

ИНВЕРСИОННО-ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Mo(VI) НА РТУТНОМ ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. И. Карнаухов, Б. В. Иосипчук

Электрохимическое концентрирование молибдена на поверхности индикаторного электрода возможно в виде малорастворимых соединений различной химической природы. Показано [1], что в растворах, содержащих молибдат-ионы, при анодной поляризации ртутного электрода (+0,4 В отн. н. к. э.) на его поверхности осаждается молибдат ртути, способный количественно восстанавливаться в последующем катодном цикле. Восстановление Mo(VI) из кислых растворов приводит к образованию на поверхности электрода твердой фазы $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2—3]. В соответствии с диаграммой состояния молибдат-ионов [4] механизм процесса без учета промежуточных стадий может быть представлен выражением $\text{MoO}_4^{2-} + 2e + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Этот факт был использован [5] для концентрирования молибдена на электроде в виде висячей ртутной капли с последующим электрохимическим окислением осадка в хронопотенциометрическом режиме при постоянном токе, а также в инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде при постепенно снижающемся потенциале [6].

Нами изучена электрохимическая инверсия молибдена на ртутном пленочном электроде в хронопотенциометрическом режиме с заданным сопротивлением. Дифференциальные хронопотенциограммы регистрировались низкочастотным осциллографом С1-19Б по схеме, описанной ранее [7]. Индикаторный электрод цилиндрической формы выполнен из серебряной проволоки диаметром 0,20 см, вмонтированной в стеклянную трубку с помощью эпоксидной смолы. Рабочая поверхность электрода, покрытая слоем ртути ~20 мкм, составляла ~0,15 см². Измерения выполнены относительно насыщенного каломельного электрода. Для удаления остаточных количеств молибдена с поверхности электрода после каждого измерения его промывали в насыщенном растворе КОН. Стандартный раствор молибдена готовили растворением металлического порошка в HNO_3 [8]. В качестве фона использовали ацетатный буферный раствор + 3 М NaCl с добавками сернокислого гидразина. Растворы готовили из препаратов квалификации «х. ч.» на дважды перегнанной воде. Сернокислый гидразин перекристаллизовывали из воды и высушивали при 150°. Раствор гидразина хранили отдельно при pH 1,5—2,0 [9] и смешивали с фоном непосредственно перед работой. Оптимальный потенциал электролиза ($\varphi_{\text{эл}} = -1,0$ В) был выбран в области предельного тока восстановления Mo(VI) на основании исследования зависимости переходное время окисления $\text{MoO}_2(\text{т}_{\text{Mo(IV)}}$) — потенциал электролиза (рис. 1).

Количество электричества, затрачиваемое на осаждение оксида молибдена, более чем в 2 раза превышает количество электричества, выделяющееся при его окислении [5]. Этот факт является следствием сопряженного окисления Mo(IV) → Mo(V) (Mo(V) не образует малорастворимых соединений на поверхности электрода) остаточными количествами растворенного кислорода. В связи с этим в качестве агента, стабилизирующего Mo(IV), нами в состав фона был введен сернокислый гидразин.

Из сравнения соответствующих редокс-потенциалов [10] следует, что в присутствии сернокислого гидразина подавляется окислительная активность целого ряда окислителей, в том числе растворенного кислорода. Последнее обстоятельство особенно благоприятно, так как позволяет проводить электролиз без предварительного удаления кислорода. Кроме того, в кислой среде соли гидразина медленно взаимодействуют с молибдат-ионами [11], образуя промежуточный продукт электродной

реакции $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$, что, на наш взгляд, также должно способствовать эффекту накопления.

При постоянных условиях электролиза была исследована зависимость количества $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на электроде от содержания сульфата гидразина в составе фона (рис. 2). С целью исключения влияния концентрации водородных ионов на редокс-потенциал гидразина в составе фона опыты были выполнены при постоянном значении pH 4,6—4,7.

В области малых концентраций соли гидразина величина $\tau_{\text{Mo(VI)}}$ медленно возрастает, но при дальнейшем увеличении содержания гидразин-сульфата резко увеличивается, достигая постоянного значения,

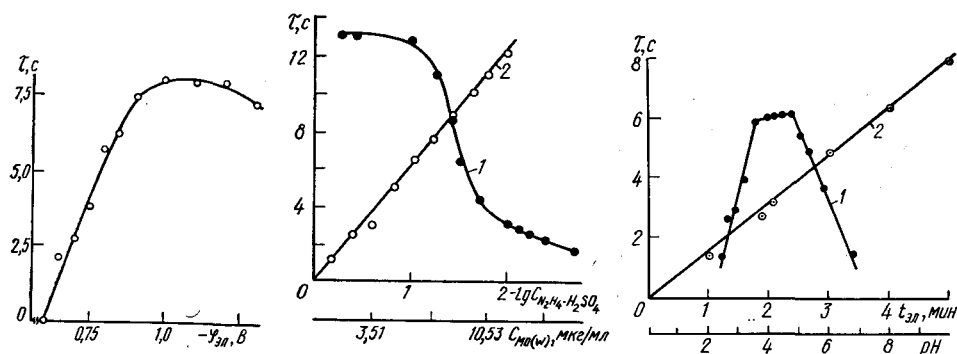


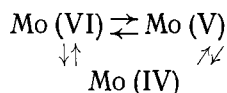
Рис. 1. Зависимость переходного времени окисления $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от потенциала электролиза.

