

Egyszerű és gyors módszer oxalátos talajkivonatok molibdéntartalmának meghatározására

KERESZTÉNY BÉLA

*Agrártudományi Főiskola, Kémia-Talajtani Tanszék,
Mosonmagyaróvár*

A molibdén meghatározására számos eljárást használnak [1, 2, 9, 10]. Közülük a rodanidos módszer terjedt el leginkább talajvizsgálatok céljára. A molibdén ugyanis a két vegyértékű ón kloridjának redukáló hatására narancsszínű komplexet ad rodanidionok jelenlétében. A túlságosan halvány szín erősítésére szerves oldószerekkel való kirázást lehet alkalmazni. E célra GRIGG [4] és GYŐRI [5] izoamil-alkoholt, TÖLGYESI [11] etiléter és toluol elegyét, KERESZTÉNY [7] etiléter és szén-tetraklorid elegyét használta. A szerves oldat színe az elválasztás után fotometrálnak.

Az eljárásnak nagy hátránya, hogy megfelelő élénk szín elérése céljából nagy oldatmennyiséggel kell dolgozni, ami oxalátos talajkivonatoknál igen nagy mennyiségű szervesanyag elégetését teszi szükségessé. Ez a művelet kényelmetlensége mellett rendkívül kényes is, mert kis hőmérsékleten igen nehéz a szervesanyagot tökéletesen elégetni, nagyobb hőmérséklet viszont a vasvegyületek oldhatatlan alakban való kiválását eredményezheti. A nagy mennyiségű oldat miatt a KERESZTÉNY [7] által ajánlott kálium-permanganátos oxidációt sem lehet alkalmazni. Az eljárás másik nagy hátránya az említett szerves kirázószerek áthatóan kellemetlen szaga, amihez hozzájárul még az éter gyúlékonysága is.

Szükségesnek látszott ezért az említett módszernél lényegesen érzékenyebb eljárás kidolgozása.

DICK és BINGLEY [cit. 8] bebizonyították, hogy a molibdén rodanid-komplexében a vas is résztvesz, fokozva a szín erősségét. Ennek alapján kipróbáltam különböző ionok hatását a komplexre és megfigyeltem, hogy jelentős mennyiségű kobalt-, nitrát- és vanadátionok együttes hozzáadása többszörösére fokozza a sárga szín erősségét. Ennek fotometrállását nem zavarja a kobaltionok piros alapszíne. Ilyen módon 0,01 mikrogram mennyiségű molibdén is kimutatható 5 ml vizes oldatban. A módszer nehézsége, hogy néhány ion zavarja a reakciót [6].

Olyan eljárást kerestem tehát, amely a zavaró ionok eltávolítása útján lehetővé teszi talajkivonatok molibdéntartalmának meghatározását vizes oldatban.

Kísérleti anyagok és módszerek

Részletes vizsgálatokat folytattunk annak megállapítására, hogy milyen módon történhet a legkevesebb fáradtsággal a zavaró ionok eltávolítása. E meghatározásokat több ismétléssel végeztük minden alkalommal olyan számban, hogy az adott vizsgálatsorozatból megbízható következtetéseket lehessen levonni.

Az ilyen módon kidolgozott eljárást 20 romániai talajmintán próbáltam ki, melyek molibdéntartalmát több, a KGST-hez tartozó ország laboratóriumaiban meghatározták, és így lehetővé vált a módszerek összehasonlítása. A talajkivonatok készítésére lényegében a GRIGG-eljárást [4] használtam, azonban GORLACH [3] módosításával. A módosítás abban állt, hogy 1 : 5 talaj-oldószerarányt alkalmaztam, és a szuszpenziókat csak két órán át rázattam rázógépen, majd leszűrés előtt 20 órán át állni hagytam azokat.

A meghatározást minden vizsgálatsorozatnál úgy végeztem, hogy kémcsövekbe 2–2 ml molibdén-reagens elegyet, majd 5–5 ml vizsgálandó oldatot vagy standard-oldatot pipettáztam, összeráztam, és másnap fotometrálтам a színes oldatokat 430 nm hullámhosszúságú fényen. (A molibdén-reagens elegy kobalt-nitrátot, ammónium-rodanidot, ammónium-vanadátot és kétértékű ón-kloridot tartalmazott a közlemény végén található leírás szerinti koncentrációban).

Vizsgálati eredmények

Először a reakció körülményeinek befolyását vizsgáltam. Azonos molibdéntartalmú és molibdént nem tartalmazó oldatokat molibdén-reagens eleggyel beszínezve termosztátban 29 C°-on, vagy szobahőmérsékleten 20 C°-on tartottam sötétben, vagy pedig szobamegvilágítás mellett. Különböző időpontokban meghatároztam a molibdéntartalmú oldatok színerősségét a vakoldatokhoz viszonyítva. Az adatokat az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A hőmérséklet, a megvilágítás és a színelőhívás után eltelt idő hatása a színerősségre extinkció értékben megadva

