

В. М. Тараян и Л. Г. Мушегян

К колориметрическому определению рения в присутствии молибдена

Наиболее распространенный и не утративший до настоящего времени своего значения метод колориметрического определения рения основан на образовании окрашенного рений-роданидного комплексного соединения [1]. Полуэктовым [2] разработан отличающийся высокой чувствительностью непрямой, каталитический метод колориметрического определения рения. В обоих случаях молибден мешает определению и его следует предварительно отделить.

Известны различные методы отделения рения от молибдена. Они основаны на 1) летучести семивалентного рения, 2) осаждении молибдена органическими и неорганическими реагентами, 3) экстрагировании соединений молибдена или рения органическими растворителями, 4) хроматографическом разделении.

Почти все перечисленные методы кропотливы, длительны и не всегда обеспечивают полноту разделения. Наилучшие результаты достигаются методом Гофмана и Ленделя [3]. Однако многократное экстрагирование роданидного комплекса молибдена и применение металлической ртути в качестве восстановителя сильно ограничивает применение этого метода в массовой работе.

Для отделения основной массы молибдена при разложении молибденовых минералов применяют спекание с окисью кальция. В результате этого образуется малорастворимый молибдат кальция, который при выщелачивании спека частично переходит в раствор вместе с рением. В полученном растворе можно непосредственно определить рений без предварительного отделения молибдена, так как молибден-роданидное комплексное соединение в растворах с высокой кислотностью выцветает [4].

При низком содержании рения (менее 0,005%) возникает необходимость концентрирования испытуемого раствора, что достигается экстракцией рения из водного раствора органическими растворителями. В последнем случае вместе с рением в слой органического растворителя переходит и роданидный комплекс молибдена, окрашивая его в характерный для молибден-роданидного комплекса цвет и по этой причине молибден следует предварительно отделить.

Таким образом, в зависимости от содержания рения, колориметрическое определение его роданидным методом осуществляется: 1) в водном растворе, в присутствии молибдена, 2) в органическом растворителе, после отделения молибдена.

Возможности и пределы применимости этих двух вариантов определения рения в литературе достаточно детально не описаны и по этой причине мы сочли необходимым как изучить условия колориметрического определения рения в водном растворе без предварительного отделения молибдена, так и попробовать упростить методику разделения рения и молибдена в том случае, когда это становится неизбежным.

Определение рения в водном растворе в присутствии молибдена

Окрашенные роданидные соединения молибдена и рения образуются в аналогичных условиях, при добавлении роданида и восстановителя.

Для выяснения возможностей определения одного из них в присутствии другого, нами были получены кривые светопоглощения этих соединений. На рисунках 1 и 2 приведены результаты измерений оптической плотности роданидных соединений рения и молибдена с различными светофильтрами на фотометре Пульфриха-Цейса. Концентрация рения и молибдена соответственно составляла $4,3 \cdot 10^{-6}$ и $4 \cdot 10^{-5}$ мол/л, концентрация ионов $[\text{SCN}^-] = 0,16$ мол/л*, а кислотность 2 мол/л по отношению к соляной кислоте. В качестве восстановителя применялся 35%-ный раствор двуххлористого олова в соляной кислоте 1:1), в количестве 1 мл на 25 мл общего объема.

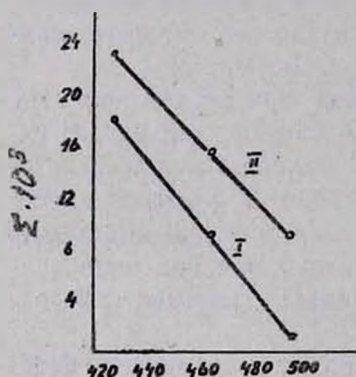


Рис. 1. Зависимость светопоглощения роданидного соединения рения от длины волны (в нм): I—при концентрации $\text{HCl}=2,0\text{н}$; II—при концентрации $\text{HCl}=5,0\text{н}$.

