

61.7.24
2755

ROCZNIKI CHEMJI

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO

BIBLIOTEKA
Instytutów Chemicznych
Uniwersytetu Politechniki
we WROCŁAWIU

REDAKTOR:
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI:
A. DORABIALSKA

ROCZNIK 1929

TOM IX



WARSZAWA 1929

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDANO Z ZASIŁKU MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

W. F. JAKÓB i W. TRZEBIATOWSKI.

Potencjometryczne studjum niektórych równowag w roztworach, zawierających molibden sześćcio- i pięciowartościowy.

Etude potentiométrique des équilibres dans les solutions contenant le molybdène penta- et hexavalent.

(Otrzymano 26.IX.29).

W badaniach nad redukcją związków sześciowartościowego molibdenu hydrazyną ¹⁾, stwierdzono tworzenie się w pewnych warunkach kwa-

sowości kompleksu oksydacyjno-redukcyjnego o anjonie: $\left[\begin{array}{c} \text{MoO}_2 \\ \text{V} \end{array} \begin{array}{c} \text{VI} \\ \text{MoO}_4 \\ \text{O} \\ (\text{OH})_7 \end{array} \right]'$

będącego jednym z większej ilości możliwych pośrednich stadiów redukcji molibdenu z szóstego stopnia wartościowości na piąty, i wystudjowano metodę częściowej redukcji molibdenianów hydrazyną dla celów otrzymywania kompleksów oksydacyjno-redukcyjnych. Studjum pozostałych kompleksów oksydacyjno-redukcyjnych metodami preparatywnymi zdawało się nam wobec zauważonej u nich skłonności do hydrolitycznego rozpadu i wobec nieznajomości warunków ich powstawania oraz niedającego się przewidzieć składu stechiometrycznego, zadaniem zbyt trudnem.

Z metod chemii fizycznej nastroczała się przedewszystkiem metoda potencjometrycznego miareczkowania roztworów molibdenianów związkami pięciowartościowego molibdenu. Wychodziliśmy bowiem z założenia, że powstawanie kompleksów oksydacyjno-redukcyjnych z oksydatora:

MoO_4'' , i reduktora: $\text{Mo} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{V} \end{array} (\text{OH})_3$ przy współudziale jonu: H' winno się odbyć na wartościach potencjałów oksydacyjno-redukcyjnych.

¹⁾ p. praca poprzednia.

Dotychczasowe badania nad elektrochemią molibdenu, a w szczególności nad zmianą potencjału oksydacyjno-redukcyjnego w zależności od postępującej redukcji prowadzone przez szereg badaczy jak: H. H. Willard i F. Fenwick¹⁾, Tomicek²⁾, E. Müller³⁾, Britzinger i Oschatz⁴⁾, szły w kierunku znalezienia dogodnej potencjometrycznej metody dla ilościowego oznaczania molibdenu. Redukcję prowadzono z reguły w roztworach silnie zakwaszonych, używając różnych, często bardzo energicznie działających, reduktorów. Zagadnieniem biegu redukcji molibdenu sześciowartościowego zajmował się Chilesotti⁵⁾. Posługiwał się on metodą elektrolitycznej redukcji, której bieg śledził między innymi potencjometrycznie. W wyniku badań otrzymał dwa skoki potencjału, odpowiadające redukcji Mo_{VI} na Mo_{V} i Mo_{V} na Mo_{III} . Tworzenia się kompleksów oksydacyjno-redukcyjnych zauważyć nie mógł, gdyż badania te były prowadzone podobnie, jak badania wyżej wymienionych autorów, w warunkach wykluczających tworzenie się kompleksów oksydacyjno-redukcyjnych.

