

Спектрофотометрическое определение молибдена

В. М. Тараян и А. Н. Погосян

Для спектрофотометрического определения молибдена использован максимум светопоглощения его хлоридного комплекса при 305 м.мк. Определение осуществляется в 5 N по HCl растворах. Подчинение закону Бугера—Ламберта—Бера наблюдается в интервале концентраций $8 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ М. Вольфрам, никель, кобальт, хром, марганец, ванадий и медь не мешают. Железо мешает. Метод рекомендуется для определения молибдена в присутствии вольфрама.

Спектрофотометрическими измерениями в ультрафиолетовой и видимой области спектра установлено, что пентавалентный молибден в солянокислых растворах образует три различных хлоридных комплекса. Определен состав этих комплексов и рассчитаны приближенные значения констант равновесия соответствующих реакций [1]. Исследовано также спектрофотометрическое поведение других оксигалогенидов молибдена и вольфрама [2].

Данная статья имеет целью выяснить применимость реакций образования одного из хлоридных комплексов молибдена (V) для спектрофотометрического определения молибдена в ультрафиолетовой области спектра.

Экспериментальная часть

Растворы пентавалентного молибдена получались восстановлением 0,01 М растворов молибдата аммония в 1,5 N HCl добавлением избытка 0,025 М раствора солянокислого гидразина [3]. Процесс количественного восстановления Mo (VI) в Mo (V) завершается в течении 10 минут, в особенности, если раствор, содержащий молибдат, добавлять к нагретому до кипения раствору солянокислого гидразина. Все измерения выполнялись на спектрофотометре СФ-4а. Для определения оптимальной (при фотометрическом определении молибдена) кислотности были исследованы спектры поглощения хлоридного комплекса молибдена (V) в ультрафиолетовой области спектра, в зависимости от концентрации соляной кислоты (рис. 1).

Приведенные результаты показывают, что максимум оптической плотности на кривых светопоглощения наблюдается при длине волны в 305 м.мк*. Одновременно, оптическая плотность исследуемых ра-

* Максимум при 240 м.мк ввиду его малой избирательности, по-видимому, не представляет практического интереса.

створов в заметной мере возрастает с повышением концентрации соляной кислоты, что вполне согласуется с литературными данными [1]. В качестве наиболее подходящей была избрана 5—6 н по HCl концентрация исследуемого раствора молибдена (V), поскольку дальнейшее повышение концентрации кислоты практического значения не имело. В указанных условиях состав образующегося хлоридного комплекса молибдена (V), по данным Бабко и Гетьман, отвечает формуле MoOCl_4^- или MoOCl_5^{2-} [1].

В связи с основной целью данного исследования была проверена подчиняемость испытуемых растворов, содержащих вышеуказанный хлоридный комплекс молибдена (V), закону Бугера—Ламберта—Бера (рис. 2). Соответствующими опытами было показано, что исследуемый комплекс молибдена подчиняется основному закону фотометрии в пределах концентрации $8 \cdot 10^{-6}$ М — $2 \cdot 10^{-4}$ М.

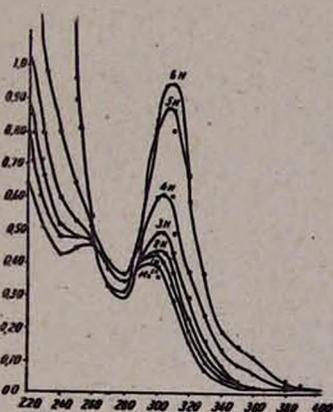


Рис. 1. Кривые светопоглощения хлоридного комплекса Mo^V в 1—6 н HCl. $[\text{Mo}^V] = 2 \cdot 10^{-4}$ М.

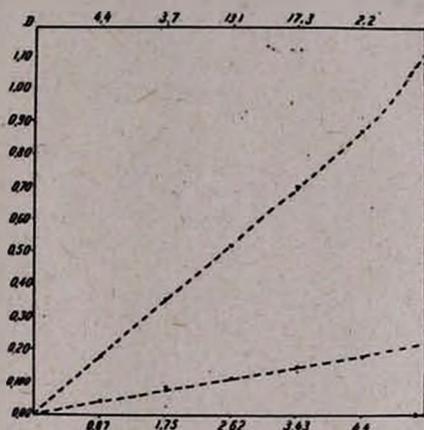


Рис. 2. Подчиняемость растворов хлоридного комплекса Mo^V закону Ламберта—Бугера—Бера (в среде 5 н HCl, в отсутствии и присутствии вольфрама (VI):

$$[\text{Mo}^V] = 0,87-22 \text{ мкг/мл.}$$

$$[\text{W}^{VI}] = 200 \text{ мкг/мл.}$$

Таким образом, указанное комплексное соединение молибдена (V) может быть применено для спектрофотометрического определения молибдена. Среднее значение молярного коэффициента светопоглощения хлоридного комплекса молибдена (V) в 5 н по HCl растворах, при длине волны 305 мкм (рассчитанное по калибровочной кривой) равно 4300.

