54  
 Хрометрия 197 и сл.  
 Хромотроповая кислота 46
- Целлосольв 210  
 Целлюлоза 134, 135  
 Цементация 148  
 Цетилксантогенат 108  
 Циклогексанол 218, 219  
 Цинк, восстановитель Мо V<sup>1</sup> 92, 178 и сл.  
 Цинкцианидные растворы, определение Мо 217

- Цинхонин 64, 101, 114  
Цирконий металлический  
выделение Мо 153  
определение Мо 224  
Цирконий окись, определение Мо 224
- Чисто голубой БЛД 54  
Чугуны, определение Мо 19, 122, 124, 214
- Шеелит, определение Мо 212, 240  
Шлаки, определение Мо 184, 200  
Шламы, выделение  $MoS_3$  12  
определение Мо 125  
Шлихи, определение Мо 217
- Щавелевая кислота 98  
Щелочь едкая, отделение Мо 110
- Экстракционно-фотометрическое определение Мо 217 и сл., 229  
Экстракция 24, 27, 30, 33, 37, 47, 50, 51, 53, 61, 62, 70, 81, 82, 86, 87, 88, 89, 90, 98, 100, 104, 108, 125 и сл., 226, 236, 238, 239, 240  
Электровыделение Мо 242  
Электролиты никельсодержащие, определение Мо 170
- Электроны, распределение в атоме Мо 6  
Электрофорез на бумаге 136  
Электрохимические методы определения Мо 242  
Эозин А 169  
Эриолауцин А 204  
Эриогрин В 204  
Эриохромгераниол R 54  
Эриохромцианин 54  
Эритрозин 169  
Этанол, восстановление Мо 93  
Этилацетат 218  
Этилбензоат 136  
2-Этилгексанол 137  
Этиленбисдитиокарбаминная кислота 81  
Этилендиамин 15, 62  
Этилксантогенат 80, 81, 98, 107, 108, 109, 145, 146, 240  
Этилксантогенат цинка 108  
Этилсалицилат 136  
Эфиры простые и сложные 136; см. также отдельные представители
- Ячмень, определение Мо 217
-

## ОГЛАВЛЕНИЕ

От редколлегии . . . . .	3
Предисловие . . . . .	5
<i>Глава I.</i> Химико-аналитическая характеристика молибдена . . . . .	6
Неорганические реагенты . . . . .	8
Органические реагенты, содержащие гидроксильные группы . . . . .	25
Трифенилметановые красители . . . . .	54
Аминополикарбоновые кислоты . . . . .	54
Органические азотсодержащие вещества . . . . .	57
Органические основания . . . . .	62
Органические серусодержащие реагенты . . . . .	66
Восстановление шестивалентного молибдена . . . . .	92
Переведение в растворимое состояние молибденсодержащих анализируемых материалов . . . . .	95
<i>Глава II.</i> Обнаружение молибдена . . . . .	98
<i>Глава III.</i> Методы отделения и выделения молибдена . . . . .	110
Методы, основанные на различной растворимости соединений . . . . .	110
Хроматографические методы . . . . .	128
Экстракционные методы . . . . .	136
Отгонка . . . . .	148
Цементация . . . . .	148
Концентрирование следов молибдена . . . . .	149
<i>Глава IV.</i> Гравиметрические методы определения молибдена . . . . .	155
<i>Глава V.</i> Титриметрические методы определения молибдена . . . . .	167
<i>Глава VI.</i> Фотометрические методы определения молибдена . . . . .	205
<i>Глава VII.</i> Другие методы определения молибдена . . . . .	242
Литература . . . . .	246
<i>Приложение.</i> Анализ молибдена и его соединений на примеси . . . . .	288
Предметный указатель . . . . .	291

*Бусев Алексей Иванович*

**Аналитическая химия  
молибдена**

*Утверждено к печати  
Институтом геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР*

*Редактор М. П. Вольнец  
Технический редактор Е. В. Макуни*

РИСО АН СССР № 43-29В. Сдано в набор 5/VII 1962 г.

Подписано к печати 9/X 1962 г.

Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Печ. л. 19. Уч.-изд. л. 23,8

Тираж 4000 экз.

Т-11372. Изд. № 965. Тип. зак. № 5252

*Цена 1 р. 87 к.*

Издательство Академии наук СССР,  
Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21  
2-я типография Издательства АН СССР,  
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

## ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
5	14 сн.	к монографии	в монографии
10	2 сн.	с добавлением насыщен-	добавлением насыщен-
13	18 сн.	тиоацетамидов	тиоацетамидом
25	4 сн.	Fe <sup>I</sup>	Fe <sup>II</sup>
30	14 св.	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ON	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON
50	4 св.	ортоксигруппы	орто-оксигруппы
54	11 сн.	для Mo <sup>VV</sup>	для Mo <sup>VI</sup>
60	16 сн.	молибдата,	молибдена,
75	9 сн.	Mo	Mo <sup>VI</sup>
75	4 сн.	pH	pH 2
82	9 св.	при	или
84	8 сн.	молибденом	молибдатом
86	21 сн.	окрашиваемое	окрашенное
86	20 сн.	Fe <sup>II, II, I</sup>	Fe <sup>II, III</sup>
117	16 сн.	низкий	низший
119	5 сн.	U <sup>V</sup>	U <sup>VI</sup>
159	13 сн.	формуле	форме
212	23 св.	молибденов	молибдена
217	6 сн.	образующегося	образующеся
221	20 св.	промывание	промывные
243	17 св., ф-ла	и с	и с Mo
294	9 сн.	Mo <sup>VI</sup> 24	Mo <sup>V</sup> 24

1 p. 57 15

10251