1. Materiały wyjściowe.

Jako materiały wyjściowe służyły:

1. Dla sporządzania roztworów sześciowartościowego molibdenu: zwykły para-molibdenian amonowy: $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6] \frac{(\text{NH}_4)_5}{\text{H}_5}$. Roztwór jego posiada słabo-kwaśną reakcję; p_{H} zmierzone kolorymetrycznie wynosi dla rozcieńczonych roztworów ok. 4.9. Związek ten dysponuje poza tym pięcioma równoważnikami H^+ na 6MoO_4^{2-} jak to wynika z jego składu i pewną ilością zamaskowanych równoważników OH^- , gdyż pod wpływem jonów H^+ tworzy szereg soli bardziej kwaśnych.

2. Dla sporządzania roztworów molibdenu pięciowartościowego służyła sól Klasona: $\left[\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Cl}_5 \end{smallmatrix} \right] (\text{NH}_4)_2$. Sól w stanie stałym posiada barwę zieloną, w roztworach barwę jasno-brunatną wskutek hydrolizy. Roztwory zhydrolizowane posiadają silnie kwaśną reakcję od wolnego kwasu solnego. Ponieważ stężenia jonów wodorowych i ogólna zawartość kwasu w układzie wywierają znaczny wpływ na przebieg tworzenia się kompleksów oksydacyjno-redukcyjnych, przeto hydroliza soli Klasona odszczepiającej wolny kwas solny w układzie naszych doświadczeń posiadała pierwszorzędne znaczenie. Niżej podajemy wyniki badań nad jej przebiegiem.

¹⁾ H. H. Willard i F. Fenwick, Journ. Chem. Soc. **45** 928 (1923).

²⁾ Tomicek, Rec. de trav. Chim. **43** 768 (1924).

³⁾ E. Müller, Ztsch. Elektrochimie **33** 5 (1927).

⁴⁾ Britzinger u. Oschatz, Ztsch. anorg. Chem. **165** 221 (1927).

⁵⁾ Chilesotti, Ztsch. Elektrochimie **12** 173 (1906).

2. Badanie przebiegu hydrolizy soli Klasona.

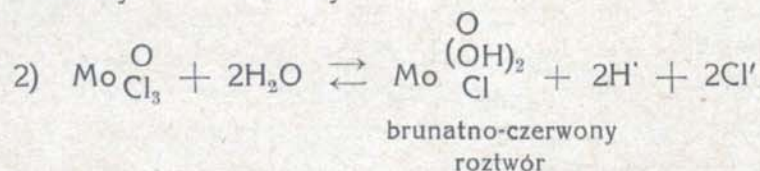
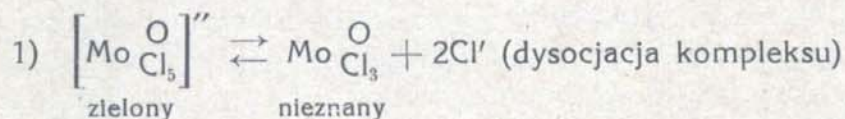
Przebieg hydrolizy badano, mierząc zmiany stężenia jonu wodorowego, pod wpływem doprowadzonych jonów OH'.

W tym celu roztwór soli Klasona o oznaczonym stężeniu, praktycznie wolnej od Mo_{VI} miareczkowano amonjakiem, mierząc równocześnie potencjał zanurzonej w roztworze elektrody wodorowej względem elektrody kalomelowej jako zerowej. Do pomiarów użyto zwykłego urządzenia kompensacyjnego z opornicą zatyczkową i elektrometrem kapilarnym jako wskaźnikiem. Wyniki podaje niżej załączona tabela.

Roztwór 3.9024 g $[\text{MoCl}_3] (\text{NH}_4)_2 = 0.01208$ mola w 100 cm³ wody.

