

Metallthiomolybdate: Elektrometrische Untersuchungen von Bleithiomolybdat

Von

R. S. Saxena, M. C. Jain und M. L. Mittal

Department of Chemistry, Malaviya Regional Engineering College
Jaipur, Indien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 26. September 1967)

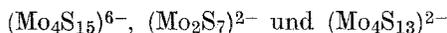
Durch amperometrische und konduktometrische Titrationsen sowie durch Titrationsen mit einer Glaselektrode wurden die Bildung und die Zusammensetzung der Bleithiomolybdate untersucht, die bei der Reaktion von Bleinitrat mit Alkalithiomolybdaten entstehen. Die Reaktanten wurden in mehreren, verschiedenen Konzentrationen eingesetzt. Die Untersuchungen beweisen die Bildung von PbMoS_4 im pH-Bereich 3,0—4,80. Die Fällung des PbMoS_4 verläuft fast quantitativ.

The formation and composition of lead thio-molybdate obtained by the interaction of lead nitrate and alkali thio-molybdate have been studied by means of amperometric, glass electrode and conductometric titrations between the reactants at several concentrations. The results provide definite evidence for the formation of PbMoS_4 at pH range 3.0—4.80. The precipitation of the PbMoS_4 has been found to be almost quantitative.

Einleitung

Das seltsame Verhalten der Oxyanionen des Molybdän(VI), des Vanadin(V) und des Wolfram(VI), nämlich ihre Eigenschaft, sich zu polymerisieren und komplexe Schwermetallderivate mit polymeren Species zu bilden, brachten uns auf die Idee, unsere Untersuchungen auf diesem Ge-

biet¹⁻³ auch auf die Thio- und Thiooxyanionen des Molybdän(VI) auszu-
dehnen, die man erhält, wenn man den Sauerstoff im MoO_4^{2-} durch
Schwefel ersetzt. Wir untersuchten daher die Polymerisierung von MoS_4^{2-}
bei fortschreitendem Ansäuern⁴ und fanden, daß sich in den pH-Bereichen
7,5—8,5 bzw. 4,2—5,3 bzw. 2,8—3,3 die drei Kondensationsprodukte



bilden, wie das auch bei den Oxyanionen des Mo(VI) der Fall ist². Angesichts
der Existenz solcher kondensierter Komplexionen hielten wir es für unter-
suchenswert, ob man solche Schwermetallsalze auch als Produkt doppelter
Umsetzungen erhalten kann. Wir untersuchten in der vorliegenden Arbeit
die Reaktion von Pb(II) mit Natriumthiomolybdat durch amperometri-
sche und pH-Titrationen. In der Literatur finden sich über dieses Thema
keine Berichte.

Experimenteller Teil

Wir verwendeten p. a. (BDH) Reagentien von Bleinitrat, Natriumsulfid,
Molybdänsäure, Kaliumnitrat und Gelatine und bereiteten Lösungen davon
in luftfreiem Leitfähigkeitswasser. Das Natriumthiomolybdat wurde wie
früher beschrieben⁴ bereitet.

Für die amperometrischen Titrationen verwendeten wir einen hand-
betriebenen Scalamp-Polarographen. Die Kapillare hatte die folgende Charak-
teristik: $m = 2,416 \text{ mg/sec}^{-1}$, $t = 3,58 \text{ sec}$ und $m^{2/3}/t^{1/6} = 2,226 \text{ mg}^{2/3}/\text{sec}^{-1/2}$,
und wurde gegen eine gesättigte Kalomelektrode geschaltet, die mit der
Zelle durch eine niederohmige Salzbrücke verbunden wurde. Wir zeichneten
eine Reihe von Polarogrammen für verschiedene Konzentrationen von Blei-
nitrat in Gegenwart von 0,1M-KNO₃ und 0,01% Gelatine auf. Wir bestimm-
ten das Potential des Grenzstromes mit $-0,8 \text{ V}$ gegen unsere Kalomel-
elektrode und überprüften die lineare Abhängigkeit der Stufenhöhe von der
Konzentration der Bleiionen. Alle amperometrischen Titrationen wurden in
Gegenwart von 0,1M-KNO₃ und 0,01% Gelatine bei $U = -0,8 \text{ V}$ durch-
geführt. Es wurden jeweils 20 ml Probe in den Zellen vorgelegt, die durch
Durchleiten von gereinigtem Wasserstoff umgerührt und luftfrei gemacht
wurden. Die Endpunkte wurden graphisch aus den korrigierten Spannung-
werten ermittelt, die gegen die Menge zugesetzter Titrationsflüssigkeit auf-
getragen wurden (Abb. 5).

