

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.257.5+543.211/215+546.77

БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

В. М. ТАРАЯН, Г. С. АЧАРЯН и Г. Н. ШАПОШНИКОВА

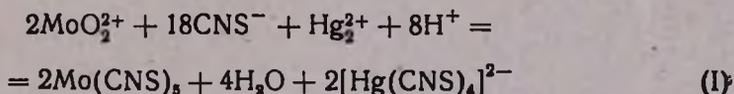
Ереванский государственный университет

Поступило 13 VI 1973

Разработан метод биамперометрического титрования молибдена (VI) ртутьперхлоратом. Биамперометрическое титрование проводится в 1—2 н H_2SO_4 с напряжением на электродах, равным 0,4 в. Пропорциональность диффузионного тока концентрация наблюдается при титровании $2 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-6} М растворов молибдена (VI).

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 2.

Амперометрическое определение молибдена можно проводить, используя реакции осаждения и восстановления. К числу реактивов—осадителей относятся соли свинца, таллия, ферроцианид калия, тиооксин и др. В качестве восстановителей применяются амальгама цинка, а также растворы хрома (II) и ванадия (III) [1], с практической стороны не представляющие интереса из-за легкой окисляемости, вследствие чего титрование следует проводить в атмосфере CO_2 , а титр рабочих растворов требует частой проверки. Между тем, ртуть-ион также является восстановителем для ряда систем, обладает постоянным титром и очень удобен в работе. Известно [2], что молибден (VI) в присутствии роданид-иона, изменяющего потенциал системы Hg^{2+}/Hg_2^{2+} , количественно реагирует с ртуть-ионом согласно уравнению



Предложен потенциометрический метод определения молибдена [2] ртуть-ионом, который, однако, дает возможность определять довольно высокие количества молибдена. Для определения микроколичеств молибдена была испробована возможность амперометрического и биамперометрического титрования молибдена ртуть-ионом.

Экспериментальная часть

Раствор ртутьперхлората готовили растворением окиси ртути в перхлорной кислоте. Титр устанавливали по йодату калия. Раствор мо-

либдена (VI) готовили из молибдата аммония с последующим потенциометрическим титрованием. Вольт-амперные кривые реагирующих компонентов снимали на полярографе LP-55A с использованием платинового вращающегося микроэлектрода. Электрод сравнения ртуть-йодидный.

Биамперометрическое титрование молибдена (VI) перхлоратом ртути проводили на собранной схеме с двумя платиновыми электродами, площадь каждого из них равнялась 1 см^2 . Для протекания химической реакции между молибденом (VI) и меркуроперхлоратом оптимальными являются $1-2 \text{ н}$ серная кислота и 2% KСNS. Для амперометрического титрования необходимо прежде всего снять вольтамперные кривые реагирующих компонентов и выбрать соответствующий потенциал. С этой целью были сняты вольтамперные кривые фона— 1 н H_2SO_4 , молибдена (VI), меркуро-иона и роданида.

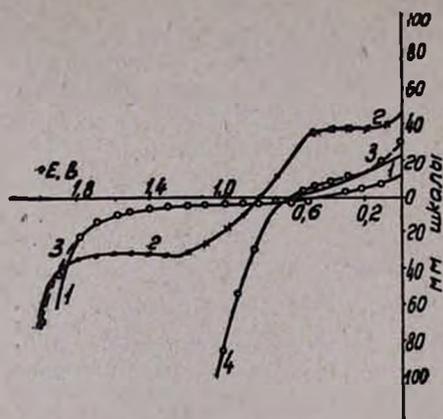


Рис. 1. Вольтамперные кривые: 1— 1 н H_2SO_4 ; 2— 1 н H_2SO_4 и $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$; 3— 1 н H_2SO_4 и $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ $\text{Mo}(\text{VI})$; 4— 1 н H_2SO_4 , $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ и 2% KСNS.

Как видно из рис. 1 (кр. 3), молибден (VI) на платиновом электроде на фоне 1 н H_2SO_4 электродной реакции не дает; следовательно, титрование по току молибдена невозможно. Меркуро-ион способен как окисляться, так и восстанавливаться на платиновом электроде (рис. 1, кр. 2). Однако в присутствии роданида, необходимого для протекания химической реакции, волна восстановления меркуро-иона снижается в результате образования роданидного комплекса, а волна окисления меркуро-иона покрывается волной окисления роданида (рис. 1, кр. 4). Следовательно, амперометрическое титрование по току реагента также неосуществимо. Исходя из более широких возможностей биоамперометрии, титрование молибдена (VI) меркуроперхлоратом было осуществлено с двумя индикаторными электродами при различных значениях напряжения, наложенного на электроды в интервале $0,1-1,0 \text{ в}$. Титрование возможно при $0,3-0,6 \text{ в}$. Кривая титрования молибдена меркуро-ионом, полученная при $0,4 \text{ в}$, представлена на рис. 2.

