

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 1—1959

А. И. БУСЕВ и ЛИ ГЫН

К ВОПРОСУ О ХРОМОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОЛИБДЕНА В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПЛАТИНОВЫМ И РТУТНЫМ ЭЛЕКТРОДАМИ

Вольфрамовый и графитовый индикаторные электроды имеют некоторые преимущества по сравнению с платиновым электродом при титровании шестивалентного молибдена раствором соли двухвалентного хрома [1]. Однако в связи с тем, что платиновый индикаторный электрод широко используется на практике [2—14], некоторый интерес представляло дальнейшее изучение титрования шестивалентного молибдена при различных условиях с этим электродом.

Реактивы, приборы и техника потенциометрического титрования молибдена были те же, что и в сообщении [1]. Все потенциалы измерены относительно насыщенного каломельного электрода.

Из рис. 1 видно, что на кривых титрования шестивалентного молибдена в среде соляной кислоты с платиновым индикаторным электродом при 80—90° наблюдается два скачка потенциала, соответствующих окончанию восстановления шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния и до трехвалентного состояния.

При данной концентрации соляной кислоты первый скачок потенциала всегда значительно больше, чем второй. Первый и второй скачки потенциала тем больше, чем выше начальная концентрация соляной кислоты в титруемом растворе. Второй скачок потенциала в среде 2 н. и 4 н. соляной кислоты выражен очень плохо. Когда начальная концентрация соляной кислоты выше 5 н., оба скачка потенциала наблюдаются в точках, точно соответствующих окончанию восстановления Mo VI до Mo V и Mo V до Mo III . В среде более разбавленной соляной кислоты (2 н., 4 н.) конечная точка титрования не соответствует точке эквивалентности. В первой конечной точке при такой концентрации соляной кислоты расходовалось примерно на 0,2 мл раствора CrCl_2 ($T_{\text{Cr/Mo}} = 0,009221$) больше, а во второй конечной точке— на 0,5—0,9 мл раствора CrCl_2 меньше, чем нужно по теории; при этом следует отметить, что точно установить положение второго скачка потенциала затруднительно ввиду того, что он плохо выражен, особенно при низких концентрациях соляной кислоты. Реакция восстановления молибдена до пятивалентного и особенно до трехвалентного состояния

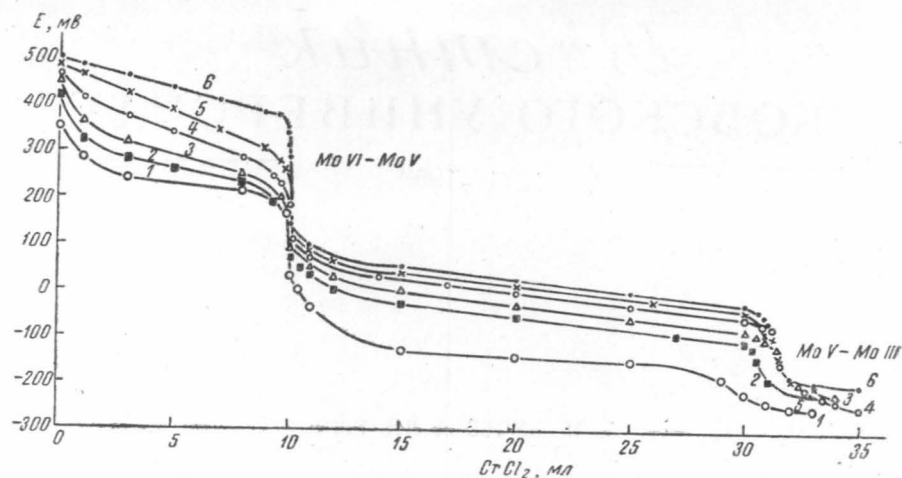


Рис. 1. Кривые титрования шестивалентного молибдена при различной концентрации соляной кислоты с платиновым индикаторным электродом. Взято по 10,0 мл 0,1 М раствора молибдена аммония (0,09590 г Мо) и 80 мл соляной кислоты различной концентрации. $T_{Cr/MoVI} = 0,009221$. Температура 80–90°. Титратор емкости 150 мл. 1—2 н. HCl; 2—4 н. HCl; 3—5 н. HCl; 4—6 н. HCl; 5—8 н. HCl; 6—10 н. HCl (указана начальная концентрация HCl). Первый скачок потенциала на кривых 1 и 2 находится при 10,6 мл раствора $CrCl_2$, на кривых 3—6 — при 10,4 мл раствора $CrCl_2$. Второй скачок потенциала на кривых 1, 2, 3, 4, 5 и 6 находится соответственно при 30; 30,6; 31,2; 31,3; 31,2 и 31,3 мл 0,1 н. $CrCl_2$