Die Messungen des pH-Wertes wurden auf einem Cambridge Null-Deflec-
tion-pH-Meter mit einer Glaselektrode von großem pH-Bereich gegen eine
gesätt. Kalomelektrode gemacht. Es wurden jeweils 25 ml in der Zelle vor-

¹ R. S. Saxena und M. L. Mittal, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **40**, 109 (1964); **34**, 193 (1962); Naturwissensch. **51**, 102 (1964); J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 2553 (1965); J. Electroanal. Chem. **5**, 287 (1963).

² R. S. Saxena und G. P. Saxena, Z. physikal. Chem. **29**, 181 (1961).

³ R. S. Saxena und O. P. Sharma, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 195 (1966); Experientia **22**, 104, 383 (1966); Z. anorg. und allgem. Chemie **333**, 1 (1964); J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 1881 (1966); J. Indian Chem. Soc. **43**, 209 (1966).

⁴ R. S. Saxena, M. C. Jain und M. L. Mittal, Austral. J. Chem., im Druck.

gelegt und die Temp. mit einem elektrisch gesteuerten Thermostat auf $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ gehalten. Die Äquivalenzpunkte wurden aus der Lage der Wendepunkte abgeschätzt und aus der Lage der Maxima in der dpH/dV -Kurven genau bestimmt.

Für die konduktometrischen Messungen verwendeten wir ein Gerät mit elektronischer Anzeige (L. B. R., WTW, Deutschland). Wir führten direkte

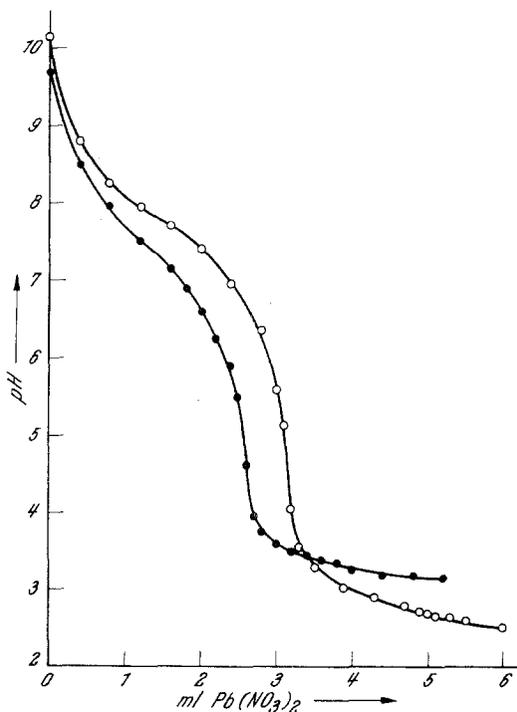


Abb. 1. Direkte pH-Titrationen von Na_2MoS_4 mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Kurve I: Zusatz von $M/5\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2$ zu 25 ml $M/25\text{-Na}_2\text{MoS}_4$. Kurve II: Zusatz von $M/25\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2$ zu 25 ml $M/150\text{-Na}_2\text{MoS}_4$

Titrationen und Rücktitrationen durch, wobei jeweils 25 ml in der Meßzelle vorgelegt wurden. Die Zusammensetzung der gebildeten Verbindungen wurde ermittelt, indem die korrigierten Leitfähigkeitswerte gegen die zugesetzte Menge Titrationslösung aufgetragen wurden.