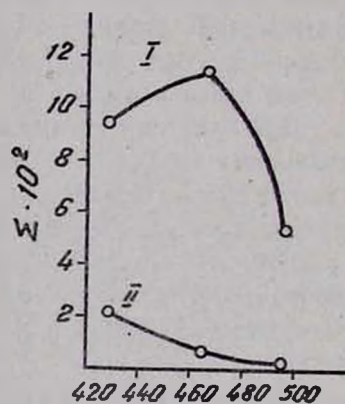


Рис. 2. Зависимость светопоглощения роданидного соединения молибдена от длины волны (в нм): I—при концентрации $\text{HCl}=2,0\text{н}$; 2—при концентрации $\text{HCl}=5,0\text{н}$.

* Более высокие концентрации роданида не применялись, так как в растворах с повышенной кислотностью роданистоводородная кислота разлагается с выделением желтого кристаллического осадка пертиоцианистоводородной кислоты [5]:



Условия, рекомендуемые в различных прописях для колориметрического определения рения и молибдена, предусматривают присутствие некоторого количества трехвалентного железа. Поэтому к испытуемым растворам рения и молибдена добавлялось 0,5 мл 6%-ного раствора хлорида трехвалентного железа.

Для удобства сравнения все результаты отнесены к 1 г-иону рения или молибдена в 1 л и к толщине слоя 1 см, т. е. оптическая плотность дана в виде молярных коэффициентов светопоглощения.

На основании полученных данных можно прийти к выводу, что наибольшая разница в молярных коэффициентах светопоглощения наблюдается при $\lambda=428$ мμ, а в области более длинных волн разница уменьшается. При $\lambda=428$ мμ отношение значений Σ составляет: $\Sigma_{\text{Re}} : \Sigma_{\text{Mo}} = 18600 : 930 = 20$ раз. Тем не менее в указанных условиях присутствие молибдена заметно отразится на точности колориметрического определения рения.

Известно также, что молибден-роданидный комплекс быстро выцветает в растворе с высокой кислотностью. Поэтому кривые светопоглощения роданидных соединений рения и молибдена были получены и при 5 н. концентрации соляной кислоты (см. кривую 2 на рис. 1 и 2). Из приведенных кривых видно, что повышение концентрации соляной кислоты до 5 н. резко меняет оптическую плотность исследуемого раствора молибден-роданидного комплексного соединения и кривая светопоглощения приобретает другой вид. Характерный для молибдена максимум при 465 мμ исчезает, а величина молярного коэффициента светопоглощения в указанной области спектра снижается в 10 раз.

В области 428 мμ светопоглощение молибденроданидного соединения уменьшается примерно в 5 раз (Σ_{Mo} в 5 н. соляной кислоте = 200). Одновременно наблюдается некоторое повышение молярного коэффициента погашения для роданидного соединения рения (Σ_{Re} при 5 н. соляной кислоте = 24000). Вследствие этого разница в светопоглощении для двух рассматриваемых окрашенных соединений увеличивается: $\Sigma_{\text{Re}} : \Sigma_{\text{Mo}} = 24000 : 200 = 120$ раз, что следовательно, позволит определять роданидным методом рений, в присутствии заметно превосходящих его количеств молибдена.

В связи с этим необходимо было выяснить также и устойчивость окраски роданидных комплексов рения и молибдена во времени при высокой кислотности испытуемого раствора. Для этого измерение оптической плотности растворов, содержащих указанные окрашенные соединения, повторялось через каждые 10 минут. Полученные таким путем данные приведены на рисунке 3 (кривая 2) и говорят о том, что процесс выцветания молибден роданидного комплекса заканчивается через 10 минут, после чего оптическая плотность указанного раствора изменению не подвергается.

В отличие от молибдена, раствор ренийроданидного комплексного соединения сохраняет постоянной свою оптическую плотность (кривая 1 на рис. 3).