Рис. 2. Зависимость переходного времени окисления $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от концентрации: 1 — сульфата гидразина ($C_{\text{Mo(VI)}} = 23,4$ мкг/мл); 2 — Mo(VI) в растворе. $t_{\text{эл}} = 1$ мин.

Рис. 3. Зависимость переходного времени окисления $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от pH раствора (1) и времени электролиза (2): 1 — $C_{\text{Mo(VI)}} = 7,78$ мкг/мл, $t_{\text{эл}} = 2$ мин; 2 — $C_{\text{Mo(VI)}} = 2,34$ мкг/мл.

начиная с $0,1 \text{ M N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Характер кривой, по-видимому, отражает изменение скорости взаимодействия гидразина с растворенным кислородом. Начиная с $0,1 \text{ M N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, раствор не содержит кислорода и поэтому выход по току $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ стабилизируется, достигая максимального значения. Согласно данным рис. 2, использование соли гидразина в составе фона позволяет в 5—10 раз увеличить количество диоксида молибдена на поверхности электрода и тем самым повысить чувствительность.

Восстановительные свойства гидразина сильно зависят от pH раствора (в реакции участвует 4 протона). Концентрация водородных ионов также в значительной степени влияет на равновесие



регулируя скорость образования гидратированного диоксида молибдена. В связи с этим была исследована зависимость переходного времени окисления диоксида молибдена от pH раствора (рис. 3). В области $\text{pH} < 2,5$ осаждение диоксида молибдена не наблюдается вследствие образования растворимых продуктов электровосстановления [3]. В интервале pH 3,5—5,0 электроосаждение осадка достигает максимума и далее уменьшается, что, по-видимому, связано с образованием электрохимически неактивных гомонуклеарных комплексов [4]. На основании проведенных исследований выбран оптимальный фон — $3 \text{ M NaCl} + 0,5 \text{ M CH}_3\text{COONa} + 0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0,1 \text{ M N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, состав которого во всех опытах не менялся.

Окисление локализованного на поверхности электрода диоксида молибдена зависит от совокупности различных параметров и не подда-

ется строгому математическому анализу. Однако окисление в хронопотенциометрическом режиме с заданным сопротивлением позволяет с помощью нагрузочного сопротивления регулировать этот процесс. В связи с этим была исследована зависимость переходного времени окисления диоксида молибдена от сопротивления окислительной цепи. В области небольших сопротивлений цепи лимитирующим фактором переходного времени является кинетика электродного процесса. Начиная с 2,5 кОм скорость окисления осадка определяется сопротивлением цепи. С увеличением сопротивления линейно возрастает время окисления, что в условиях аналитического использования приема позволяет регулировать чувствительность определений. Оптимальное значение нагрузочного сопротивления равно 20 кОм.

Для оценки возможности концентрирования диоксида молибдена в аналитических целях при стандартизованных условиях опыта была исследована зависимость переходного времени окисления осадка от времени электролиза (рис. 3) и концентрации Мо (VI) в растворе (рис. 2). Линейный характер этих графиков с достаточно большим угловым коэффициентом свидетельствует о возможности количественного определения Мо (VI) в растворе. При проведении электролиза в течение 20 мин достигнута чувствительность 0,067 мкг/мл Мо (VI). Коэффициент вариации отдельных измерений не превышает 9 %.

Исследования показали, что определение Мо (VI) возможно в присутствии избытка целого ряда анионов-окислителей: NO_3^- (5000 : 1), ClO_3^- (500 : 1), VO_3^- (250 : 1), MnO_4^- (250 : 1). Одной из важных особенностей данного приема является то, что WO_4^{2-} не образует электрохимически активной твердой фазы на поверхности электрода и 100-кратный избыток его не мешает определению Мо (VI). Однако электроосаждение $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ затруднено в присутствии больших количеств анионов, образующих с Мо (VI) электрохимически неактивные гетерополиоксиды (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-}). Количественно не осаждается диоксид молибдена и в присутствии анионов-лигандов, образующих растворимые комплексные соединения с продуктами восстановления Мо (VI). К ним относятся $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, ЭДТА⁴⁻ и др. Из катионов определению мешают только те, которые накапливаются в амальгаме при потенциалах $< -1,0$ В и окисляются в области потенциалов, совпадающих с потенциалом окисления $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($-0,28$ В).

Полученные данные представляют интерес, с одной стороны, для развития представлений о гетерогенных топохимических электродных процессах, и с другой — могут послужить основой для разработки конкретных высокочувствительных методик определения молибдена.