Wir machten elektrometrische Bestimmungen für verschiedene Konzentrationen, wobei jeder Reaktionspartner das einmal vorgelegt, das anderemal als Titrationsflüssigkeit verwendet wurde. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wurden bei diesen Titrationen die Reaktanten in gleicher Konzentration eingesetzt. Wir fügen fünf Abbildungen bei, die die Titrationen mit der Glaselektrode (Abb. 1 und 2), die konduktometrischen (Abb. 3 und 4) und die amperometrischen (Abb. 5) Titrationen veranschaulichen. Die Ergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt, wie sich die Konzentration der H^+ -Ionen ändert, wenn man Bleinitrat zu einer Lösung von Natriumthiomolybdat gibt. Bei diesen

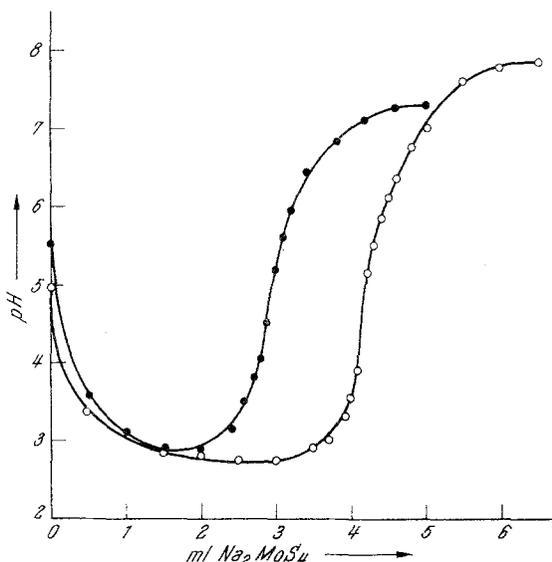


Abb. 2. pH-metrische Rücktitrationen von $Pb(NO_3)_2$ mit Na_2MoS_4 . Kurve I: Zusatz von $M/20-Na_2MoS_4$ zu 25 ml $M/120-Pb(NO_3)_2$. Kurve II: Zusatz von $M/50-Na_2MoS_4$ zu 25 ml $M/450-Pb(NO_3)_2$

Tabelle 1. Ergebnisse der pH- und der konduktometrischen Titrationen

Molarität der Lösungen		Äquivalenzpunkte (ml)			Sich ergebende Formel		
$Pb(NO_3)_2 : Na_2MoS_4$		ber.	gef.				
		pH	kondukt.				
Direkte Titration							
$M/5$	$M/25$	3,00	5,00	3,20	— 3,20	5,00	$(1,5PbMoS_4 \cdot Na_2MoS_4)$ und
$M/25$	$M/150$	2,40	4,00	2,60	— 2,50	4,00	
$M/50$	$M/400$	1,86	3,12	2,00	— 1,90	3,10	$PbMoS_4$
Umgekehrte Titration							
$M/125$	$M/20$	4,00	4,15	4,10			$PbMoS_4$
$M/200$	$M/20$	2,50	2,60	2,60			
$M/450$	$M/50$	2,77	2,90	2,80			

Kurven der direkten Titrationen tritt ein scharfer Abfall im pH-Wert auf, der bei einer zugesetzten Menge von 0,6 Mol $Pb(NO_3)_2$ pro Mol Na_2MoS_4