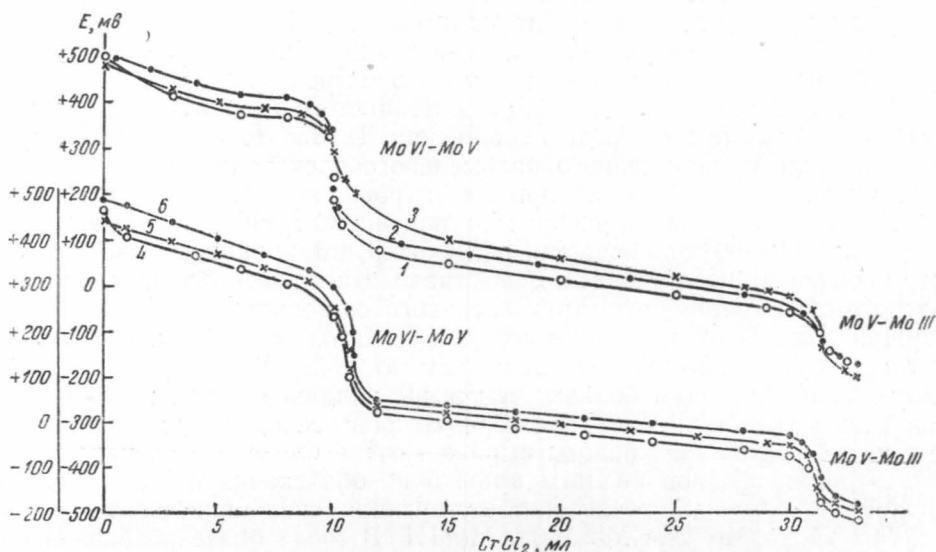


Рис. 2. Кривые титрования шестивалентного молибдена в среде соляной кислоты в присутствии хлорида калия или хлорида кальция. Взято 10,0 мл 0,1 М раствора молибдата аммония (0,9590 г Мо), 70 мл соляной кислоты 2:1 или 1:1 и 10 г KCl или 25 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. $T_{Cr/Mo} = 0,009226$. Температура 80–90°. Титратор емкости 150 мл. 1 — HCl 2:1; 2 — HCl 2:1, 25 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; 3 — HCl 2:1, 10 г KCl; 4 — HCl 1:1; 5 — HCl 1:1, 10 г KCl; 6 — HCl 1:1, 25 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Первый скачок потенциала на кривых 1, 2, 3, 5 и 6 находится при 10,5 мл раствора $CrCl_2$; на кривой 4 находится при 10,4 мл раствора $CrCl_2$. Второй скачок потенциала на кривых 1, 3 и 6 находится при 31,3 мл раствора $CrCl_2$, на кривых 2, 4 и 5 находится при 31,2 мл $CrCl_2$

протекает очень медленно при начальной концентрации соляной кислоты, равной 4 н. и 2 н. Таким образом, концентрация соляной кислоты в начале титрования должна быть выше 5 н.

Все эти результаты получены при 80—90°. При комнатной температуре реакция восстановления молибдена даже при высокой концентрации соляной кислоты протекает настолько замедленно, что становится затруднительным потенциометрическое титрование.