(1) Hőmérséklet C°	(2) Megvilágítás	(3) A színelőhívás után eltelt idő órában						
		0,75	2,50	5,0	8,0	19,25	33,0	48,0
29	a) sötét	0,06	0,16	0,18	0,18	0,16	0,11	—0,14
20	a) sötét	0,03	0,09	0,14	0,19	0,20	0,23	0,03
20	b) világos	0,03	0,09	0,15	0,19	0,19	0,24	0,03
SzD ₀ ⁰ / ₁₀		0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,11

Az 1. táblázat tanúsága szerint 29 C°-on gyorsabban folyik le a reakció, mint 20 C°-on, és korábban el is halványodik a szín. Szobahőmérsékleten a színerősség 8–33 óra között alig változik. A fotometrálist tehát legcélszerűbb ezen időpontok között végezni. Két nap után a szín elhalványodik. A negatív extinkció-értéket az okozza, hogy a vakoldat is ad az időben lassan fokozódó

erősségű sárga színeződést, ami — úgy látszik — később halványodik el, mint a molibdéntartalmú oldatoké. A szobában uralkodó fényviszonyok nem befolyásolták a színerősséget.

A zavaró ionok eltávolítására sok kísérletezés után a molibdén-rodanid szerves oldószeres kioldása, majd a zavaró ionokat tartalmazó vizes fázis leszívása után a molibdénnek oxálsavas vizes fázisba való visszaoldása mutatkozott legmegfelelőbbnek. Ez úgy történt, hogy néhány tized-mikrogram molibdént tartalmazó, 10 ml-t kitevő oldatokat kémcsövekben a GORLACH [3] által leírt arányban nátrium-fluorid, nátrium-nitrát, ammónium-rodanid és sztannoklorid oldatokkal elegyítve összeráztam, majd 2 ml szerves oldószer-elegyet adva hozzájuk, ismét összeráztam. Szerves oldószerként az etiléter nem vált be, csak az izoamilalkohol, melyet fajsúlyának növelése céljából 1 : 1 arányban szén-tetrakloriddal elegyíttem. A molibdénrodanid ebbe a fázisba került át, mely kis térfogata és színének igen halvány volta miatt nem volt alkalmas fotometrálásra. A kémcsövek aljára ülepedett szerves fázis fölött levő, zavaró ionokat tartalmazó vizes oldatot leszívtam, a GORLACH [3] által ajánlott módon még egyszer kiráztam a szerves fázist 5—5 ml híg sztannokloridoldattal, majd ismét leszívtam a vizes fázist. A sztannoklorid oldathoz kénsavat is adtam (1 ml cc H_2SO_4 50 ml oldatban), mert csak így vált el egymástól tisztán a vizes és a szerves oldat. Ezután a kémcsövekbe 6,5 ml 0,1 n oxálsavoldatot adva, és a szerves fázissal jól összerázva, a molibdén teljes mennyisége átment a vizes fázisba. Ebből 5 ml-t átpipettáztam száraz kémcsövekbe, a leírt módon molibdén-reagens eleggyel előhívtam a sárga színt, majd fotometráltam. A rázások időtartamának a meghatározott molibdén mennyiségére gyakorolt hatását a 2. táblázat mutatja.

2. táblázat

A különböző kirázások időtartamának befolyása a meghatározott molibdén mennyiségére (%-ban megadva)

(1) Rázás módja	(2) A rázás időtartama másodpercben					SzD ₅₀ %
	10	15	20	30	60	
a) Első kirázás	85	—	100	107	100	8
b) Sztannokloridos kirázás	—	102	101	102	100	5
c) Oxálsavas visszaoldás	—	102	113	102	100	12

A 2. táblázat tanúsága szerint mindegyik kirázást elegendő 15 másodpercen át folytatni. A kémcsöveket gumidugókkal lehet lezárni. A belőlük esetleg kioldódott színes anyagok ugyanis a szerves fázisba kerülnek, a vizes fázisba azonban nem oldódnak vissza, és így zavart nem okoznak.

Megvizsgáltuk, hogy a leírt módon végezve a meghatározást, megszűnik-e a zavaró ionok kedvezőtlen hatása. GRIGG [4] szerint Ti, V és Cr, GORLACH [3] szerint ezenkívül az Fe is zavarhatja a molibdén-meghatározást bizonyos körülmények között. Ezért titán-szulfátot, ammónium-vanadátot, kromi-kloridot és ferri-kloridot adtam a molibdéntartalmú oldatokhoz, majd elvégeztem a meghatározásokat. Kipróbáltam azt is egyúttal, hogy nem lehetne-e elhagyni egyes oldatok hozzáadását. Az így nyert vizsgálati adatokat a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Nátrium-flourid és nátrium-nitrát befolyása a színerősségre és a zavaró ionok hatásának kiküszöbölésére

(1) Zavaró ionok mennyisége 5 ml oldatban	(2) Az 1. kirázás előtt adott oldatok tartalma			(3) Extinkcióérték		SzD ₅₀ /o
				E	%	
∅	NH ₄ CNS	NaF	NaNO ₃	0,228	100,0	
	NH ₄ CNS	NaF		0,224	100,0	
	NH ₄ CNS			0,237	100,0	
10 mg Fe 0,3 mg Ti 2 mg Cr 2,18 mg V	NH ₄ CNS	NaF	NaNO ₃	0,247	108,3	7,9
	NH ₄ CNS	NaF		0,206	92,0	8,0
	NH ₄ CNS			0,248	104,6	7,6
SzD ₅₀ /o				0,018		

A 3. táblázat tanúsága szerint nemcsak lehetséges, hanem előnyös is a nátrium-fluorid- és a nátrium-nitrát oldat elhagyása. A későbbiek során ezért csak rodanid- és sztanno-kloridoldatot adtunk a molibdéntartalmú oldatokhoz az 1. kirázás előtt. Azt is igazolja a táblázat, hogy a zavarónak vélt Fe, Ti, Cr és V viszonylag nagy koncentrációban sem zavarja a meghatározást.