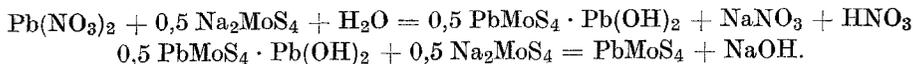
liegt und so die Bildung einer Additionsverbindung ($1,5 \text{ PbMoS}_4 \cdot \text{Na}_2\text{MoS}_4$) nahelegt. Setzt man weiter $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zu, so kann man keine weitere rasche Abnahme des pH-Wertes feststellen, sondern Ausbildung einer Pufferzone. Im Falle der umgekehrten Titration (Abb. 2) bewirkt schon der Zusatz kleiner Mengen Thiomolybdat ($\text{pH} \approx 10$) zur Bleinitratlösung ($\text{pH} \approx 5,2$) eine deutliche Abnahme des pH-Wertes des Systems, was man einer Freisetzung von H^+ -Ionen während der Reaktion zuschreiben kann. Diese Erscheinung kann man bis zum Zusatz von $0,5 \text{ Mol} \cdot \text{Na}_2\text{MoS}_4$ pro Mol $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ beobachten. Setzt man weiter Reagens zu, so fällt die H^+ -Ionen-Konzentration allmählich. Beim Endpunkt, der bei einem Mol-

Tabelle 2. Ergebnisse der amperometrischen Titrationsen

Molarität der Lösungen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{Na}_2\text{MoS}_4$		Äquivalenzpunkte (ml) ber.	gef.	Sich ergebende Formel
Direkte Titration				
$M/20$	$M/100$	4,00	4,00	PbMoS_4
$M/40$	$M/250$	3,20	3,20	
$M/80$	$M/400$	4,00	3,95	
Umgekehrte Titration				
$M/250$	$M/30$	2,40	2,40	PbMoS_4
$M/400$	$M/50$	2,50	2,45	
$M/600$	$M/80$	2,66	2,65	

verhältnis $\text{Pb}^{2+}:\text{MoS}_4^{2-} = 1:1$ liegt, beobachtet man eine steile Zunahme des pH-Wertes. Die Lage des Endpunkts läßt auf die Bildung von PbMoS_4 schließen.

Bei den Rücktitrationen ist interessant, daß im Anfang der Reaktion beachtliche Mengen H^+ -Ionen freigesetzt werden, was auf die Ausfällung von basischem Bleithiomolybdat zurückzuführen ist. Setzt man Thiomolybdat über das Molverhältnis $\text{Na}_2\text{MoS}_4:\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 1:2$ zu, so steigt der pH-Wert allmählich, um schließlich beim Endpunkt (Molverhältnis $\text{Pb}^{2+}:\text{MoS}_4^{2-} = 1:1$) scharf anzusteigen. Der allmähliche Anstieg des pH-Wertes ist darauf zurückzuführen, daß die H^+ -Ionen des Systems durch die OH^- -Ionen entfernt werden, die bei der Umwandlung des basischen Bleithiomolybdat in normales Thiomolybdat freiwerden. Die Reaktionsgleichgewichte können wie folgt formuliert werden:



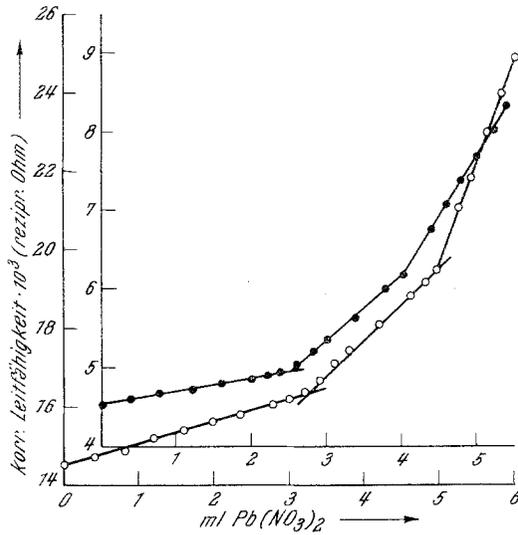


Abb. 3. Direkte konduktometrische Titrations von Na_2MoS_4 mit $Pb(NO_3)_2$. Kurve I: Zusatz von $M/5-Pb(NO_3)_2$ zu 25 ml $M/25-Na_2MoS_4$. Kurve II: Zusatz von $M/25-Pb(NO_3)_2$ zu 25 ml $M/150-Na_2MoS_4$