Как видно из рисунка, сила тока в начале титрования незначительна и приближается к нулю. Это легко объяснить, если учесть, что до точки эквивалентности в растворе нет ионов, обеспечивающих одновременно катодный и анодный процессы при данном потенциале. После эк-

вивалентной точки, точно соответствующей реакции I, сила тока в цепи возрастает, т. к. в процессе химической реакции в растворе накапливаются ртути-ионы, которые с избыточным количеством ртути-иона образуют обратимую пару Hg^{2+}/Hg^0 . В результате этого обеспечиваются анодный и катодный процессы, что вызывает увеличение силы тока. Возможно титрование $2 \cdot 10^{-3} - 10^{-6}$ М растворов молибдена. Изучено влияние некоторых ионов, сопутствующих молибдену. Не мешают рений, вольфрам, марганец, титан, никель, цирконий. Мешают медь и железо, участвующие в химической реакции с ртути-ионом, а хром и ванадий дают электродную реакцию.

Полученные данные обработаны методом математической статистики и представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения молибдена(VI) и их математическая обработка ($n=5$, $\alpha=0,95$)

Mo(VI), мг		$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\bar{X} = \frac{t_{\alpha} S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $W = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$
взято	найдено			
4,200	4,3313	$1,034 \cdot 10^{-1}$	$4,2000 \pm 1,28 \cdot 10^{-1}$	2,3
3,6750	3,6578	$1,114 \cdot 10^{-2}$	$3,6750 \pm 1,33 \cdot 10^{-2}$	0,3
2,6250	2,6136	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$2,6250 \pm 2,03 \cdot 10^{-2}$	0,62
1,5750	1,5575	$3,08 \cdot 10^{-2}$	$1,5750 \pm 3,8 \cdot 10^{-2}$	1,9
1,0500	1,0414	$9,57 \cdot 10^{-3}$	$1,0500 \pm 1,19 \cdot 10^{-2}$	0,91
0,6300	0,6224	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$0,6300 \pm 1,66 \cdot 10^{-2}$	2,15
0,4200	0,4236	$6,36 \cdot 10^{-3}$	$0,4200 \pm 7,8 \cdot 10^{-3}$	1,5
0,2100	0,21400	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$0,2100 \pm 1,51 \cdot 10^{-3}$	0,74
0,0525	0,05258	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,05258 \pm 1,24 \cdot 10^{-4}$	0,19
0,0105	0,01056	$8,66 \cdot 10^{-5}$	$0,0105 \pm 1,07 \cdot 10^{-4}$	0,82
0,00525	0,00522	$8,54 \cdot 10^{-5}$	$0,00525 \pm 1,06 \cdot 10^{-4}$	1,63

Таблица 2

Результаты определения молибдена в молибдените меркуроперхлоратом*

Найдено методом биамперометрического титрования	Найдено методом добавок
2,60	2,58
1,50	1,50
1,31	1,29
0,65	0,66
0,50	0,51
0,13	0,13

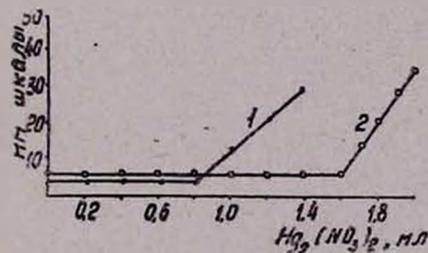


Рис. 2. Биамперометрическое титрование молибдена (VI) меркуроперхлоратом: 1—0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М Мо(VI); 2—1,0 мл $1,1 \cdot 10^{-3}$ М Мо(VI).

* Данные представляют среднее из 5 определений.

Вышеуказанный метод применен для определения молибдена в молибденитах согласно следующей прописи: навеску молибденита разлагают царской водкой, проводят денитрацию серной кислотой. Если в пробе присутствуют железо и хром, то их осаждают добавлением NH_4OH с последующим переосаждением. Для осаждения меди применяют NaOH . После фильтрования и промывания осадка раствор переносят в мерную колбу и аликвотную часть титруют в оптимальных условиях. Результаты определения молибдена в молибдените приведены в табл. 2.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԲԻԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ

Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՃԱՐՅԱՆ և Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ

Մշակված է մերկուրոպերքլորատով մոլիբդենի տիտրման բիամպերաչափական որոշում, Բիամպերաչափական տիտրումը կատարվում է 1—2% H_2SO_4 -ում, Տիտրման ժամանակ էլեկտրոդների վրա դրվում է 0,4 վ լարվածութունը, Հնարավոր է տիտրել մոլիբդենի $2 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-6} Մ լուծույթներ, Եղանակը կիրառված է մոլիբդենիտներում մոլիբդենի որոշման համար:

BIAMPEROMETRIC TITRATION OF MOLYBDENUM

V. M. TARAYAN, G. S. HAJARIAN and G. N. SHAPOSHNICOVA

A biamperometric method has been worked out to determine milligram quantities of molybdenum (VI) by mercurio perchlorate. The determination may be realized in the $1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-6}$ M solutions of molybdenum. This method was used for determination of molybdenum in minerals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Сонгина, Амперометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 262.
2. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия, Изд. ЕГУ, Ереван, 1958.