A vizsgálatok során kiderült, hogy a rézionok viszont csökkentik a színerősséget. Megvizsgáltuk, hogy hány egymás utáni kirázásra van szükség a zavaró hatás kiküszöbölésére. A vizsgálatokhoz azonos molibdéntartalmú oldatokat használtunk Fe és Cu nélkül, vagy pedig 5 ml-enként 10 mg Fe és 20 mikrogramm Cu hozzáadásával. Az Fe-t vas-klorid, a Cu-t pedig réz-szulfát formájában alkalmaztuk. Kirázószerként savas SnCl₂-oldatot, vagy pedig rodanidot és oxalátot is tartalmazó savas oldatot használtunk. A vizsgálati eredményeket a 4. és az 5. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

A zavaró ionok eltávolítására szolgáló kirázások hatása a színerősségre és a zavarás megszűnésére

(1) A kezelések jele	(2) A kirázások sorszáma				(3) Extinkcióérték	
	1.	2.	3.	4.	Fe, Cu nélkül	Fe- Cu-val*
A	SnCl ₂	0	0	0	0,171	61
B	SnCl ₂	SnCl ₂	0	0	0,197	76
C	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₂	0	0,182	98
D	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₂	0,025	96
E	SnCl ₂	rodanid-oxalát	SnCl ₂	0	0,228	94
SzD ₅₀ /o					0,030	18

* A zavaró ionokat nem tartalmazó oldat értékének %-ában

5. táblázat

A zavaró ionok eltávolítására szolgáló kirázások hatása a színerősségre és a zavarás megszűnésére

(1) A kezelé- sek jele	(2) A kirázóoldatok sorszáma					(3) Extinkcióérték	
	1.	2.	3.	4.	5.	Fe, Cu nélkül	Fe-, Cu- val*
A	SnCl ₂	rodanid-oxalát	SnCl ₂	0	0	0,441	97
B	SnCl ₂	rodanid-oxalát	rodanid-oxalát	SnCl ₂	0	0,437	107
C	SnCl ₂	rodanid-oxalát	SnCl ₂	rodanid-oxalát	SnCl ₂	0,467	110
SzD ₅₀ %						0,060	

* A zavaró ionokat nem tartalmazó oldat értékének %-ában.

A 4. táblázat tanúsága szerint legalább háromszori SnCl₂-os kirázás szükséges a rézionok zavaró hatásának kiküszöbölésére. Négyszeri öblítés azonban már magát a molibdén-rodanidot is eltávolítja a szerves fázisból. Ha egyik kirázóoldat rodanidot és oxalátot is tartalmaz a SnCl₂ mellett, akkor az extinkcióérték megnövekszik. Az 5. táblázat adatai szerint elegendő a háromszori kirázás, sőt többszöri kirázás a rézionok pozitív zavarását eredményezi, azaz nagyobb extinkcióértéket idéz elő, mint kellene. Célszerű tehát a vak és a standard oldatokba is kisebb mennyiségű vas- és rézionot adni.

A vizes fázisok tökéletes leszívása körülményes és időt rabló. Ezért megvizsgáltam, hogy elegendő-e azokat csak olyan mértékben leszívatni, hogy a szerves fázis felett még 3—5 mm vastag vizes oldat maradjon. A vizsgálati eredményeket a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat

A vizes fázis részleges leszívásának hatása a meghatározott molibdén mennyiségére

(1) Zavaró ionok 5 ml oldatban	(2) Leszívások módja	(3) Extinkcióértékek	
		E	%
0	a) részleges	0,499	100,0
10 mg Fe és 10 mikrogramm Cu	b) teljes	0,507	101,6
10 mg Fe és 10 mikrogramm Cu	c) részleges	0,496	99,4
SzD ₅₀ %		0,022	4,4

A 6. táblázat adatai azt bizonyítják, hogy elegendő a kirázások után csak részlegesen leszívatni a vizes fázist, ami könnyen megtörténhet vízszugár-szivattyúval, cseppentő üvegcsővel, vagy más leszívó berendezéssel.