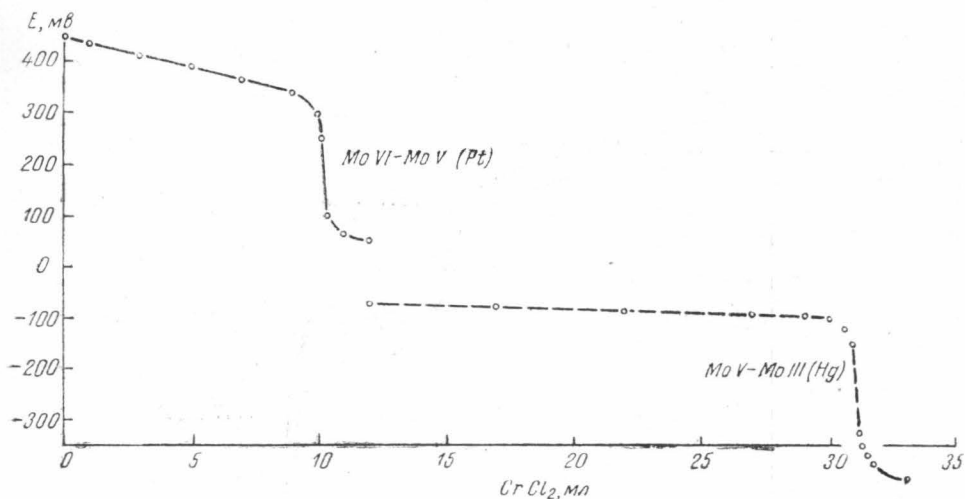


Рис. 3. Кривые титрования шестивалентного молибдена в среде соляной кислоты с платиновым и ртутным индикаторными электродами. Взято 10,0 мг 0,1 М раствора молибдата аммония (0,09590 г Мо) и 70 мл соляной кислоты 2:1. $T_{Cr/Mo} = 0,009226$. Титратор емкостью 150 мл. Температура 80—90°. Первый скачок потенциала платинового электрода наступил при 10,40 мл раствора $CrCl_2$. Скачок потенциала ртутного электрода наступил при 31,1 мл раствора $CrCl_2$

Для увеличения отчетливости скачка потенциала по окончании восстановления Мо V до Мо III Бринтцингер с сотрудниками [2, 3] рекомендуют прибавлять к титруемому солянокислому раствору хлорид калия или хлорид кальция. В наших опытах, выполненных при высоких начальных концентрациях соляной кислоты, не наблюдалось заметного увеличения отчетливости скачков потенциала, даже когда хлорид калия был прибавлен к титруемому раствору до насыщения или когда прибавлялся кристаллический хлорид кальция (25 г на 70 мл раствора) (рис. 2). Таким образом, добавлять хлорид калия или кальция к титруемому раствору практически бесполезно. На характер кривой титрования шестивалентного молибдена в среде соляной кислоты большее влияние имеет концентрация ионов водорода, чем концентрация ионов хлора (рис. 2).

При титровании шестивалентного молибдена с ртутным индикаторным электродом в среде соляной кислоты наблюдается только один большой скачок потенциала по окончании восстановления молибдена до трехвалентного состояния [1]. Поскольку с платиновым индикаторным электродом наблюдается сравнительно большой скачок потенциала только по окончании восстановления молибдена до пятивалентного состояния, то для контроля получаемых результатов в ряде случаев целесообразно сначала титровать шестивалентный молибден с платиновым индикаторным электродом до пятивалентного состояния, а за-

тем продолжать титрование образовавшегося пятивалентного молибдена с ртутным индикаторным электродом. Кривые такого титрования показаны на рис. 3.

В практике контроля металлургического производства встречаются случаи, когда необходимо определять сравнительно большие количества молибдена в присутствии железа и других элементов. В качестве