1. Брайнина Х. З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз.— М.: Химия, 1972.—192 с.
2. Lagrange P., Schwing J. P. Sur la formation d'un film semi-conducteur lors de la reduction polarographique des ions paramolybdiques.— C. R. Acad. Sci., Ser. C., 1966, 263, N 9, p. 848—849.
3. Lagrange P., Swing J. P. Etude de la reduction electrochimique sur cathode de mercure des solutions pue acides de molibdate de sodium en presence de chlorure de sodium.— Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, N 2, p. 536—540.
4. Яцимирский К. Б., Алексеева И. И. О состоянии молибденовой кислоты в слабокислых растворах.— Журн. неорганической химии, 1959, 4, № 4, с. 818—822.
5. Lagrange P., Swing J. P. Microdetermination of molybdenum by anodic stripping at constant current using the hanging mercury drop electrode.— Anal. Chem., 1970, 42, N 14, p. 1844—1845.
6. Пнев В. В., Попов Г. Н., Назарев В. Г. Определение Мо (VI) методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде.— Журн. аналит. химии, 1973, 28, № 10, с. 2050—2052.
7. Карнаузов А. И., Гриневич В. В., Скобец Е. М. Дифференциальный вариант инверсионной хронопотенциометрии с заданным сопротивлением в окислительной цепи.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 7, с. 718—723.
8. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.— М.: Наука, 1964.—399 с.
9. Panwar K. S., Mathur N. K., Rao S. P. Hydrazine as a titrimetric reagent in iodometry.— Anal. Chim. Acta, 1961, 24, N 6, p. 541—545.

10. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах.— М.: Изд-во иностр. лит., 1954.—103 с.
11. Анкудинова Е. В. О взаимодействии молибдатов с гидразин-сульфатом.— Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1963, вып. 143, с. 11—15.

Украинская
сельскохозяйственная академия

Поступила
10 июля 1981 г.

УДК 541.138

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ $TiCl_4$ В НИЗКОПЛАВКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Н. Х. Туманова, Н. М. Сарнавский, Л. В. Богданович, В. Н. Бельдий, Г. Н. Новицкая

Титан, как защитное покрытие на других материалах, обладает ценными свойствами — малым удельным весом, хорошей пластичностью, высокой жаростойкостью, а также коррозионной стойкостью. Электроосаждение титана из водных растворов связано со значительными трудностями из-за электроотрицательного значения его потенциала и относительно высокого перенапряжения на нем водорода. Кроме того, метод диффузионного титанирования из расплавленных сред или газовой фазы не обеспечивает хорошей адгезии покрытия с подложкой. Более успешными можно считать попытки получения титановых покрытий из расплавов. Результаты исследований обобщены в работах [1, 2]. В качестве электролитов применяли расплавленные хлоридные, фторидные, смешанные хлоридно-фторидные и бромидные ванны.

С целью снижения температуры процесса титанирования из расплавов мы рассмотрели электрохимическое поведение $TiCl_4$ в некоторых низкотемпературных органических расплавах. Были исследованы карбамид, сульфамат аммония, формиат аммония и ацетамид, поскольку эти вещества устойчивы при температуре плавления и использовались в качестве фонов при полярографических исследованиях [3—5]. В качестве методов исследования применяли съемку потенциодинамических кривых и хронопотенциометрию. Органические реактивы перекристаллизовывали из бидистиллята, а затем сушили в вакууме при 120° около 10 ч. Для съемки поляризационных кривых использовали платиновый торцевой индикаторный электрод ($d_{Pt_{тп}} = 0,5$ мм), при хронопотенциометрических измерениях — платиновую иглу длиной 3 мм и диаметром 0,5 мм. Электродом сравнения служил полуэлемент $Ag/Ag^+ +$ исследуемое органическое вещество.

Потенциодинамические кривые восстановления $TiCl_4$ из расплавленного карбамида получены в атмосфере аргона при 150° (рис. 1). На кривой наблюдалась одна волна, высота которой прямо пропорциональна концентрации (из-за летучести $TiCl_4$ концентрацию ионов титана в расплаве определяли аналитически). Наклон графика в полулогарифмических координатах $\varphi - \lg \frac{i}{i_a - i}$ соответствует одноэлектронному процессу при величине электрохимического коэффициента $\alpha = 0,6$ (рис. 2). Поскольку рентгеновский анализ покрытия, полученного при электролизе карбамидного расплава, свидетельствует о том, что в покрытии обнаруживается металлический титан, полученные данные можно объяснить двояко. Наблюдаемая волна является результатом слияния двух или более волн, соответствующих ступенчатому разряду Ti^{4+} . Возможно также образование слаборастворимых солей низших степеней валентностей титана, восстановление которых может происходить при потенциалах, отрицательнее потенциала разложения фона. Аналогичные кривые получены также в ацетамиде. Потенциал разложения фона относительно Ag/Ag^+ -электрода сравнения равен 0,7 В. Расчет кривой