Mindezek alapján a következő eljárást ajánlom a talajok GRIGG—GORLACH módszerrel kivont molibdéntartalmának a meghatározására:

Kb 50 ml-es, kupakkal, zárható műanyagedénykébe bemérünk 4–4 g talajt. (Legjobb egyszerre 24 mintát bemérni. A továbbiakban megadott oldatmennyiségek is ilyen mennyiségre vonatkoznak a standardokat is beleértve). Grigg-oldószert pipettázunk hozzájuk 20 ml-es mennyiségben, majd kb 1 órán át rázogatva állni hagyjuk, hogy a karbonátok oldódjanak. Ezután rázógépbé helyezve 2 órán át rázatjuk és az oldószer hozzáadása után kb. 20 órával kémcsövekbe szűrjük. Ezekből az oldatokból, továbbá 4 db 0-ás és 4 db 0,5 gamma/g-os standardból 4–4 ml-t átpipettázunk más kémcsövekbe. Ha az oldatok színe olyan sötét, hogy alig átlátszó, 3, ha át nem látszó a kémcső szélességében, 2, ha csak kis térfogatra szűrődik, 1, ha csak 1–2 ml szűrletet kapunk, akkor 0,6–0,8 ml-t pipettázunk át, és desztillált vízzel kiegészítjük 5–5 ml-re. Nullás standardként magát a Grigg-oldószert használjuk.

Az oldatokhoz 5–5 ml oxidáló elegyet pipettázunk, és megvárjuk, míg a habzás megszűnik, majd 1 literes fazékba vízfürdőbe tesszük 10 percen át enyhén forralva. Ezután n oxálsavat adunk hozzájuk óvatosan üvegpálcával kevergetve, míg az oldatok a mangánoxidok oldódása révén kitisztulnak (kb. 1–2 ml elegendő). Egy-két cseppnél több oxálsavfelesleg lehetőleg ne maradjon az oldatokban, mert — bár a meghatározás eredményét nem befolyásolja — csapadékot eredményez, mely a szerves fázishoz tapad. A kémcsöveket ezután lehűtjük, majd 1–1 csepp FeCu-oldatot adunk hozzájuk.

A meghatározás céljából az oldatokhoz adagolóval 2–2 ml redukáló elegyet adunk, gumidugóval lezárva felrúzzuk, majd elszíntelenedésig állni hagyjuk. Ezután ugyancsak adagolóval 2–2 ml 1 : 1 arányú izoamilalkohol-széntetraklorid elegyet adunk hozzájuk, és gumidugóval lezárva 15 mp-en át erősen rázzuk. A leülepedett szerves fázis feletti vizes fázis nagyrészt leszívátjuk, és adagolóval 5–5 ml 1. sz. öblítőfolyadékot öntve hozzájuk ismét alaposan rázzuk 10–10 mp-en át. Ezt a vizes fázist is leszívátjuk, és 5–5 ml 2. sz. öblítőfolyadékot adva hozzájuk alaposan felrúzzuk 10–10 mp-en át. A vizes fázist leszívátva ezután ismét 5–5 ml 1. sz. öblítőt adva a kémcsövekbe 10–10 mp-en át erősen rázatjuk. A vizes fázist leszívátjuk, de ezúttal cseppentővel, tökéletesen. Most a szerves fázisok fölé 6,5 ml 0,2 n oxálsavat pipettázunk, és gumidugóval lezárva 15 mp-en át erősen rázzuk. A molibdén ekkor átmegy a vizes fázisba.

Száraz kémcsövekbe 2–2 ml molibdén-reagens elegyet pipettázunk igen pontosan. Ezután hozzájuk pipettázunk 5–5 ml-t az oxálsavas vizes fázisból, mely a molibdént tartalmazza, és azonnal óvatosan felrúzzuk az oldatokat. A színes oldatok már 5–6 óra múlva, de legkésőbb 30–40 órán belül fotometrálnak 430 nm hullámhosszon. Összehasonlító oldatot 2 ml molibdén-reagens elegyből és 5 ml 0,1 n oxálsavoldatból készítünk. Mivel a standardgörbe egyenes lefutású, elég nullás és 0,5 gamma/g-os standard.

Munka közben minden műveletet sorban elvégezzük minden oldattal, mielőtt a következő műveletbe kezdenénk. Így a sorozat végére érve a rázásokkal, az első kémcsövekben már tisztán szétválnak a fázisok. A színes oldatokban esetleg kiváló kristályok nem zavarják a fotometrállást.

A kémcsöveket minden vizsgálat előtt feltétlenül ki kell öblíteni króm-kénsavoldattal, mert a molibdén hajlamos a kémcsövek falán való megtapadásra és felhalmozódásra.

Oldatok

Kétszeres Grigg-oldat. 398,4 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ és 201,7 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 8 l vízben oldva. Az oldódás 1–2 napon át tart.

Grigg-oldat. 250 ml kétszeres Grigg-oldat és 250 ml desztillált víz elegye.

0,5 gamma Mo/g-os standardoldat. 50 gamma Mo-hez (a standard törzsoldatból vesszük) 250 ml kétszeres Grigg-oldatot adunk, és 500 ml-re feltöltjük desztillált vízzel.

Standard törzsoldat. 0,2522 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{l}$. Az oldat 100 gamma Mo-t tartalmaz ml-enként.

Oxidáló elegy. 30 ml 50%-os kénsav n KMnO_4 -oldattal kb. 170 ml-re feltöltve.