В описанных опытах были взяты сравнительно небольшие количества молибдена (100 γ). Поэтому выцветание окрашенного роданидного соединения молибдена было исследовано в зависимости от его концентрации (см. рис. 4). При этом оказалось, что во всех случаях оптическая плотность раствора молибденроданидного комплексного соединения через 10 минут приобретает постоянное значение.

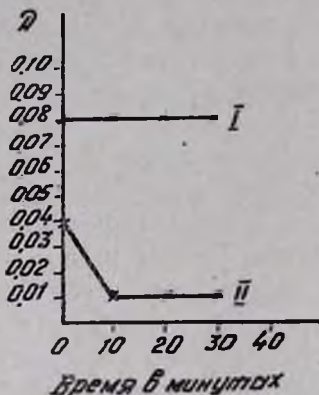


Рис. 3. Устойчивость окраски роданидных комплексов рения и молибдена во времени; I—оптическая плотность раствора рений-роданидного комплекса; II—оптическая плотность раствора молибден-роданидного комплекса.

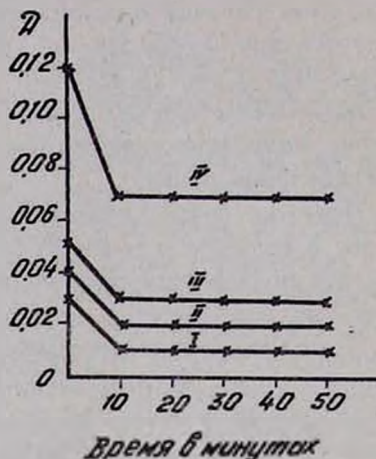


Рис. 4. Изменение оптической плотности раствора молибден-роданидного комплекса во времени: I—100 γ молибдена в 25 мл, II—125 γ молибдена в 25 мл, III—150 γ молибдена в 25 мл, IV—200 γ молибдена в 25 мл.

Однако пренебречь этой величиной оптической плотности можно лишь в первом случае (100 γ), ибо она соответствует оптической плотности не содержащего молибден контрольного раствора. Во всех остальных случаях растворы, содержащие молибден-роданидное соединение, сохраняли некоторую оптическую плотность и по этой причине следует прийти к выводу, что определение рения в присутствии молибдена в водном растворе при 5 н. концентрации соляной кислоты осуществимо, когда количество молибдена не превышает 100 γ в 25 мл конечного объема.

Принимая во внимание, что нижним пределом измерения оптической плотности D , по литературным данным [6], является $D=0,02$, а верхним пределом $D=1,0$, мы вычислили пределы концентрации рения для фотоколориметрического определения его роданидным мето-

дом, в водном растворе, с помощью уравнения $C = \frac{D}{\Sigma l}$ при $l = 1,0$

$$C_{\text{нижн.}} = \frac{0,02}{24000 \cdot 1,0} = 8,2 \cdot 10^{-7} \text{ мол/л или } 4,0 \text{ } \gamma \text{ в } 25 \text{ мл}$$

$$C_{\text{верхн.}} = \frac{1,0}{24000 \cdot 1,0} = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ мол/л или } 175 \text{ } \gamma \text{ в } 25 \text{ мл.}$$

Экспериментальные данные довольно хорошо согласуются с приведенными расчетами.

Таким образом, при содержании рения менее 4—5 γ в 25 мл исследуемого раствора оптическая плотность настолько снижается, что приходится колориметрировать в недозволенных пределах, где сильно возрастают ошибки определения. Для повышения чувствительности, необходимо окрашенное соединение рения из большого объема водной фазы извлечь органическим растворителем значительно меньшего объема. При этом чувствительность определения повышается еще и за счет повышения молярного коэффициента светопоглощения рений-роданидного комплексного соединения, который в эфире, бутаноле, а также в некоторых других органических растворителях, повышается. Полученные нами соответствующие сравнительные данные приведены на рисунке 5. Из приведенных на рисунке спектров поглощения следует, что наибольшим молярным коэффициентом светопоглощения обладает раствор рений-роданидного комплексного соединения в эфире (см. кривую I на рис. 5), а максимум светопоглощения во всех случаях находится при 428 м μ . Из этих же данных видно, что при определении рения в водных растворах надо добавлять некоторое количество трехвалентного железа для понижения восстановительного потенциала хлористого олова, так как в этих условиях молярный коэффициент светопоглощения окрашенного рений-роданидного комплексного соединения приближается к значениям, полученным для раствора бутанола (см. кривые III и II на рис. 5).