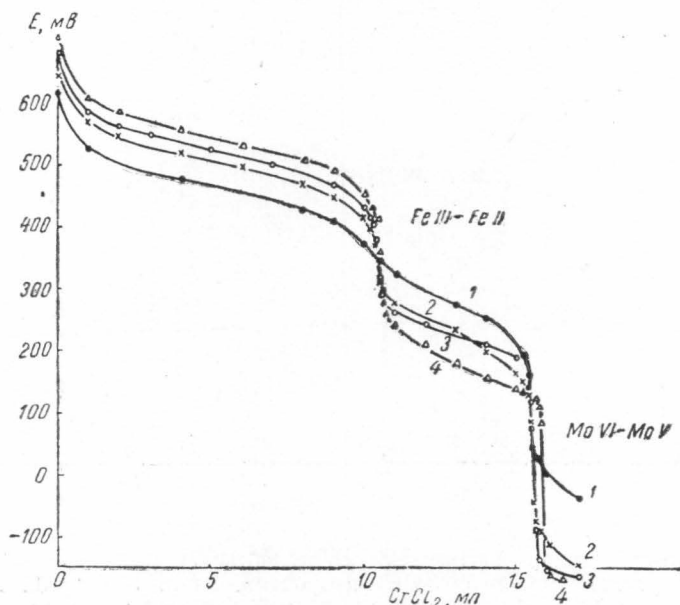


Рис. 4. Кривые титрования трехвалентного железа и шестивалентного молибдена в среде соляной кислоты с платиновым индикаторным электродом. Взято 5,0 мл 0,1 М молибдата аммония (0,04795 г Мо), 5,0 мл 0,2 М раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и 70 мл соляной кислоты различной концентрации. $\text{N CrCl}_2 = 0,09775$. Титратор емкостью 150 мл. Температура 80—90°: 1—4 н. HCl. На кривой 1 имеется один скачок при 15,50 мл раствора CrCl_2 , соответствующий окончанию совместного восстановления Mo VI до Mo V и Fe III Fe II. На кривых 2, 3 и 4 первый скачок потенциала находится соответственно при 10,40; 10,50 и 10,60 мл раствора CrCl_2 по окончании восстановления трехвалентного железа до двухвалентного состояния, а второй скачок потенциала находится соответственно при 15,6; 15,6 и 15,9 мл раствора CrCl_2 по окончании восстановления шестивалентного молибдена до пятивалентного состояния

примера можно указать на анализ ферромolibдена или сталей с высоким содержанием молибдена. Поэтому некоторый интерес представляет дальнейшее исследование потенциометрического метода титрования молибдена раствором соли двухвалентного хрома в присутствии железа с применением платинового индикаторного электрода и сравнение полученных при этом результатов с результатами ранее предложенного нами титрования с вольфрамовым или графитным электродом.

В литературе [3, 5, 6, 9, 11—13] отмечается, что при титровании шестивалентного молибдена и трехвалентного железа в среде соляной кислоты происходит сначала совместное восстановление молибдена и

железа соответственно до пяти- и двухвалентного состояния, а затем пентавалентный молибден восстанавливается до трехвалентного состояния. На кривых титрования имеется два более или менее ясно выраженных скачка потенциала платинового электрода. Несколько иначе протекает титрование в среде серной кислоты. В этом случае сначала

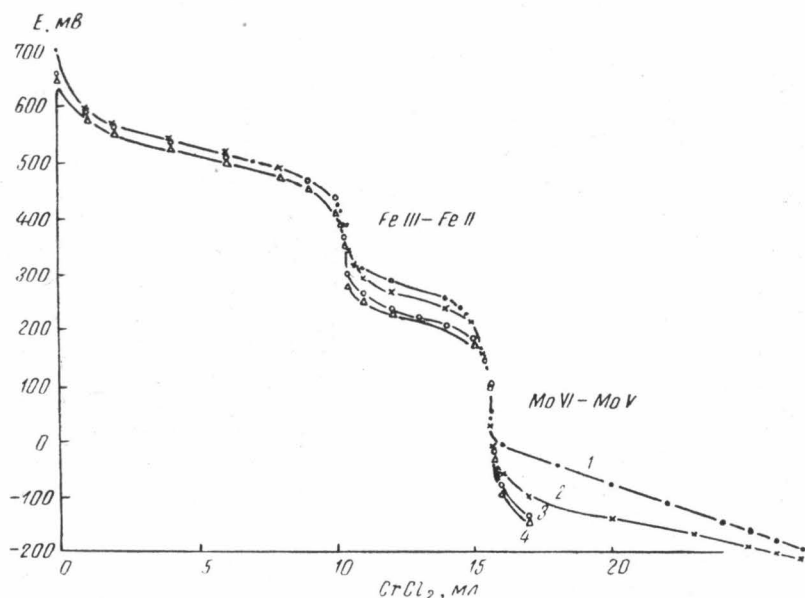


Рис. 5. Кривые титрования трехвалентного железа и шестивалентного молибдена в среде серной кислоты с платиновым индикаторным электродом. Взято 5,0 мл 0,2 М раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 5,0 мл 0,1 М раствора молибдата аммония (0,04795 г Мо) и 70 мл серной кислоты различной концентрации. $\text{N CrCl}_2 = 0,09775$. Титратор емкостью 150 мл. Температура 80—90°. Вблизи точки эквивалентности титруют очень медленно. 1 — 20-процентная H_2SO_4 ; 2 — 10-процентная H_2SO_4 ; 3 — 5-процентная H_2SO_4 ; 4 — 3-процентная H_2SO_4 . На кривых 1, 2, 3, 4 и 5 первый скачок потенциала ($\text{Fe III} \rightarrow \text{Fe II}$) находится соответственно при 10,40; 10,50; 10,40; 10,40 мл раствора CrCl_2 ; второй скачок потенциала ($\text{Mo VI} \rightarrow \text{Mo V}$) — соответственно при 15,50; 15,60; 15,60 и 15,70 мл раствора CrCl_2