FeCu-oldat. 200 g FeCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ -t és 0,4 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -t 1 l desztillált vízben oldunk, majd adunk hozzá 20 ml koncentrált sósavat.

Redukáló elegy. Egy térfogat 20%-os SnCl_2 -oldat és 2 térfogat 8,5%-os rodanid-oldat elegye.

1. sz. öblítő. 20 ml 50%-os kénsav, 350 ml víz és 15 ml 20%-os SnCl_2 -oldat elegye.

2. sz. öblítő. 70 ml öblítő alapoldat, 60 ml desztillált víz és 40 ml redukáló elegy összeöntve és felrázva.

Öblítő alapoldat. 1100 ml kétszeres Grigg-oldat, 400 ml 50%-os kénsav és 500 ml koncentrált sósav elegye.

20%-os SnCl_2 -oldat. 238 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 200 ml 6 : 4 arányú sósav-víz elegyben oldva, majd 1 l-re feltöltve. Frissen készítendő, vagy légmentesen tárolandó.

7. táblázat

Különböző módszerekkel és különböző laboratóriumokban meghatározott molibdéntartalmak

(1) A talajok sorszáma	(2) Az ajánlott módszerrel meghatározva	(3) Az általánosan használt módszerrel				(4) Átlagérték	
		1.	2.	3.	4.		
		számú laboratóriumokban meghatározva					
1.	0,14	0,18	—	0,22	0,18	0,18	
2.	0,27	0,35	—	0,38	0,30	0,33	
3.	0,14	0,21	0,13	0,23	0,21	0,18	
4.	0,06	0,06	0,06	0,08	0,05	0,06	
5.	0,17	0,26	0,06	0,27	0,12	0,18 *	
6.	0,08	0,13	0,08	0,14	0,05	0,10	
7.	0,34	0,33	—	0,34	0,21	0,31	
8.	0,12	0,09	0,11	0,10	0,05	0,09	
9.	0,42	0,51	0,04	0,42	0,78	0,43	
10.	0,14	0,20	—	0,25	0,12	0,18	
11.	0,09	0,09	0,12	0,11	0,05	0,09	
12.	0,11	0,09	0,09	0,14	0,58	0,20	
13.	0,08	0,09	—	0,10	0,48	0,19	
14.	0,13	0,15	—	0,17	0,30	0,19	
15.	0,11	0,19	—	0,21	0,25	0,19	
16.	0,10	0,20	—	0,22	0,12	0,16	
17.	0,21	0,14	0,15	0,14	0,12	0,15	
18.	0,20	0,25	0,23	0,31	0,21	0,24	
19.	0,13	0,12	0,13	0,28	0,12	0,16	
20.	0,20	0,24	—	0,23	0,09	0,19	
a) Átlag	mg/kg	0,162	0,194	—	0,217	0,220	0,190
	‰	85	102	64	114	116	100
b) Átlagos eltérés az egyes talajok átlagértékétől		0,041	0,034	0,071	0,046	0,092	∅

8,5%-os rodanidoldat. 85 g NH_4CNS 1 liter desztillált vízben oldva.

10%-os $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -oldat. 100 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 600 ml koncentrált sósavban oldva és 1 l-re feltöltve desztillált vízzel. Frissen készítendő, vagy légmentesen tárolandó.

Molibdén-reagens elegy. 30 ml 10%-os $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -oldathoz 38 ml molibdénreagens-törzsoldatot és 3 ml ammónium-metavanadát oldatot adva összerázzuk.

Molibdén-reagens törzsoldat. 200 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ és 35 g NH_4CNS 1 liter desztillált vízben oldva.

Ammónium-metavanadát oldat. 1 g $(\text{NH}_4)\text{VO}_3$ forrón oldva 100 ml desztillált vízben.

A leírt módszerrel meghatároztam 20 Romániából származó talajminta molibdéntartalmát, és összehasonlítottam négy külföldi laboratórium megfelelő adataival.

A 7. táblázat adatai szerint az új eljárás pontosság tekintetében felveszi a versenyt az eddig használt eljárással, bár az átlagoslánál valamivel kisebb értékeket adott.

Hasonló összehasonlító vizsgálatokat végeztem északdunántúli feltalajokkal. Az eredményeket a 8. táblázat tartalmazza.

8. táblázat

Néhány hazai feltalajminta könnyen oldható molibdéntartalma

(1) A talajminta		(2) Kötöttségi szám	pH (H_2O)	(3) Szerves- anyag %	CaCO_3 %	(4) Molibdéntartalom mg/kg		
						eredeti	új	
jele	típusa					módszerrel meghatározva		
A_6	Réti agyag	66	7,2	5,22	0	0,03	0,03	
T_3	Humuszos öntés (Duna)	37	7,6	2,03	26,1	0,06	0,11	
A_1	Réti agyag	54	7,4	4,57	0	0,05	0,04	
D_3	Humuszos öntés (Rába)	43	6,2	1,50	0	0,15	0,15	
D_4	Réti agyag	56	7,2	4,30	0	0,09	0,11	
D_7	Csernozjom	42	7,6	3,29	1,3	0,12	0,07	
D_8	Réti agyag	53	7,6	5,61	5,5	0,09	0,13	
a) Átlagérték		mg Mo/kg					0,084	0,091
		%					100	109

A 8. táblázat utolsó oszlopaiban található értékek azt mutatják, hogy ez esetben az új eljárással kaptam valamivel nagyobb értékeket. Az oxalátos talajkivonatokat ugyanis igen nehéz bepárlás után tökéletesen elégetni, a megmaradó kevés szervesanyag sárga színe viszont a meghatározott értéket növeli. Saját vizsgálataimnál a száraz égetés maradékát még nedvesen is tovább oxidáltam kálium-permanganáttal, azért itt a szervesanyag nem zavart.

