

А. И. БУСЕВ, ЧЖАН ФАНЬ

К ВОПРОСУ О ПРЯМОМ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО МОЛИБДЕНА

В задачу нашего исследования входило выяснить возможность прямого комплексометрического титрования шестивалентного молибдена визуальным и амперометрическим методами. Шести- и пятивалентный молибден образуют с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III) при pH 6 следующие соединения [1]: $\text{Na}_4\text{Mo}_2\text{O}_{14}\text{H}_{12}\text{C}_{10}\text{N}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (для Mo(VI)); $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}\text{H}_{12}\text{C}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (для Mo(V)). Взаимодействие шестивалентного молибдена с комплексом III подтверждается также полярографическим методом [1—3]. Введение комплексона III в электролит, на фоне которого производится полярографическое определение молибдена, сдвигает потенциал полуволны в сторону отрицательных значений и улучшает характер полярографической волны [1—4].

Несмотря на то что существование соединений молибдена с этилендиаминтетрауксусной кислотой не вызывает сомнений*, в настоящее время имеются только несколько не прямых комплексометрических методов его определения. Метод Соза [5] основан на осаждении молибдата кальция и титровании ионов кальция раствором комплексона III в присутствии мурексида после разложения промытого осадка. Другой метод [6] сводится к следующему. Осаждают молибдат хлоридом кальция, ионы кальция в растворе над осадком связывают добавлением раствора комплексона на холоду, при этом осадок молибдата кальция не растворяется. Затем осадок, не отфильтровывая, растворяют в измеренном избытке комплексона III при нагревании и после этого избыток последнего оттитровывают при помощи раствора соли магния в присутствии эриохромчерного Т. По количеству вошедшего в реакцию раствора комплексона вычисляют количество молибдена. Непрямой метод [7], основанный на добавлении к раствору молибдата при pH 5—5,5 раствора комплексона III и титровании избытка последнего раствором соли цинка в присутствии ксиленолового оранжевого, по нашим опытам,

* Трехвалентный молибден, как показали наши исследования, также образует устойчивое соединение с комплексом III. На воздухе оно медленно окисляется.

не дает удовлетворительных результатов. Было высказано предположение [8] о возможности определения молибдена путем оттитровывания избытка комплексона III раствором соли цинка в присутствии ферроферрицианида и бензидина, однако вряд ли такой метод возможен, так как, по-видимому, комплексонат шестивалентного молибдена менее устойчив *, чем комплексонат цинка (при любом значении pH). На относительно небольшую устойчивость образующегося соединения молибдена с комплексом III указывает возможность применения последнего для маскировки сопутствующих элементов при весовом определении молибдена 8-оксихинолином [9, 10], фотометрическом определении молибдена в виде роданидного соединения [11—13] и др.

Экспериментальная часть

Концентрация раствора молибдата аммония в воде была установлена 8-оксихинолиновым методом [14]. 1 мл раствора содержал 0,01931, 0,01930 и 0,01932 г Мо, в среднем 0,01931 г Мо.

Комплексон III очищался способом, предложенным в работе [15], причем вместо этилового спирта был взят метиловый. Точную навеску высушенного на воздухе до постоянного веса препарата растворяли в воде в мерной колбе. Концентрация раствора была проверена по раствору соли цинка известной концентрации [16].

В качестве индикатора на шестивалентный молибден был взят 0,1-процентный водный раствор пирокатехина, содержащий 0,1% индигокармина для облегчения наблюдения перехода окраски в конечной точке. Другие реагенты, дающие цветные реакции с шестивалентным молибденом, применялись без дальнейшей очистки.

Прямое титрование шестивалентного молибдена [аэтио] комплексона III

После большого числа опытов был разработан следующий прямой метод титрования шестивалентного молибдена. К 20 мл почти нейтрального раствора, содержащего 80—300 мг Мо, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (pH 4,6) и разбавляют водой до объема 40 мл (pH раствора должно быть в пределах 4—5). Затем прибавляют 1,5 мл 0,1-процентного водного раствора пирокатехина **, и 0,5 мл 0,1-процентного водного раствора индигокармина (для повышения отчетливости перехода окраски в конечной точке). При этом раствор окрашивается в ярко-зеленый цвет. После этого производят титрование 0,1 н. раствором комплексона III, энергично перемешивая, до перехода окраски из зеленой в синюю. В отсутствие индигокармина окрашенный в желтый цвет раствор в конечной точке становится бесцветным.

Образование соединения шестивалентного молибдена с комплексом III не идет моментально, поэтому вблизи конечной точки раствор комплексона III нужно добавлять медленно (в течение нескольких минут) при энергичном перемешивании.