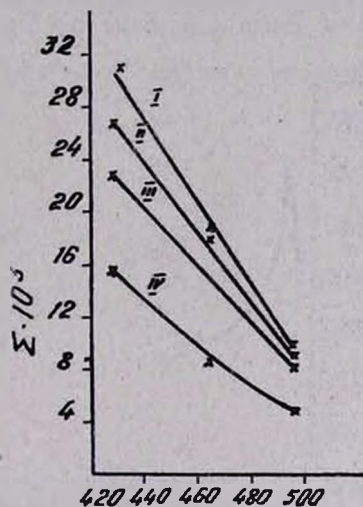
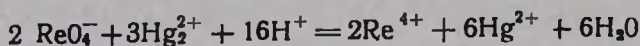


Рис. 5. Спектры поглощения рений-роданидного комплексного соединения; I—в эфире; II—в бутаноле; III—в водном растворе в присутствии Fe³⁺; IV—в водном растворе.

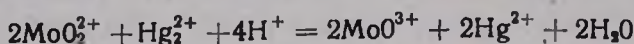
Определение рения в органическом растворителе после предварительного отделения молибдена

Как уже было сказано выше, при колориметрическом определении рения в органическом растворителе молибден необходимо предварительно удалить. Ввиду кропотливости существующих методов отделения молибдена и рения, было решено по возможности упростить

и ускорить процесс указанного отделения. Ранее [7] при потенциометрическом титровании перрената меркуроперхлоратом, согласно реакции:



нам пришлось убедиться в том, что перренат в сернокислой среде, в отличие от солянокислой, меркуросолями не восстанавливается. Наоборот, восстановление молибдата согласно уравнению



с легкостью осуществляется в 0,5—1,0 н. растворах серной кислоты [8]. Отмеченную разницу в поведении перрената и молибдата в процессе их восстановления меркуросолями было решено использовать для предварительного отделения молибдена от рения. С этой целью было исследовано влияние концентрации серной кислоты на процесс восстановления молибдата и перрената. Для этого определенное количество молибдата (100 γ в 25 мл), восстанавливалось в присутствии роданида и серной кислоты. Концентрация последней от опыта к опыту повышалась. Восстановление осуществлялось 0,1 н. раствором меркуронитрата (3—5 капель). Образовавшийся молибденроданидный комплекс экстрагировался этиловым эфиром, затем определялась оптическая плотность эфирной вытяжки. Результаты приведены на рисунке 6 (кривая 1). Из приведенной кривой видно, что процесс восстановления молибдата имеет место даже при сравнительно низкой концентрации серной кислоты. При этом максимальная оптическая плотность достигается при 0,5 н. концентрации серной кислоты, после чего наблюдается понижение оптической плотности раствора, содержащего молибденроданидный комплекс. Последнее, по-видимому, наблюдается в связи с выцветанием указанного окрашенного соединения.

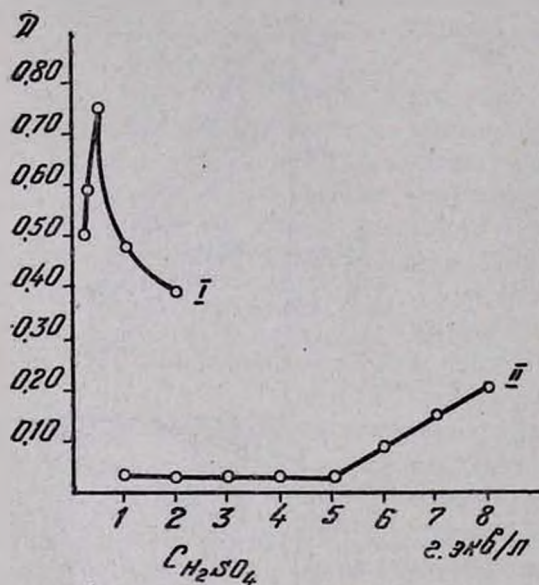


Рис. 6. Влияние кислотности на процесс восстановления перрената и молибдата меркуронитратом (в присутствии роданида); I — оптическая плотность растворов молибдата, II — оптическая плотность растворов перрената.