Összefoglalás

Igen kis mennyiségű (0,01 gamma/5 ml) molibdén kimutatható vizes közegben kobalt-, vanadát- és nitrátionok jelenlétében rodaniddal és sztannokloriddal. A képződött sárga szín a kobaltionok rózsaszín színe mellett 430 nm hullámhosszon fotometrállható.

Vizsgálataink szerint a zavaró ionok hatása kiküszöbölhető, ha a molibdénrodanidot izoamilalkohol-széntetraklorid szerves fázisba visszük át, háromszor kimossuk, majd oxálsavval visszaoldjuk az így megtisztított molibdént a vizes fázisba.

Az új módszer pontossága eléri a régiét, de sokkal gyorsabb, kevesebb a vegyszerigénye, és alig érződik az izoamilalkohol kellemetlen szaga.

Irodalom

- [1] BABKO, A. K. & PILIPENKO, A. T.: Kolorimetriás Analízis. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1953.
 - [2] BOGNÁR, J.: Meghatározási módszer magas hőmérsékleten lefolyó katalikus reakciók analitikai értékesítésére. A molibdén meghatározása a metilénkék-hidrazin-, illetve a kakotelin-hidrazin-rendszerrel. Magy. Kém. Folyóirat. **69**. 320–323. 1963.
 - [3] GORLACH, E.: O pewnym uproszezeniu metody Grigga oznaczania przyswajalnego molibdenu w glebie. Roczn. Glebozn. **14**. (1) 15–26. 1964.
 - [4] GRIGG, J. L.: A rapid method for the determination of molybdenum in soils. The Analyst. **78**. 470–473. 1953.
 - [5] GYÓRI, D.: A Mn, Zn, Cu, Mo, Co mikroelemek eloszlása és vegyületformái néhány talajtípusban. MTA. Agrártud. Oszt. Közl. **21**. 53–71. 1962.
 - [6] KERESZTÉNY, B.: Érzékeny molibdénmeghatározási módszer. II. Dunántúli Anal. Konf. Előad. Pécs. 1966. 17–18.
 - [7] KERESZTÉNY, B. & MÁRTON, L.: Sorozatvizsgálatokra alkalmas módszer a talaj könnyen oldható molibdéntartalmának meghatározására. Agrokémia és Talajtan. **8**. 265–272. 1959.
 - [8] PURVIS, E. R. & PETERSON, N. K.: Methods of soil and plant analyses for molybdenum. Soil Sci. **81**. 223–228. 1956.
 - [9] SCHARER, K. & EBERHARDT, W.: Zur quantitativen Bestimmung von kleinsten Mengen Molybdän in der agrikulturehemischen Analyse. Z. Pflernähr. Düng. **73**. 115–127. 1956.
 - [10] STRAUB, GY.: Új fotometrikus molibdénmeghatározás. Magy. Kém. Folyóirat. **59**. 100–103. 1953.
 - [11] TÖLGYESI, GY., KOZMA, A. & KISS, I. L.: Megfigyelések a lucerna mangán- és molibdénfelvételével kapcsolatban. Növénytermelés. **16**. 387–390. 1967.
- Érkezett: 1968. április 6.

Simple and Rapid Method for the Determination of the Molybdenum Content of Oxalate Containing Soil Extracts

B. KERESZTÉNY

College for Agricultural Sciences, Department of Chemistry and Soil Science Mosonmagyaróvár (Hungary)

Summary

According to our observations, apart from the pink colour of the cobalt ions, a yellow colour also presents itself when molybdenum is determined in the form of rhodanide and highly concentrated cobalt nitrate as well as a smaller quantity of ammonium vanadate are added to the solution. The colour produced in this way can be measured by photometry at 430 nm and has an intensity allowing very small quantities of molybdenum to be determined in aqueous solutions. The determination is, however, disturbed by various ions, especially by iron and copper ions. An experiment was conducted to eliminate the effect of these ions. In the course of the experiment it was proved that the effect of the disturbing ions can be eliminated if the molybdenum rhodanide produced by the usual procedure is shaken in test tubes with the 1 : 1 mixture of isoamyl alcohol and ear-

bon tetrachloride, the aqueous phase is replaced after pipetting with stannous chloride-containing solutions in three subsequent cases, 0,02 N oxalic acid is added to the organic phase located at the bottom of the test tubes and the molybdenum is transferred again into the aqueous phase by shaking. Then the aqueous phase is pipetted and the molybdenum is detected with the aid of a reagent containing cobalt nitrate, ammonium vanadate, rhodanide and stannous chloride. The colour develops in a few hours and remains constant for a day. This also makes possible the oxidation of the organic matter of the soil extract with potassium permanganate resulting in a considerable saving of time. A standard series has to be prepared on every occasion.