Все же переход окраски в конечной точке недостаточно отчетлив, его наблюдение требует некоторого навыка, поэтому лучше титровать со свидетелем.

* Константа диссоциации комплексоната шестивалентного молибдена еще не определена.

** Пирокатехинатные комплексные соединения шестивалентного молибдена изучали А. К. Бабко и Т. Н. Рычкова [20].

Результаты определения молибдена приведены в табл. 1.

Таблица 1

Комплексонометрическое титрование шести-валентного молибдена в присутствии пирока-техина (рН 4,6)

Количество молибдена, мг		Ошибка	
взято	найдено	мг	%
289,7	296,1	+6,4	+2,2
289,7	299,0	+9,3	+3,2
289,7	289,2	-0,5	-0,17
193,1	194,9	+1,8	+0,93
193,1	197,4	+4,3	+2,2
193,1	194,5	+1,4	+0,73
96,55	96,23	-0,32	-0,33
77,20	78,74	+1,54	+2,0
77,20	76,14	-1,06	-1,5
77,20	74,52	-2,68	-3,5
38,60	36,46	-2,14	-5,5
38,60	37,09	-1,51	-3,9
38,60	36,12	-2,48	-6,4

Определение Mo(VI) титрованием раствором комплексом III выполняется довольно быстро, но, к сожалению, точность метода недостаточно высока.

При содержании молибдена от 80 до 300 мг ошибка определения составляет $\pm 2\%$ в области оптимальных значений рН. Точность определения молибдата зависит от количества прибавленного пирока-техина (табл. 2). Необходимо придерживаться оптимальных количеств пирока-техина, указанных в прописи.

Таблица 2

Влияние количества пирока-техина на точность комплексонометрического титрования молибдата (рН 4,6; объем 40 мл)

Взято пирока-техина (0,1-процентный), мл	Количество молибдена, мг			Ошибка			
	взято	найдено		мг		%	
		А	Б	А	Б	А	Б
1,0	154,4	146,3	164,5	-8,1	+10,1	-5,2	+6,6
1,5	154,4	150,8	155,2	-3,6	+0,8	-2,3	+0,52
1,7	154,4	151,7	154,7	-2,7	+0,3	-1,7	+0,19
2,0	154,4	155,9	160,9	+1,5	+6,5	+0,97	+4,2
2,5	154,4	157,2	163,0	+2,8	+8,6	+1,8	+5,6

Примечание: А — конечная точка по началу перехода окраски, Б — конечная точка по концу перехода окраски.

Ионы вольфрама, марганца, железа, цинка, никеля, кобальта и бария мешают титрованию вследствие того, что некоторые из них сами

интенсивно окрашены или же дают с пирокатехином цветные реакции; ион бария с ионом молибдена образует осадок в условиях титрования. Даже большие количества кальция, магния и стронция не мешают титрованию при комнатной температуре (табл. 3). При нагревании в этом случае образуется осадок. Некоторое практическое значение имеет тот факт, что большие количества кальция не мешают титрованию шестивалентного молибдена, так как при анализе различных объектов молибден может быть легко выделен в форме молибдата кальция.

Таблица 3

Определение шестивалентного молибдена в присутствии посторонних катионов (взято 0,1931 г молибдена) _{хс}

Взято, г			Отношение Мо:Ме	Найдено молибдена г	Ошибка	
Ca	Mg	Sr			г	%
0,2	—	—	1:1	0,1954	+0,0023	+1,2
0,2	—	—	1:1	0,1925	-0,0006	-0,31
2,0	—	—	1:10	0,1955	+0,0021	+1,1
2,0	—	—	1:10	0,1931	0	0
3,0	—	—	1:15	0,1936	+0,0005	+0,26
3,0	—	—	1:15	0,1950	+0,0019	+0,99
4,0	—	—	1:20	0,1936	+0,0005	+0,26
4,0	—	—	1:20	0,1969	+0,0029	+1,5
6,0	—	—	1:30	0,1901	-0,0030	-1,6
—	0,2	—	1:1	0,1945	+0,0014	+0,72
—	0,2	—	1:1	0,1935	+0,0004	+0,21
—	1,2	—	1:6	0,1931	0	0
—	1,2	—	1:6	0,1950	+0,0019	+0,99
—	2,4	—	1:12	0,1960	+0,0029	+1,5
—	—	0,2	1:1	0,1916	+0,0015	-0,78
—	—	0,2	1:1	0,1931	0	0
—	—	1,0	1:5	0,1931	0	0
—	—	1,0	1:5	0,1935	+0,0002	+0,10
—	—	2,0	1:10	0,1901	-0,0030	-1,6
—	—	2,0	1:10	0,1924	-0,0007	-0,36

Наши опыты показали, что молибдат взаимодействует с комплексом III в молярном отношении 2 : 1. Этот результат противоречит данным Кинунена и Венерстранда [7], которые считают, что 1 моль молибдата взаимодействует с 1 молем комплексона III, и совпадают с данными Пексока и Савера [1].