восстанавливается трехвалентное железо до двухвалентного состояния, а затем шестивалентный молибден до пентавалентного состояния; при этом наблюдается два скачка потенциала платинового электрода. Отчетливый скачок потенциала, соответствующий окончанию перехода пентавалентного молибдена до трехвалентного состояния, в среде серной кислоты при использовании платинового электрода не наблюдается.

На рис. 4 представлены полученные нами кривые титрования шестивалентного молибдена и трехвалентного железа в среде соляной кислоты, а на рис. 5 — в среде серной кислоты, в обоих случаях с платиновым индикаторным электродом. Опыты показали, что в среде 4 н. соляной кислоты и при более высокой ее концентрации происходит совместное восстановление трехвалентного железа и шестивалентного молибдена соответственно до двухвалентного и пентавалент-

ного состояния. В среде 2 н. соляной кислоты и при более низкой ее концентрации сначала восстанавливается трехвалентное железо до двухвалентного, а затем — шестивалентный молибден до пятивалентного. Скачок потенциала по окончании восстановления трехвалентного железа увеличивается с уменьшением концентрации соляной кислоты в титруемом растворе. Железо можно титровать при небольшой концентрации соляной кислоты (около 1 н.) в присутствии молибдена,

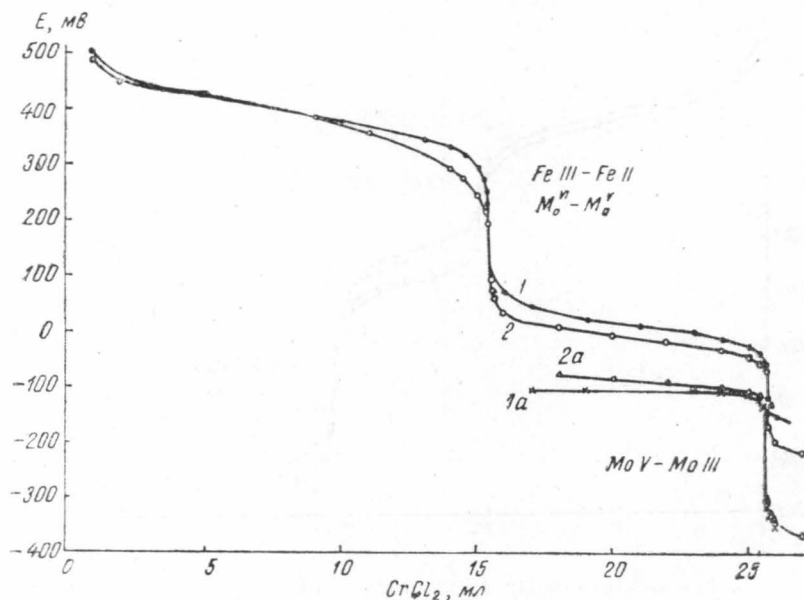


Рис. 6. Кривые титрования трехвалентного железа и шестивалентного молибдена в среде соляной кислоты с платиновым и ртутным индикаторными электродами. Взято 5,0 мл 0,2 М раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 5,0 мл 0,1 М молибдата аммония (0,04795 г Мо), 70 мл соляной кислоты 2:1 или 1:1 $\text{N} \text{CrCl}_4 = 0,005084$. Температура 80—90°. Титратор емкостью 150 мл. 1 — HCl 2:1 (платиновый электрод); 2 — HCl 1:1 (платиновый электрод); 1a — HCl 2:1 (ртутный электрод); 2a — HCl 1:1 (ртутный электрод). Первый скачок потенциала платинового электрода ($\text{FeIII} \rightarrow \text{FeII}$ и $\text{Mo VI} \rightarrow \text{Mo V}$) на кривых 1 и 2 наступил при 15,50 мл раствора CrCl_2 . Скачок потенциала ртутного электрода ($\text{Mo V} \rightarrow \text{MoIII}$) наступил в обоих случаях при 25,70 мл раствора CrCl_2 . Второй скачок платинового электрода находится также при 25,70 мл раствора CrCl_2

поскольку реакция восстановления железа при этом протекает с достаточной скоростью. Однако расхождение между результатами параллельных титрований составляет 0,2—0,4 мл 0,1 н. раствора CrCl_2 .