The advantage of the method is that it can be carried out very rapidly and the organic phase is located below the aqueous phase so that its odour is hardly perceivable.

Table 1. Effect of temperature, illumination and time elapsed since colour development on colour intensity, given in extinction value. (1) Temperature. (2) Illumination. (3) Time elapsed since colour developing, in hours. *a)* Dark. *b)* Light.

Table 2. Influence of the various shaking times on the molybdenum quantity determined (%). (1) Mode of shaking. *a)* First shaking, *b)* Shaking with stannous chloride, *c)* Dissolution with oxalic acid. (2) Shaking time in seconds.

Table 3. Influence of sodium fluoride and sodium nitrate on colour intensity and on the elimination of disturbing ions. (1) Quantity of disturbing ions in 5 ml of the solution. (2) Quantity in the solutions given prior to the first shaking. (3) Extinction value.

Tables 4. and 5. Effect of the shakings serving to remove the disturbing ions on the colour intensity and the ceasing of the disturbance. (1) Mark of treatments. (2) Serial number of shakings. (3) Extinction value without Fe—Cu and with Fe—Cu, as percentage of the value of the solution not containing disturbing ions.

Table 6. Effect of the partial pipetting of the aqueous phase on the determined molybdenum quantity. (1) Disturbing ions in 5 ml of the solution. (2) Way of pipetting. (3) Extinction values.

Table 7. Molybdenum contents determined with various methods and in various laboratories. (1) Serial number of soils. (2) Determined with the suggested method. (3) Determined with the generally used method in laboratories ser. No. 1, 2, 3, 4. (4) Average value. *a)* Average, *b)* Average deviation from the average value of the various soils.

Table 8. Readily soluble molybdenum content of some Hungarian surface soil samples. (1) Mark and type of soil sample. (2) Number of shakings. (3) Organic matter. (4) Molybdenum content, mg/kg, determined with the original and the new method, resp. *a)* Average value.

Méthode simple et rapide pour le dosage du molybdène dans les extraits à l'oxalate des sols

B. KERESZTÉNY

Haute Ecole Agronomique, Chaire de Chimie-Pédologie, Mosonmagyaróvár (Hongrie)

Résumé

Selon nos observations lors du dosage du molybdène sous forme de sulfocyanate en ajoutant à la solution du nitrate de cobalt très concentré et du vanadate d'ammonium en quantité moindre, il se forme aussi, à côté de la couleur rose des ions cobaltiques, une couleur jaune que l'on peut photométrer à 430 nm. La couleur ainsi développée est tellement intensive qu'elle rend possible le dosage de très petites quantités de molybdène dans une solution aqueuse. Mais le dosage est perturbé par divers ions, surtout par les ions de fer et de cuivre. Nous avons exécuté des essais pour les éliminer. Au cours de ces essais nous avons établi que l'on peut éliminer l'effet perturbateur de ces ions, si l'on agite dans des tubes d'essai le sulfocyanate de molybdène obtenu par le procédé usuel, avec un mélange 1 : 1 d'alcool isoamylique et tetrachlorure de carbone, puis après aspiration de la phase aqueuse on la remplace 3 fois successivement par des solutions de chlorure stanneux, et en suite l'on remplace le molybdène de nouveau dans la phase aqueuse par agitation avec de l'acide oxalique 0,02 n placé au dessus de la phase organique occupant le fond des tubes d'essai. Puis, en éliminant par pipettage la phase aqueuse l'on décèle la présence du molybdène par un réactif contenant du nitrate de cobalt, du vanadate d'am-

monium, du sulfocanate et du chlorure stanneux. La couleur se développe en quelques heures et reste constante pendant un jour. Ce procédé rend aussi possible l'oxydation par du permanganate de potassium de la matière organique de l'extrait aqueux, ce qui signifie une économie considérable de temps. A chaque occasion il faut préparer une nouvelle série standard.

L'avantage de cette méthode est qu'elle est rapide et la phase organique reste sous l'eau durant le travail, ainsi l'on sent à peine son odeur.

Tableau 1. Effet de la température, de l'illumination et du temps écoulé après le développement sur l'intensité de la couleur exprimé en valeurs de l'extinction. (1) Température. (2) Illumination. (3) Temps écoulé après le développement, heures. (4) Obscure. (5) Claire.

Tableau 2. Effet de la durée des divers modes d'agitation sur la quantité de molybdène obtenue (en %). (1) Mode de l'agitation: a) première agitation, b) agitation avec du chlorure stanneux, c) avec redissolution par de l'acide oxalique. (2) Durée de l'agitation en secondes.

Tableau 3. Effet du fluorure de sodium et du nitrate de sodium sur l'intensité de la couleur et l'élimination des effets perturbants. (1) Ions perturbants dans 5 ml de solution. (2) Teneur des solutions avant la première agitation. (3) Valeur de l'extinction.