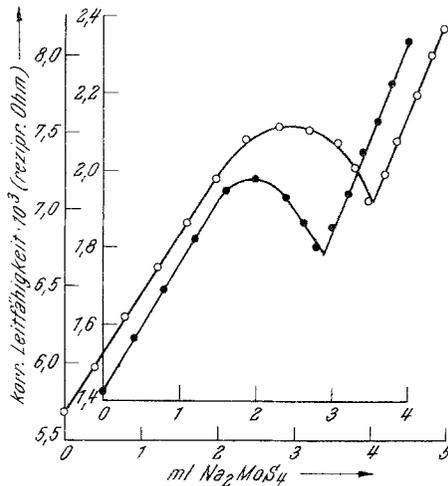


Abb. 4. Konduktometrische Rücktitrationen von $Pb(NO_3)_2$ mit Na_2MoS_4 . Kurve I: Zusatz von $M/20-Na_2MoS_4$ zu 25 ml $M/120-Pb(NO_3)_2$. Kurve II: Zusatz von $M/50-Na_2MoS_4$ zu 25 ml $M/450-Pb(NO_3)_2$

Direkte konduktometrische Titrations (Abb. 3), bei denen Bleinitrat als Titrationsflüssigkeit verwendet wird, zeigen zwei Knickpunkte in

den Kurven. Sie treten bei den Molverhältnisse 0,6 und 1,0 Mol Bleinitrat pro Mol Natriumthiomolybdat auf. Der erste entspricht der Bildung des Additionsproduktes ($1,5 \text{ PbMoS}_4 \cdot \text{Na}_2\text{MoS}_4$), das sich dann, wie der zweite Knick zeigt, in Bleithiomolybdat umwandelt.

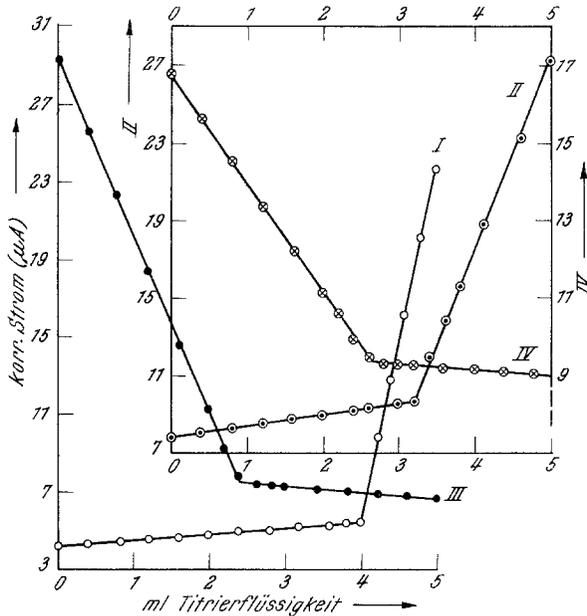
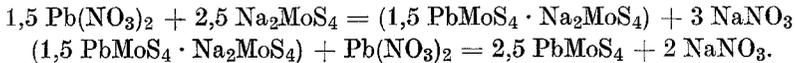


Abb. 5. Direkte amperometrische Titrations (III und IV) und amperometrische Rücktitrationen (I und II) von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und Na_2MoS_4 . Kurve I: Zusatz von $M/20\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2$ zu 20 ml $M/100\text{-Na}_2\text{MoS}_4$. Kurve II: Zusatz von $M/40\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2$ zu 20 ml $M/250\text{-Na}_2\text{MoS}_4$. Kurve III: Zusatz von $M/30\text{-Na}_2\text{MoS}_4$ zu 20 ml $M/250\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2$. Kurve IV: Zusatz von $M/80\text{-Na}_2\text{MoS}_4$ zu 20 ml $M/600\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2$