Из рис. 5 видно, что если титрование производится в среде серной кислоты при 80—90°, то сначала количественно восстанавливается трехвалентное железо до двухвалентного состояния, а затем — шестивалентный молибден до пятивалентного состояния. При этом по окончании каждого процесса имеет место достаточно отчетливый скачок потенциала. Третий скачок потенциала, соответствующий окончанию восстановления пятивалентного молибдена до трехвалентного состояния, не наблюдается. По окончании восстановления трехвалент-

ного железа получается тем больший по величине скачок потенциала, чем меньше концентрация серной кислоты в титруемом растворе. При комнатной температуре в среде 4-процентной серной кислоты наблюдается один скачок потенциала, соответствующий совместному восстановлению железа и молибдена.



Если анализируемый солянокислый раствор содержит трехвалентное железо и шестивалентный молибден, то целесообразно сначала

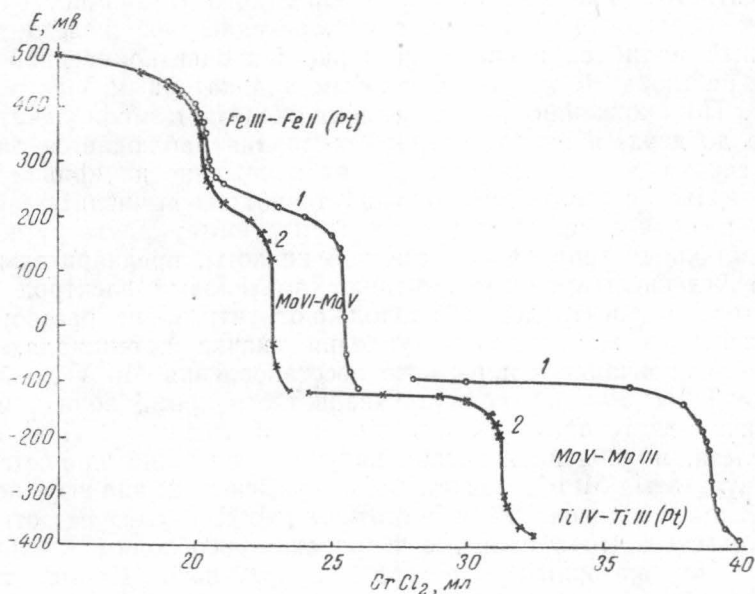


Рис. 7. Кривые титрования трехвалентного железа, шестивалентного молибдена и четырехвалентного титана. Взято 10,0 мл 0,2 М раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 5 или 2,5 мл 0,1 М раствора молибдата аммония (9,6 мг/мл Mo) и 2,5 мл раствора TiCl_4 (6,7 мг/мл Ti). Титратор емкостью 250 мл. Температура 80—90°. 1—взято 10,0 мл 0,2 М раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 5,0 мл 0,1 М раствора молибдата аммония (48 мг Mo) и 2,5 мл раствора TiCl_4 (16,75 мг Ti). Первый скачок потенциала ($\text{Fe III} \rightarrow \text{Fe II}$) наступил при 20,50 мл CrCl_2 ; второй скачок ($\text{Mo VI} \rightarrow \text{Mo V}$) — при 25,5 мл CrCl_2 ; третий ($\text{Mo V} \rightarrow \text{Mo III}$ и $\text{Ti IV} \rightarrow \text{Ti III}$) при 39,0 мл раствора CrCl_2 . Найдено 48,33 мг Mo и 16,75 мг Ti. 2—взято 10,0 мг 0,2 М раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 2,5 мл 0,1 м раствора молибдата аммония (24 мг Mo) и 2,5 мл раствора TiCl_4 (16,75 мг Ti). Первый скачок потенциала наступил при 20,30 мл CrCl_2 ; второй — при 22,9 мл CrCl_2 ; третий — при 31,40 мл CrCl_2 . Найдено 25,13 мг Mo и 16,75 мг Ti

производить титрование с платиновым индикаторным электродом при 80—90°, а после наступления скачка потенциала, — с ртутным индикаторным электродом. Первый скачок потенциала платинового электрода* соответствует окончанию совместного восстановления Fe III до Fe II и Mo VI до Mo V . Следующий большой скачок потенциала ртут-

* Второй сравнительно небольшой скачок потенциала платинового электрода соответствует окончанию восстановления пентавалентного молибдена до трехвалентного.