данидный комплекс. Последнее, по-видимому, наблюдается в связи с выцветанием указанного окрашенного соединения.

Аналогичные опыты были поставлены и с растворами перрената (20 γ в 25 мл); при этом оказалось, что восстановление перрената

меркуронитратом в присутствии роданида начинается в растворах, где концентрация серной кислоты превышает 5 н. (см. кривую 2 на рис. 6).

Следующая серия опытов была поставлена со смесью, содержащей одновременно молибдат и перренат. К указанной смеси добавлялась серная кислота с таким расчетом, чтобы создать 2 н. ее концентрацию с целью обеспечить полноту восстановления молибдата*. По добавлении раствора роданида калия и 3—5 капель 0,1 н. раствора меркуронитрата образовавшееся молибден-роданидное окрашенное соединение извлекалось этиловым эфиром. Двух-трехкратного экстрагирования вполне достаточно для полного отделения молибдена от рения. Затем находящийся в водном слое перренат восстанавливался в солянокислом растворе хлоридом двухвалентного олова. Образовавшийся вследствие этого рений-роданидный комплекс извлекался через 10 минут нормальным бутиловым спиртом и оптическая плотность этого раствора измерялась на фотометре Пульфриха при длине волны 428 м μ . Для построения калибровочной кривой был использован раствор чистого перрената, который пропусклся через все вышеупомянутые стадии обработки, аналогично раствору, содержащему одновременно перренат и молибдат.

Результаты приведены в виде калибровочных кривых на рисунках 7 и 8, а также сведены в таблице 1.

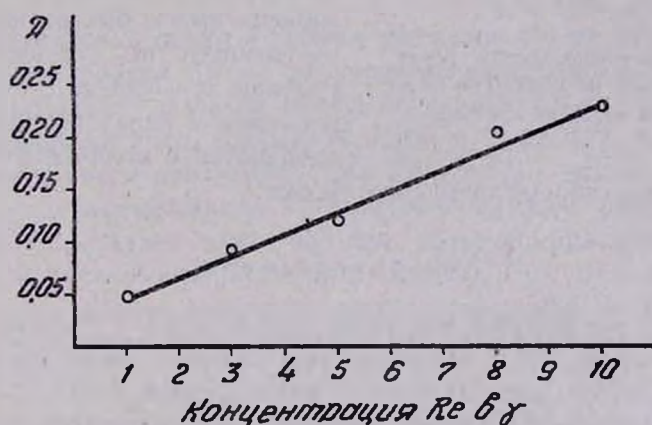


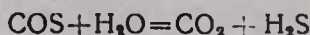
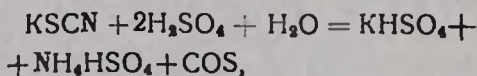
Рис. 7. Калибровочная кривая рения при содержании его от 1 до 10 γ в 15 мл бутанола (кювета $l = 3$ см).

Следует отметить, что применением раствора хлорида двухвалентного олова, приготовленного растворением его в серной кислоте, разделить молибден и рений не удалось, так как хлористое олово восстанавливает перренат и в отсутствии соляной кислоты, уже при низких концентрациях серной кислоты.

* Если концентрация молибдена превышала 1,0 мг в 25 мл раствора, то концентрация серной кислоты повышалась до 3 н.

Действие меркуронитрата*, вызывающее дробное восстановление молибдата в присутствии перрената, в первую очередь следует объяснить отсутствием ионов хлора, необходимыми для образования комплексной хлороренистой кислоты H_2ReCl_6 , возникновение которой ускоряет процесс восстановления перрената до четырехвалентного рения.