Поиски других индикаторов

Комплексонометрическое титрование молибдата в присутствии пирокатехина или же смеси пирокатехина и индигокармина требует некоторого навыка в связи с недостаточной отчетливостью перехода окраски в конечной точке. Поэтому были изучены следующие органические реагенты, дающие с шестивалентным молибденом окрашенные соединения, на предмет использования их в качестве комплексонометрических индикаторов: пирогаллол, 2-тиопирогаллол, таннин, азометин из H-кислоты и салицилового альдегида, ализарин S, хинализарин, алюминон, морин, кверцетин, гематоксилин, дифенилкарбазид и др. Оказалось, что, кроме

пирокатехина, в качестве индикатора может быть использован только дифенилкарбазид; окраска, образуемая этим реагентом с шестивалентным молибденом, исчезает при добавлении избытка комплексона III. Однако дифенилкарбазид не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с пирокатехином в присутствии индигокармина. Другие реагенты, дающие цветные реакции с шестивалентным молибденом (таннин, ализарин S, хинализарин, азометин из H-кислоты и салицилового альдегида, кверцетин, морин и др.), не дают удовлетворительных результатов из-за неотчетливости перехода окраски вблизи конечной точки.

Таким образом, самым лучшим индикатором пока остается пирокатехин в присутствии индигокармина. Возможно, что очень хорошим комплексонометрическим индикатором окажется пирокатехиновый фиолетовый (3,3',4'-триоксифуксон-2''-сульфокислота, пирокатехинсульфонфталеин), который, согласно имеющимся литературным данным [17, 18], дает с шестивалентным молибденом окрашенное соединение. На возможность применения пирокатехинового фиолетового в качестве индикатора при титровании шестивалентного молибдена раствором комплексона III указал еще Рао [19], однако метод не был разработан.

Влияние pH на титрование молибдата

Было изучено влияние pH на результаты определения молибдена в присутствии 1,5 мл 0,1-процентного раствора пирокатехина. Ацетатный буферный раствор не применялся. Необходимое значение pH достигалось добавлением хлорной кислоты или едкого натра. Опыты показали (табл. 4), что при pH раствора выше 5,6 нельзя проводить титрование,

Таблица 4

Влияние pH раствора на точность титрования молибдата комплексоном III в присутствии пирокатехина (взято 154,4 мг молибдена)

Найдено молибдена, мг	Ошибка		pH	
	мг	%	в исходном растворе	в оттитрованном растворе
161,7	+7,3	+4,7	2,07	2,25
161,7	+7,3	+4,7	3,00	2,85
161,7	+7,3	+4,7	3,00	2,85
158,8	+4,4	+2,7	3,50	3,00
147,9	-6,5	-4,2	3,50	3,00
163,7	+9,3	+6,0	3,50	3,00
157,1	+2,7	+1,7	4,02	3,00
158,2	+3,8	+2,5	4,02	3,00
156,0	+1,6	+1,0	4,02	3,00
152,8	-1,6	-1,0	4,43	3,10
156,8	+2,4	+1,6	4,43	3,20
155,7	+1,3	+0,8	4,43	3,20
156,8	+2,4	+1,6	5,00	3,48
156,3	+1,9	+1,2	5,00	3,48
153,9	-0,5	-0,3	5,00	3,48
156,3	+1,9	+1,2	5,00	3,48
154,5	+0,1	+0,06	5,00	3,48
78,86	-75,5	-48,8	5,61	5,60
76,78	-76,6	-99,5	5,61	5,60
9,921	-144,5	-94,0	6,00	6,80

особенно при нагревании; при рН 2—4 получаются несколько завышенные результаты; это, вероятно, зависит от того, что при низких значениях рН раствора пирокатехиновый комплекс Mo(VI) сильно диссоциирован.

Наши опыты подтвердили имеющиеся в литературе [1] данные о том, что шестивалентный молибден образует комплексонат при рН 2—7. Оптимальное значение рН при комплексонометрическом титровании молибдата составляет 4—5. Поскольку ацетаты не мешают титрованию, подходящую среду для титрования создают при помощи ацетатного буферного раствора.