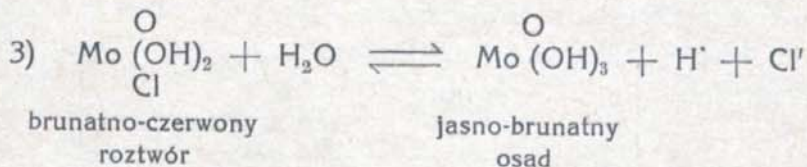
Dodana ilość NH ₃		Stosunek molarny wprowadzo- nych jonów OH' do Mo _V	Potencjał elektrody wodorowej	pH'	U W A G I
w gra- mach	w mo- lach				
—	—	0	— 0.342	1.00	Reakcja względem Indyka- torów silnie kwaśna.
0.268	0.0157	1.30	— 0.342	1.00	
0.419	0.0246	2.04	— 0.349	1.12	Pojawienie się pierwszego zmętnienia przy silnie kwaś- nej reakcji.
0.488	0.0287	2.38	— 0.356	1.24	
0.712	0.0418	3.47	— 0.735	7.77	Osadzenie się wodorotlen- ku, reakcja alkaliczna.

Wyniki pomiarów interpretujemy następująco: Ponieważ po wprowadzeniu dwu równoważników OH' na jeden mol soli Klasona ma się do czynienia jeszcze z roztworem klarownym i dopiero po nieznacznym zwiększeniu stężenia OH' rozpoczyna się wydzielanie osadu, wnioskujemy, że pierwsze etapy hydrolizy są następujące:



Równanie (2), wskazujące na tworzenie się domniemanego zasadowego chlorku pięciowartościowego molibdenu, wyjaśnia przyczynę silnie kwaśnego odczynu częściowo zobojętnionych czerwono-brunatnych roztworów pierwotnie jasno-zielonej soli Klasona. Silnie kwaśna reakcja, trwająca przy wprowadzaniu jeszcze dalszej ilości amonjaku i przy rów-

noczesnem wydzielaniu się osadu wodorotlenku molibdenylu tłumaczy równanie (3).

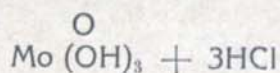


Utrzymywanie się w osadzie wodorotlenku molibdenylu obok wolnego kwasu solnego wskazuje na niewątpliwie bardzo mały iloczyn rozpuszczalności $\text{Mo} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ (\text{OH})_3 \end{array}$.

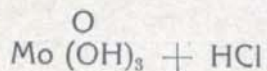
3. Sporządzanie roztworów.

W doświadczeniach używano bądź to roztworów czystego para-molibdenianu (MoVI), albo też roztworów z dodatkiem kwasu, lub zasady. Stężenie ze względu na zawartość MoO_3 oznaczano przez odparowanie odmierzonej próbki, wysuszenie i słabe wyżarzenie. Ważono MoO_3 . Roztwory soli Klasona zastosowano albo niezobojętniane, albo też częściowo zobojętnione amonjakiem. Zobojętnienie w myśl wyników poprzedniego rozdziału nie mogło przekraczać dwu równoważników H^+ na jeden mol soli Klasona.

Działanie roztworów niezobojętnionych można uważać w myśl uzyskanych wyników badań nad hydrolizą soli Klasona jako działanie:



działanie zaś roztworów ze zobojętnionymi dwoma równoważnikami H^+ jako działanie:



Zawartość molarną $\text{MoO}(\text{OH})_3$ w roztworach tych wyznaczano oksydometrycznie, miareczkując nadmanganianem w obecności Fe^{+++} (alun żelazowo-amonowy) i kwasu siarkowego, przy znaczniejszym rozcieńczeniu.

4. Metodyka pomiarów potencjometrycznych.

W pomiarach potencjometrycznych miareczkowano przeważnie roztwory molibdenianu rozmaicie zakwaszonego, roztworami rozmaicie zobojętnianej soli Klasona. Niekiedy postępowano przeciwnie t. zn. roztwór soli Klasona był roztworem miareczkowanym, roztwór molibdenianu roztworem miareczkującym.