Несомненный интерес представлял вопрос: как будут влиять на указанное спектрофотометрическое определение молибдена обычно сопровождающие его ионы вольфрама, никеля, хрома, марганца, ванадия, меди, титана, железа, кобальта. Поэтому были сняты

кривые светопоглощения растворов, содержащих эти элементы в области спектра, представляющей интерес для спектрофотометрического определения молибдена, т. е. в ультрафиолете (220—440 мкм).

Результаты, приведенные на рисунке 3, свидетельствуют о том, что из перечисленных элементов фотометрическому определению молибдена, в виде его хлоридного комплекса, будет мешать, главным

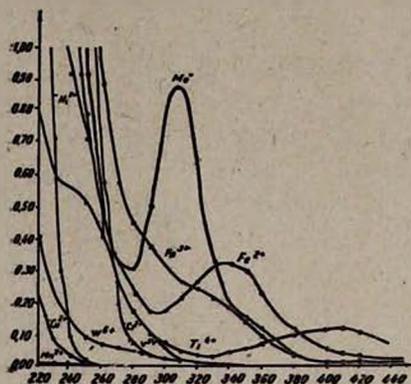
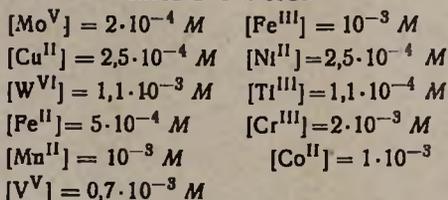


Рис. 3. Кривые светопоглощения хлоридного комплекса Mo^{V} и одновременно присутствующих других элементов в 5 н HCl .



образом, железо. С другой стороны, несомненный интерес представляет то обстоятельство, что вольфрам в описанных условиях не мешает фотометрическому определению молибдена, хотя и значительно превосходит молибден по своей концентрации*. Это может быть положено в основу спектрофотометрического определения молибдена в присутствии вольфрама.

Ереванский государственный университет,
кафедра аналитической химии

Поступило 16 VI 1965

* Дальнейшее повышение концентрации вольфрама (выше 10^{-3} M) приводит к образованию осадка вольфрамовой кислоты, что повышает оптическую плотность испытуемого раствора.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՍՊԵԿՏՐՈՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Վ. Մ. Թառայան և Ա. Ն. Պողոսյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցուլց է տրված մոլիբդենի սպեկտրաֆոտոմետրիկ որոշման հնարավորությունը սպեկտրի ուլտրամանուշակագուլն մարզում: Այդ նպատակով Mo^{VI} -ը վերականգնվում է աղաթթվի միջավայրում, աղաթթվային հիդրազինով: Առաջացած մոլիբդենի քլորիդային կոմպլեքսի առավելագույն լուսակլանումը դիտվում է ալիքի 305 մմ կերպարության ժամանակ: Կոմպլեքսի մարման մոլային գործակիցը 4300 է: Մոլիբդենի քլորիդային կոմպլեքսների լուծույթները ենթարկվում են Բերի օրենքին $8 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$ M կոնցենտրացիայի սահմաններում: Որոշումն իրագործելի է վոլֆրամի, պղնձի, նիկելի, կոբալտի, քրոմի, մանգանի, վանադիումի ներկալուծվածք: Երկաթը խանգարում է:

Մեթոդը կարելի է կիրառել վոլֆրամի ներկալուծվածք մոլիբդենի որոշման նպատակով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. К. Бабко, Т. Е. Гетьман, ЖНХ, 4, 585 (1959).
2. E. A. Allen, B. J. Brisdon, D. A. Fowles, R. G. Williams, D. A. Edwards, J. Chem. Soc., 1963, 4649.
3. А. И. Бусев, Чжан Фан, ЖАХ, 14, 445 (1959).