В растворах с высокой концентрацией серной кислоты восстановление перрената, по-видимому, происходит за счет сероводорода, который образуется в сильно кислых растворах (5,9), в соответствии с уравнениями



Таким образом, предложенный нами метод отделения рения и молибдена прост, быстро выполняем и по точности не уступает методу Гофмана и Ленделя. Метод был применен к определению рения в молибденидах и молибденидовом кон-

центрах, не содержащих вольфрама.

Ход определения

Навеску концентрата или руды от 0,3 до 3,0 г перемешивают в фарфоровом тигле с 0,2 г перманганата калия, затем добавляют 2—4 г свежепрокаленной окиси кальция и вновь перемешивают. Содержимое тигля покрывают сверху 1,0—2,0 г окиси кальция и тигель помещают в холодный муфель, который постепенно нагревают до 650—700°. Эту температуру поддерживают в течение 2 часов. Затем тигель вынимают, охлаждают, спек заливают 40—50 мл воды, оставляют его на 1 час, время от времени помешивая, после чего фильтруют в мерную колбу емкостью в 100 мл, фильтр и осадок промывают 3—4 раза водой. Полученный фильтрат доводят в колбе до метки и в аликвотной части его колориметрически определяют рений.

* Как показали наши предварительные опыты, меркуронитрат может быть заменен сульфатом титана (III), гидразина или гидросиламина. Аналогично поведение аскорбиновой кислоты и некоторых других восстановителей. Этому вопросу будет посвящено отдельное сообщение.

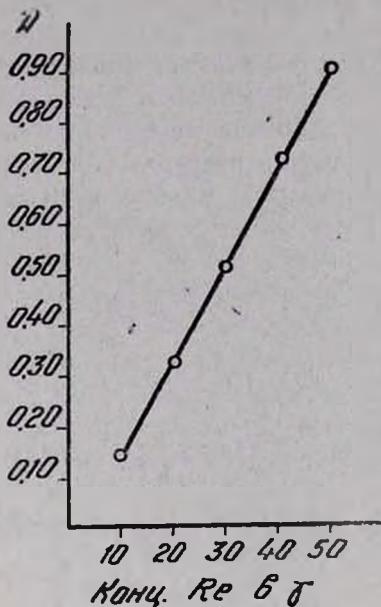


Рис. 8. Калибровочная кривая рения при содержании его от 10 до 50 г в 15 мл бутанола (кювета $l = 2$ см).

Таблица 1

Результаты определения рения после предварительного отделения молибдена меркуронитратом

В з я т о		D по калибр. кривой для Re	D испыт. р-ра Re после отделения Mo	Примечание
Re в γ	Mo в γ			
1	200	0,04	0,05	Кювета: l = 30 мм Mo отделялся в 2н. H ₂ SO ₄
3	200	0,09	0,09	
5	200	0,12	0,12	
8	200	0,20	0,20	
10	200	0,24	0,24	
10	200	0,14	0,15	Кювета: l = 20 мм Mo отделялся в 2н. H ₂ SO ₄
20	200	0,33	0,32	
30	200	0,51	0,50	
40	200	0,75	0,72	
50	200	0,89	0,89	
8	1000	0,20	0,20	Кювета: l = 30 мм Mo отделялся в 3н. H ₂ SO ₄
5	1000	0,12	0,13	
5	2000	0,12	0,12	
5	2000	0,12	0,12	
5	3000	0,12	0,13	
8	3000	0,20	0,21	

а) *Определение рения в водном растворе без предварительного отделения молибдена.* 10 мл полученного вышеописанным методом фильтрата помещают в 25 мл колбу, приливают 10 мл концентрированной соляной кислоты, 0,5 мл 6% FeCl₃ и 2 мл 20% KSCN. После охлаждения к смеси приливают 1 мл 35% SnCl₂, доливают до метки водой, хорошо перемешивают и после 30-минутного ожидания колориметрируют при длине волны 428 мμ, пользуясь фиолетовым светофильтром № 1 (фотометра Пульфриха-Цейсса). При низкой оптической плотности определение повторяют экстрагируя рений из водного его раствора органическим растворителем, после предварительного отделения молибдена.