Die umgekehrten Titrations zeigen einen markanten Kurvenverlauf mit einem scharfen Anstieg der Leitfähigkeit im Anfangsstadium der Reaktion, was wahrscheinlich auf das Freiwerden der leicht beweglichen H^+ -Ionen zurückzuführen ist. Setzt man Na_2MoS_4 über das Verhältnis 0,5 Mol Na_2MoS_4 pro Mol $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hinaus zu, so nimmt die Leitfähigkeit ab und erreicht schließlich einen Endpunkt, nach dem sie wieder scharf ansteigt. Diese Beobachtungen erhärten die Aussagen der indirekten pH-Wert-Titrations, nämlich, daß als Folge der Bildung von basischem Bleithiomolybdat H^+ -Ionen freigesetzt werden, und daß das basische Thiomolybdat sich schließlich in Bleithiomolybdat umsetzt. Die V-förmigen

Kurven, die man nach dem Molverhältnis 0,5 Mol Natriumthiomolybdat pro Mol Bleinitrat erhält, ähneln stark den Kurven von Titrationsen starker Säuren und starker Basen und zeigen so deutlich die Entfernung der freigesetzten H^+ -Ionen.

Um unsere Aussagen noch weiter stützen zu können, verfolgten wir die Reaktion zwischen $Pb(NO_3)_2$ und Na_2MoS_4 auch noch durch amperometrische Titrationsen bei $U = -0,8$ V (gegen die gesätt. Kalomel-elektrode). Sowohl die direkten als auch die indirekten Titrationsen zeigen Knicke bei dem stöchiometrischen Endpunkt ($Pb^{2+} : MoS_4^{2-} = 1 : 1$), was die Ausfällung des normalen Bleithiomolybdats beweist.

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit dieser amperometrischen Titrationsen war hervorragend. Wir bemerkten, daß es nach jeder Reagenszugabe eine gewisse Zeit dauert, bis die Werte des pH, der Leitfähigkeit und der Stromstärke konstant werden. Es ist daher günstig, wenn man in der Nähe des Endpunktes kräftig rührt. Auch durch Zusatz von Alkohol kann man etwas bessere Kurvenverläufe erhalten.

Wegen der durch die Säuren verursachten Schwierigkeiten war es nicht möglich, die Reaktion von $Pb(II)$ mit den polymerisierten Species $(Mo_4S_{15})^{6-}$, $(Mo_2S_7)^{2-}$ und $(Mo_4S_{13})^{2-}$ zu untersuchen. HCl und H_2SO_4 bilden mit Blei unlösliche Salze und die Verwendung von HNO_3 ist durch ihre oxydierenden Eigenschaften beschränkt. Organische Säuren aber wandeln Na_2MoS_4 nicht in kondensierte Komplexionen um.

Die durch die elektrometrischen Methoden gefundene Zusammensetzung des Bleithiomolybdats wurde auch noch durch gravimetrische Analysen bestätigt. Aus Raumgründen kann hier nicht auf Details dieser Untersuchungen eingegangen werden. $PbMoS_4$ ist selbst in heißer konz. HCl äußerst wenig löslich, jedoch löst es sich teilweise in HNO_3 . Der unlösliche Rückstand besteht aus MoO_3 . Die Unlöslichkeit des $PbMoS_4$ in verd. wie konz. Salzsäure läßt vermuten, daß keinerlei PbS mit dem Bleithiomolybdat ausgefällt wird.

Eine vergleichende Untersuchung der Reaktion von $Pb(NO_3)_2$ mit Na_2MoS_4 mit Hilfe von drei verschiedenen elektrometrischen Methoden beweist zwingend, daß im pH-Bereich 3,0—4,8 Bleithiomolybdat der Formel $PbMoS_4$ gebildet wird. Der Verlauf der Titrationskurven gibt gute Informationen über den Reaktionsverlauf.

Die Autoren danken der C.S.I.R., Neu-Dehli, für die Verleihung der Mitgliedschaft an einen von ihnen (*M.C.J.*), und Prof. *R. M. Advani*, Vorstand des Malaviya Regional Engineering College, Jaipur, für die zur Verfügung gestellten Forschungsmöglichkeiten.