W łaźni termostatycznej ogrzewanej zapomocą wrzącego benzenu; stała temperatura roztworu w granicach 0.5°C wynosiła około 70°C . Próbkę po odpowiednim zakwaszeniu lub zalkalizowaniu rozcieńczano do objętości około 250 cm^3 . Roztwór miareczkujący dopuszczano z biurety, mieszając energicznie. Potencjał ogniwa:

Pt (gładka blacha)	Roztwór $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$	KCl nasyć.	KCl $\frac{1}{1}\text{ n}$	HgCl	Hg
--------------------	---	---------------	-------------------------------	------	----

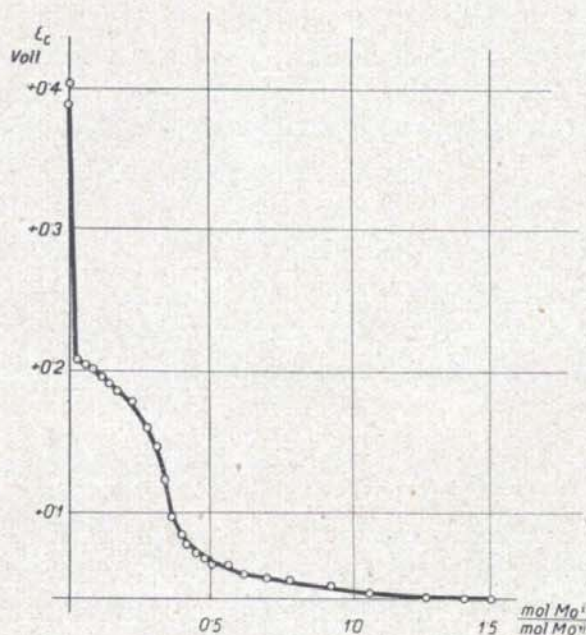
mierzone metodą kompensacji z elektrometrem kapilarnym, co 1 cm^3 lub co $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ doprowadzonego roztworu.

5. Wyniki pomiarów.

Wyniki wszystkich pomiarów przedstawiono graficznie. Odcięte wykresów, z wyjątkiem wykresu 2 mierzą stosunek molarny $\text{Mo}^{\text{V}}:\text{Mo}^{\text{VI}}$ w danym momencie miareczkowania panujący, rzędne—potencjał elektrody platynowej względem elektrody kalomelowej jako zerowej. Do każdego pomiaru dodano opis szczegółowy doświadczenia.

Liczby porządkowe wykresów i dotyczącego tekstu zastosowano te same.

Pomiar 1. Roztwór 0.6095 g MoO_3 w formie paramolibdenianu amonowego $= 4.38\text{ mola Mo}^{\text{VI}}$ zakwaszono zapomocą $6\text{ cm}^3\text{ HCl}$ (1:4), rozcieńczono do 250 cm^3 i miareczkowano roztworem niezobojętnionej soli Klasona o stężeniu 4.008 g w 100 cm^3 wody ($1\text{ cm}^3 = 0.123\text{ mola Mo}^{\text{V}}$).



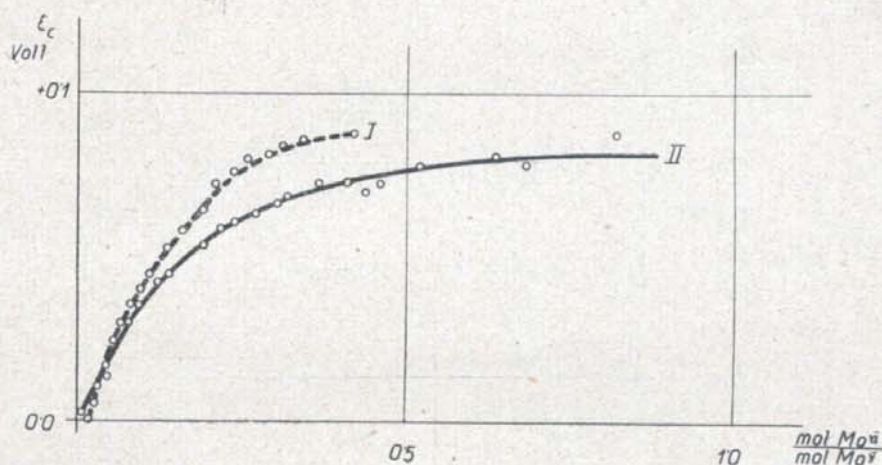
Rys. 1

Roztwór po dodaniu już pierwszej kropli roztworu Mov przybrał barwę niebieską, która utrzymała się do końca miareczkowania. Potencjał elektrody Pt z początku szybko opadał, następnie zaś niemal się ustalił.