б) *Определение рения после предварительного отделения молибдена.* 20 мл вышеуказанного фильтрата помещают в 100–150 мл делительную воронку, приливают 1,6 мл 15 н. серной кислоты*, что при окончательном разбавлении обеспечит 1 н. ее концентрацию, затем добавляют 2,0 мл 20% роданида калия и 3–5 капель 0,1 н. раствора меркуронитрата. После 5-минутного ожидания добавляют 10–15 мл этилового эфира, встряхивают 30–60 секунд и оставляют до полного разделения слоев. Отделив водный слой в другую делительную воронку, добавляют 1 мл раствора роданистого калия, 2–3 кап-

* При добавлении серной кислоты появляется муть вследствие образования сульфата кальция. Последний процессу отделения молибдена не мешает. При дальнейшем определении рений муть эта полностью исчезает в момент добавления соляной кислоты.

ли раствора меркуронитрата и 8—10 мл эфира и повторяют операцию по извлечению и отделению молибдена. О полноте извлечения молибдена судят по окраске эфирного слоя, который должен быть бесцветным или слабо окрашенным. После отделения молибдена к водному слою приливают 2 мл 20% роданида калия, 10—12 мл концентрированной соляной кислоты и после охлаждения полученной смеси добавляют 2 мл 35% хлорида олова, перемешивают и оставляют на 10 минут. Затем добавляют 10 мл нормального бутилового спирта, встряхивают 30 секунд и оставляют на 10—15 минут. Водный слой отбрасывают, а бутаноловый переносят в измерительный цилиндр на 15 мл, в который предварительно всыпано 0,2 г безводного сульфата натрия. Стенки воронки промывают бутанолом, переносят его в цилиндр, доводят объем бутанола в цилиндре до 15 мл, перемешивают и через 2—3 минуты осторожно сливают в сухую кювету для колориметрирования. При неосторожном сливании одновременно с раствором бутанола в кювету переходит и суспензия металлической ртути, что мешает процессу колориметрирования.

В ы в о д ы

1. Изучено светопоглощение роданидных комплексов рения и молибдена в зависимости от длины волны и концентрация соляной кислоты. Показано, что для уменьшения влияния молибдена на определение рения целесообразно измерять оптическую плотность в 5 н. растворах соляной кислоты, при длине волны 428 мμ.

2. Исследована устойчивость окраски роданидных комплексов рения и молибдена во времени, при высокой кислотности. В отличие от молибден-роданидного комплекса, который в указанных условиях заметно и достаточно быстро обеспечивается, рений-роданидный окрашенный комплекс сохраняет свою оптическую плотность постоянной.

3. Изучен процесс выцветания молибден-роданидного окрашенного соединения в зависимости от концентрации молибдена.

Определение рения в присутствии молибдена в 5 н. соляной кислоте осуществимо, если количество молибдена не превышает 100 γ в 25 мл.

4. Получены спектры поглощения рений-роданидного комплекса для четырех случаев в водном растворе, в присутствии Fe^{3+} , в бутаноле и эфире.

5. Установлено, что в растворах серной кислоты, в присутствии рения, молибден селективно восстанавливается меркуронитратом, если концентрация серной кислоты не превышает 5 н. Рений восстанавливается меркуронитратом в растворах серной кислоты, концентрация которой превышает 5 н. Метод позволяет просто и быстро отделить миллиграммовые количества молибдена от микрограммовых количеств рения.