Проверка метода Кинунена и Венерстранда для определения молибдена

Кинунен и Венерстранд [7] разработали метод определения шестивалентного молибдена путем титрования избытка комплексона III раствором соли цинка в присутствии ксиленолового оранжевого. К разбавленному раствору молибдата прибавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты и избыток 0,01 М раствора комплексона III. Раствор нагревают до кипения, затем доводят рН до 5—5,5 добавлением ацетата аммония. Охлажденный льдом раствор титруют 0,01 М раствором ацетата цинка в присутствии ксиленолового оранжевого как индикатора до появления красного окрашивания. Для проверки этого метода был взят 0,01034 М раствор комплексона III и 0,01021 М раствор ацетата цинка. Титрование производилось до достижения устойчивой окраски. Остальные условия титрования были такими же, как описано в статье Кинунена и Венерстранда. Оказалось, что весь добавленный комплексон III оттитровывается раствором соли цинка (табл. 5). Следовательно, определить молибден по методу Кинунена и Венерстранда невозможно. В части опытов избыток ионов цинка оттитровывался раствором комплексона III при рН 4,5—5,4 в присутствии 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в качестве индикатора. При этом также были получены совершенно неудовлетворительные результаты.

Таблица 5

Непрямое комплексонометрическое определение молибдата по методу Кинунена и Венерстранда [7]

Количество реагентов, мг		Пошло цинка на титрование комплексона III, мг	Найдено комплексона III, мг	рН ***	
молибден	комплексон III			в исходном растворе	в конце титрования
9,655 *	48,11	8,447	48,07	5,20	4,96
9,655 *	48,11	8,381	47,69	5,25	4,98
9,655 *	48,11	8,431	47,98	5,30	5,02
9,655 *	48,11	8,414	47,98	5,40	5,32
9,655 *	48,11	8,431	47,98	5,30	5,10
9,655 **	48,11	8,474	48,22	5,40	5,15
19,31 **	70,14	12,99	73,95	4,50	—
9,655 **	35,07	6,778	38,58	4,50	—

* Индикатор — ксиленоловый оранжевый.

** Индикатор — 1-(пиридилазо)-2-нафтол.

*** рН измерен стеклянным электродом.

Практически все взятое количество комплексона III оттитровывается солью цинка. Это означает, что комплексонат цинка более устойчив, чем комплексонат шестивалентного молибдена при одинаковых значениях рН.

Амперометрическое титрование шестивалентного молибдена раствором комплексона III

Амперометрическое титрование при различных значениях рН производилось на обычной установке с капельным ртутным электродом при потенциале $-0,8$ в относительно насыщенного каломельного электрода, на фоне $0,1$ М KNO_3 . рН раствора устанавливали добавлением растворов едкого калия или азотной кислоты с использованием рН-метра со стеклянным электродом. Точность амперометрического титрования сильно зависит от рН раствора (табл. 6 и рисунок) и только при рН $4,7$ получают удовлетворительные результаты.

Таблица 6

Амперометрическое титрование шестивалентного молибдена при различных рН раствором комплексона III

Количество молибдена, мг		Ошибка		рН	
взято	найдено	мг	%	в исходном растворе	в точке эквивалентности
9,595	—	—	—	3,38	—
9,595	6,110	— 3,485	—36,3	4,45	3,41
19,190	12,220	— 6,970	—36,3	4,45	3,42
9,595	5,924	— 3,671	—38,5	4,45	3,40
19,310	15,200	— 4,110	—21,3	4,57	3,40
19,310	18,820	— 0,490	— 2,5	4,68	3,68
19,190	19,180	— 0,010	— 0,052	4,85	5,06
19,190	19,180	— 0,010	— 0,052	4,85	5,05
19,310	15,570	— 3,740	—19,4	5,00	6,00
19,310	11,020	— 8,290	—43,0	5,13	6,42
19,190	6,583	—12,610	—65,7	5,30	6,72
19,190	6,205	—12,985	—67,7	5,30	6,70

Амперометрическое титрование шестивалентного молибдена не имеет большого практического значения, так как в процессе титрования диффузионный ток шестивалентного молибдена изменяется не только вследствие его связывания комплексонами III, но также вследствие одновременного изменения рН раствора, что также сильно влияет на величину диффузионного тока молибдена. На результаты амперометрического титрования, несомненно, влияет также относительно небольшая устойчивость комплексоната шестивалентного молибдена.