Pomiary 2a i b. Postępowano przeciwnie niż w przypadku poprzednim, miareczkowano mianowicie roztwór Mov przez Mov_1 . Odpowiednio do tego odcięte wykresu 2 mierzą wyjątkowo nie stosunek molarne $\text{Mov}:\text{Mov}_1$, lecz jego odwrotność.

Pomiar 2a. (Krzywa I) 2.0003 g soli *Klasona* w 250 cm^3 wody. Roztwór miareczkujący: 1.1177 g MoO_3 jako paramolibdenian amonowy z 10 cm^3 1-norm. kwasu solnego w objętości 100 cm^3 .

Pomiar 2b. (Krzywa II) 2.0010 g soli *Klasona* ze zobojętnionymi prawie dwoma równoważnikami H^+ . Roztwór miareczkujący: 1.217 g MoO_3 jako paramolibdenian amonowy zobojętniony nieco amoniakiem (0.179 g NH_3) w 100 cm^3 .



Rys. 2

Roztwór w pomiarze 2a przybrał odrazu barwę niebieską, w pomiarze 2b początkowo zielona barwa przeszła w niebieską. Bieg krzywych potencjału jest odwróceniem biegu z doświadczenia 1.

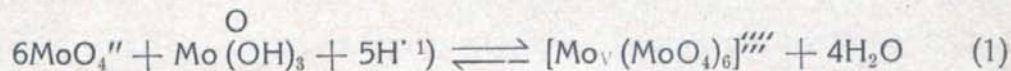
W obu pomiarach uzyskano ostatecznie ustalenie się potencjału na poziomie bliskim tego jak w doświadczeniu 1, przy niebieskiej barwie roztworu.

Pomiar 3a i b. Miareczkowano roztwory molibdenianów o kwasowości paramolibdenianu amonowego, zapomocą soli *Klasona* ze zobojętnionymi dwoma równoważnikami H^+ .

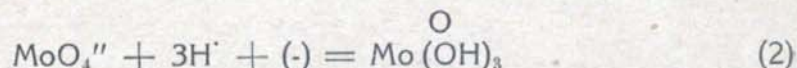
W pomiarze 3a (krzywa I), użyto roztworu 1.0004 g $\text{MoO}_3 = 6.95$ mola, rozpuszczonego w amoniaku, zobojętnionego następnie kwasem solnym, zadanego nadmiarem 2 cm^3 kwasu solnego 1:4. Łączna objętość roztworu ca 250 cm^3 . Roztwór miareczkujący soli *Klasona* (zobojętn. j. w.) zawierał 4.0023 g = 0.0123 mola w 100 cm^3 .

W pomiarze 3b (krzywa II), zastosowano zwykły paramolibdenian amonu w ilości 1.0175 g $\text{MoO}_3 = 7.06$ mola MoO_3 w ca 200 cm^3 . Roztwór miareczkujący zobojętnionej j. w. soli *Klasona* zawierał: 4.0005 g = 0.123 mola w 100 cm^3 .