Վ. Մ. Թառայան և Լ. Գ. Մուշեղյան

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԿՈԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՍՈԼԻԲԳԵՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ռենիումի կոլորիմետրիկ որոշումը ռոդանիդային եղանակով իրականացվում է՝ 1) ջրային լուծույթում, մոլիբդենի ներկայությամբ, և 2) օրգանական լուծիչում, մոլիբդենն անջատելուց հետո:

Ռենիումի որոշման այս երկու վարիանտների կիրառման հնարավորությունները գրականության մեջ բավարար չափով չեն նկարագրված: Այդ պատճառով մենք անհրաժեշտ համարեցինք ուսումնասիրել ինչպես ռենիումի կոլորիմետրիկ որոշումը ջրային լուծույթում, առանց նախօրոք մոլիբդենը անջատելու, այնպես էլ փորձել պարզեցնելու ռենիումի և մոլիբդենի բաժանման եղանակները: Այդ կապակցությամբ հետազոտված է ռենիումի և մոլիբդենի ռոդանիդի կոմպլեքսների լուսակլանման հատկությունը, կախված ալիքի երկարությունից և աղաթթվի կոնցենտրացիայից:

Ցույց է տրված, որ ռենիումի որոշման վրա մոլիբդենի ազդեցությունը փոքրացնելու համար նպատակահարմար է օպտիկական խտությունը չափել 5 ն. աղաթթվային լուծույթներում, երբ ալիքի երկարությունը 428 mμ է:

Հետազոտված է ռենիումի և մոլիբդենի ռոդանիդի կոմպլեքսների գույնի կալունությունը բարձր թթվության պայմաններում: Ի տարբերություն մոլիբդենի ռոդանիդի կոմպլեքսի, որը նշված պայմաններում նկատելիորեն և բավականին արագ գունաթափվում է, ռենիումի ռոդանիդի կոմպլեքսն իր օպտիկական խտությունը հաստատուն է պահպանում:

Ուսումնասիրված է մոլիբդենի ռոդանիդի գունավոր միացության գունաթափման պրոցեսը՝ կախված մոլիբդենի կոնցենտրացիայից: Ռենիումի որոշումը մոլիբդենի ներկայությամբ 5 ն. աղաթթվային լուծույթում իրագործելի է, եթե մոլիբդենի քանակը 25 մլ-ում չի անցնում 100-γ-ից:

Ստացված են ռենիումի ռոդանիդի կոմպլեքսի կլանման սպեկտրները ջրային լուծույթում՝ Fe^{3+} -ի ներկայությամբ, բուտանոլում, և եթերի մեջ: Ծծմբաթթվական լուծույթներում, ռենիումի ներկայությամբ, մերկուրոնիտրատն ընտրողորար վերականգնում է մոլիբդենը, եթե թթվի կոնցենտրացիան 5 ն.-ից բարձր չէ: Մերկուրոնիտրատը վերականգնում է ռենիումը 5 ն.-ից բարձր կոնցենտրացիա ունեցող ծծմբաթթվական լուծույթներում: Այս հանգամանքը թույլ է տալիս պարզ և արագ կերպով անջատել մոլիբդենի միլիգրամային քանակները ռենիումի միկրոգրամային քանակներից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Gellmann, F. W. Wrigge, F. Weibke, Z. anorg. Chem. 208, 217 (1932).
2. H. C. Полухтов, ЖПХ 14, 695 (1941).
3. Y. J. Hoffmann, G. E. F. Lundell, J. Research, NBS 23, 497 (1939).
4. C. F. Hilskey, V. W. Meloche, Ind. and Eng. Chem., Analyt. Ed. 12, 503 (1940).
5. Н. И. Блок, Качественный химический анализ. Госхимиздат, Москва, 1952, стр. 503.
6. А. Н. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, ГИТ изд. хим. лит., Москва—Ленинград, 1951, стр. 31.

7. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, ДАН АрмССР 25, 7 (1957).
8. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Заводская лаборатория, XVIII, 5, 527 (1951).
9. Ф. Тредвелл, В. Голл, Курс аналитической химии. Госхимиздат, Москва, 1946, стр. 393.
10. Б. В. Некрасов, Курс общей химии. Госхимиздат, Москва, 1953, стр. 438.