Интересно отметить, что прямое титрование молибдата раствором комплексона III в присутствии пирокатехина дает удовлетворительные результаты в несколько более широком интервале рН, чем амперометрическое титрование с ртутным каплющим катодом. Это можно объяснить примерно одинаковым влиянием рН на комплексные соединения шестивалентного молибдена с комплексонами III и с пирокатехином.

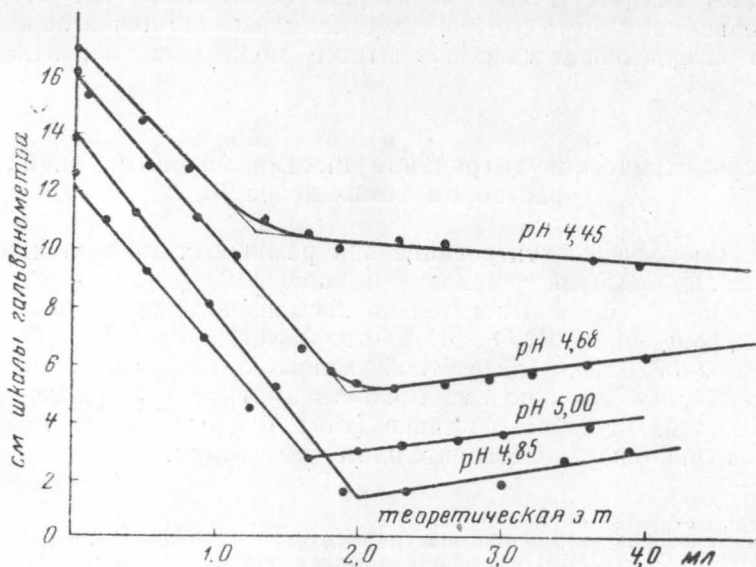


Рис. Кривые амперометрического титрования Мо (VI). Взято 20,0 мл 0,01 М раствора молибдата. Титрование проводилось 0,1 М раствором комплексона III на фоне 0,1 М раствора нитрата калия при потенциале $-0,8$ в

Выводы

1. Установлена возможность прямого титрования шестивалентного молибдена раствором комплексона III при pH 4—5 (индикатор 0,1-процентный раствор пирокатехина + 0,1% индигокармина). Определению не мешали даже большие количества стронция, кальция и магния. Метод не требует много времени.

2. Доказано, что молибдат взаимодействует с комплексом III в молярном отношении 2 : 1.

3. Показано, что невозможно определять шестивалентный молибден титрованием избытка комплексона III раствором соли цинка в присутствии ксиленолового оранжевого, как это рекомендуют Кинунен и Веннерstrand.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pecsok R., Sawyer D. J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5496, 1956.
2. Pribil R., Blazek A. Chem. listy, **45**, 430, 1951; Coll. Czechoslov. Chem. Commun, **16**, 561, 1951.
3. Сняжкова С. И., Глинкина М. И. ЖАХ, **13**, 186, 1958.
4. Feltham R., Martin E. Analyt. Chem. **25**, 1935, 1953.
5. Sousa A. Analyt. Chim. Acta, **12**, 215, 1955.
6. Lassner F., Schlesinger H. Z. analyt. Chem., **158**, 195, 1957.
7. Kinnunen J., Wennerstrand B. Chemist-Analyst, **47**, 2, 38, 1958.
8. Sajo I. Magyar kém. folyóirat, **62**, 56, 1956.
9. Pribil R., Malat M. Chem. listy, **44**, 97, 1950; Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **15**, 120, 1950.
10. Malínek M., Chem. listy, **48**, 38, 1954.

11. Bermejo Martínez F., Prieto Bouza A. Inform. quim. analít., **10**, 123, 1956; **51**, 6060, 1957.
12. Bermejo Martínez F., Prieto Bouza A. Química e Industria (Bilbao) **3**, 168, 1956.
13. Bermejo Martínez F., Prieto Bouza A. Chemist — Analyst, **46**, 3, 66, 1957.
14. Hollingshead R. Oxine and its Derivatives, vol. 2, part 11, p. 430, 1954.
15. Bleadel W., Knight M. Analyt. Chem., **26**, 741, 1954.
16. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. ИЛ, М., 1955.
17. Cifka J., Ryba O., Suk V., Malat M. Chem. listy, **50**, 888, 1956; Coll. Czechoslov. Chem. Commun, **21**, 1418, 1956.
18. Масек К., Моравек Л. Nature, **178**, 102, 1956.
19. Rao D. Current Sci., **26**, 8, 246, 1957.
20. Бабко А. К., Рычкова Т. Н. Укр. хим. журн., **17**, 198, 1951.

Поступила в редакцию
18. 11 1958 г.

Кафедра
аналитической химии