ного электрода соответствует окончанию восстановления Mo V до Mo III . Кривые титрования показаны на рис. 6. Поскольку с ртутным индикаторным электродом скачок потенциала по окончании восстановления молибдена до трехвалентного состояния получается в два-три раза больше, чем с платиновым индикаторным электродом при идентичных условиях, то ртутный индикаторный электрод пригоден при титровании пентавалентного молибдена в среде соляной кислоты в присутствии больших количеств железа, которое в этих условиях находится в двухвалентном состоянии.

При последовательном определении трехвалентного железа, шестивалентного молибдена и четырехвалентного титана поступают следующим образом. Сначала титруют трехвалентное железо и шестивалентный молибден в среде примерно 5-процентной серной кислоты (объем раствора 30 мл) с платиновым индикаторным электродом при $80-90^\circ$. По окончании восстановления железа и молибдена соответственно до двух- и пентавалентного состояния наблюдается два отчетливых скачка потенциала (рис. 7), их положение на кривой титрования позволяет с удовлетворительной точностью вычислить количество железа и молибдена. После этого к титруемому раствору прибавляют 50 мл концентрированной соляной кислоты, предварительно насыщенной углекислым газом, заменяют платиновый электрод ртутным индикаторным электродом и продолжают титрование раствором соли двухвалентного хрома до наступления скачка потенциала, соответствующего окончанию совместного восстановления Mo V до Mo III и Ti IV до Ti III . Раствор соли двухвалентного хрома вблизи наступления скачков потенциала нужно прибавлять медленно. При определении железа, молибдена и титана получаются вполне удовлетворительные результаты. Метод может быть применен к анализу некоторых специальных сплавов. К недостаткам метода следует отнести то обстоятельство, что в процессе титрования необходимо менять платиновый индикаторный электрод на ртутный. Кроме того, не всегда удобно вести работу с ртутным индикаторным электродом. В связи с этим лучше пользоваться вольфрамовым индикаторным электродом.

Выводы

Изучено титрование шестивалентного молибдена раствором соли двухвалентного хрома с платиновым индикаторным электродом. Хотя титрование молибдена при определенных условиях протекает с этим электродом вполне удовлетворительно, однако ранее предложенный нами [1] вольфрамовый и графитный индикаторные электроды имеют ряд несомненных преимуществ по сравнению с платиновым индикаторным электродом.

Изучены условия хромометрического титрования шестивалентного молибдена в растворе, содержащем трехвалентное железо и четырехвалентный титан, с применением последовательно платинового индикаторного и ртутного индикаторного электродов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А. И., Ли Гын. ЖАХ, 13, 519, 1958.
2. Booth H. S., Smily V. D. J. Phys. Chem., 37, 171, 1933.
3. Brintzinger H., Scheferdecker W. Z. analyt. Chem., 78, 110, 1929.

4. Занько А. М., Шлякман М. Я. Заводск. лаб., 3, 777, 1934.
5. Макаров С. К., Калико М. Н. Нефтяное хозяйство, 25, № 24, 2 1947.
6. Brintzinger H., Rost B. Z. analyt. Chem., 115, 241, 1939.
7. Höltje R., Geyer R. Z. anorgan. und allgem. Chem., 246, 243, 1939.
8. Tourky A., El Shamy H. K. Analyst, 68, 40, 1943.
9. Flatt R., Sommer F. Helv. chim. acta, 27, 1522, 1944.
10. Чернихов Ю. А., Горюшина В. Г. Заводск. лаб., 12, 397, 1945.
11. Горюшина В. Г., Черкашина Т. В. Заводск. лаб., 14, 255, 1948.
12. Slavik J. Chem. prumysl, 4, 412, 1954.
13. Slavik J. Chem. Technik, 6, 528, 1954.
14. Гао Сяо-ся, Дай Шу-гуй, Чжен Шу-хуэй. Acta chim. sinica, 22, 327, 1956.

Поступила в редакцию
22.4 1958 г.

Кафедра
аналитической химии