Tableaux 4 et 5. Effet des agitations servant à éliminer les ions perturbants sur l'intensité de la couleur et la cessation de la perturbation. (1) Signe du traitement. (2) Numéro d'ordre des agitations. (3) Valeur de l'extinction sans et avec Fe-Cu en % de la valeur des solutions ne contenant pas d'ions perturbants.

Tableau 6. Effet de l'aspiration partielle de la phase aqueuse sur la quantité de molybdène obtenue. (1) Ions perturbants dans 5 ml de solution. (2) Mode de l'aspiration. (3) Valeur de l'extinction.

Tableau 7. Teneurs en molybdène obtenues par diverses méthodes et dans divers laboratoires. (1) No de l'échantillon du sol. (2) Obtenue par la méthode préconisée. (3) Obtenue avec la méthode généralement employée dans les laboratoires 1, 2, 3 et 4. (4) Valeurs moyennes. a) Moyenne, b) Différence moyenne de la valeur moyenne des divers sols.

Tableau 8. Teneur en molybdène facilement soluble de quelques échantillons de surface de sols hongrois. (1) Échantillon du sol, signe et type. (2) Chiffre de consistance. (3) Matière organique. (4) Teneur en molybdène mg/kg obtenue par la méthode originale et par la méthode nouvelle. a) Valeur moyenne.

Простой и быстрый метод определения содержания молибдена в оксалатной вытяжке из почвы

Б. КЕРЕСТЕНЬ

Кафедра Химии-Почвоведения Высшей Аграрной Школы в Мошонмадьаровар (Венгрия)

Резюме

По нашим наблюдениям при определении молибдена в форме роданида, добавляя к раствору нитрат кобальта в большой концентрации и небольшое количество ванадата аммония, наряду с розовой окраской от ионов кобальта появляется желтая окраска, которая фотометрируется при 430 мм. Появляющаяся окраска до такой степени интенсивная, что дает возможность определять даже весьма незначительные количества молибдена в водном растворе. Определению мешают различные ионы, особенно железо и медь. Наши опыты проводились с целью устранения этого влияния. В ходе определений подтвердилось, что мешающее влияние ионов можно устранить, если полученный обычными методами молибден-роданид встряхивая перемешиваем в пробирке со смесью изоамилового спирта и тетрахлоридуглерода в соотношении 1:1, после удаления водной фазы три раза подряд меняем раствор, содержащий хлористое олово, затем добавляем 0,02 н. щавелевую кислоту поверх органической фазы, находящейся на дне пробирки и встряхиванием переводим молибден снова в водную фазу. После пипетирования водной фазы реагентами, содержащими нитрат кобальта, ванадат аммония, роданид и хлористое олово показываем присутствие молибдена. Цвет за несколько часов становится интенсивным и остается постоянным в течение дня. Таким образом открывается возможность для окисления перманганатом калия органического вещества почвенной вытяжки, что ведет к значительной экономии времени. Во всех случаях необходимо готовить серию стандартных растворов.

Преимущество этого метода состоит в том, что он очень быстрый и органическая фаза во время работы находится под водной фазой, поэтому запаха почти не чувствуется.

Табл. 1. Влияние температуры, освещения и времени после появления окраски на интенсивность окраски, выраженную в величине экстинкции. (1) Температура. (2) Освещение. (3) Время в часах, прошедшее с момента появления окраски. а) В темноте. б) При освещении.

Табл. 2. Влияние времени встряхивания на количество определяемого молибдена (%). (1) Способ встряхивания. а) Первое встряхивание. б) Встряхивание с хлористым оловом. с) Обратное растворение щавелевой кислотой. (2) Время встряхивания в секундах.

Табл. 3. Влияние фторида и нитрата натрия на интенсивность окраски и на устранение мешающего влияния ионов. (1) Количество мешающих ионов в 5 мл раствора. (2) Содержание растворов перед первым встряхиванием. (3) Величина экстинкций.

Табл. 4. и 5. Влияние встряхиваний, служащих для удаления мешающих ионов на интенсивность окраски и уничтожение помех. (1) Обозначение обработки. (2) Количество встряхиваний. (3) Величина экстинкции. Без ионов железа и меди и с ионами железа и меди в % от величины, полученной для раствора не содержащего мешающих ионов.

Табл. 6. Влияние частичного удаления жидкой фазы на количество определяемого молибдена. (1) Мешающие ионы в 5 мл раствора. (2) Способы удаления жидкой фазы. (3) Величина экстинкции.

Табл. 7. Содержание молибдена, определенное различными методами в различных лабораториях. (1) Порядковый номер почвы. (2) Определено предложенным методом. (3) Определено общепринятым методом в лабораториях 1, 2, 3, 4. (4) Средняя величина. а) Среднее. б) Среднее отклонение от средних величин для отдельных почв.

Табл. 8. Содержание молибдена в верхних горизонтах некоторых отечественных почв. (1) Почвенный образец, обозначение и тип. (2) Связность по Арань. (3) Органическое вещество. (4) Содержание молибдена в мг/кг, определенное общепринятым и предложенным методами. а) средняя величина.