Tworzenie się tego rodzaju kompleksu musi być związane z wyczerpywaniem oksydatora MoO_4'' i jonu wodorowego w myśl szematu:



Równocześnie przebiegająca reakcja potencjałotwórcza dla układu oksydacyjno-redukcyjnego $\text{Mo}_{VI}/\text{Mo}_V$ wyrazi się równaniem:



Stosując do równania (1) klasyczne prawo działania mas, do równania (2) klasyczną teorię ogniwa otrzymamy:

$$\frac{[\text{MoO}_4'']^6 [\text{H}^+]^5 [\text{Mo}_{(\text{OH})_3}^{\text{O}}]}{[\{\text{Mo}(\text{MoO}_4)_6\}''']} = K \quad (3)$$

$$\varepsilon = E + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{MoO}_4''] [\text{H}^+]^3}{[\text{Mo}_{(\text{OH})_3}^{\text{O}}]} \quad (4)$$

gdzie E oznacza potencjał normalny, F jak zwykle stałą Faraday'a. Wartość więc potencjału elektrody platynowej, będącej w równowadze z układem oksydacyjno-redukcyjnym $\text{Mo}_{VI}/\text{Mo}_V$, w razie tworzenia się w roztworze kompleksu oksydacyjno-redukcyjnego wyliczy się z równań (3) i (4) następująco:

$$\varepsilon = E' + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{MoO}_4'']^7 [\text{H}^+]^8}{K[\{\text{Mo}(\text{MoO}_4)_6\}''']} \quad (4)$$

Jak widać z równania (5) spadek stężeń MoO_4'' i H^+ przy równoczesnem tworzeniu się kompleksu w razie malej wartości stałej K musi wpłynąć wydatnie na wartość potencjału, gdyż licznik czynnika logarytmowanego występuje w piętnastej potęgze.

Po przekroczeniu punktu stechiometrycznego wprowadzanie dalszej ilości nawet zubożonej soli K l a s o n a powoduje skutek hydrolitycznego jej rozkładu dalszy wzrost stężenia jonów H^+ . Działanie ich może polegać nie tylko na podwyższaniu wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, lecz co ważniejsze na rozkładczem ich działaniu na utworzony kompleks i na tworzeniu nowego kompleksu oksydacyjno-redukcyjnego. Tym nowym kompleksem jest, jak to z opisu doświadczeń wynika, błękit molibdenowy. Ponieważ, jak widać z dotychczasowych pomiarów, utworzeniu się błękitu molibdenowego we wszystkich wypadkach towarzyszy ustalenie się potencjału na wysokości około $+0.02$ Volta względem elektrody kalomelowej, przeto po przekroczeniu punktu ste-

¹⁾ Jony wodorowe pochodzą tu po części z molibdenianu, po części z wprowadzonej soli K l a s o n a. Paramolibdenian posiada właśnie na $6\text{MoO}_4'' + 5\text{H}^+$ (p. w.).

chiometrycznego układ zdąża do podwyższenia i ustalenia potencjału na wymienionej wysokości. Te dwie przyczyny t. j. tworzenie się kompleksu oksydacyjno-redukcyjnego i następny rozkład jego z utworzeniem błękitu molibdenowego powodować mogą naszym zdaniem osobliwy bieg krzywych potencjału w doświadczeniu 3 i jego ostateczne ustalenie prawdopodobnie wskutek utworzenia się elektrody niemetalicznej niewrażliwej na zmiany potencjału oksydacyjno-redukcyjnego.

6. Dalsze pomiary potencjometryczne i wnioski z nich wypływające.

Następny pomiar potencjometryczny miał za zadanie zbadanie wpływu jonów OH' na bieg prawego ramienia ostatnio opisanych krzywych, a więc tam, gdzie poczyną tworzyć się błękit molibdenowy, znieczulający zdaniem naszym elektrodę.

Doświadczenie wykonano następująco:

Pomiar 4. 0.9990 g MoO_3 jako paramolibdenian amonowy w 200 cm^3 wody, miareczkowano roztworem soli Klasona ze zubożenionami prawie dwoma równoważnikami H' . Otrzymano minimum w punkcie stechiometrycznym $1 \text{ Mo}_V : 6 \text{ Mo}_{VI}$ (p. wykres 4).

Po przekroczeniu minimum, nie dodając narazie roztworu soli Klasona, dodano trzy razy po 0.72 g NH_3 w formie rozcieńczonego roztworu. Barwa roztworu za każdym dodaniem amoniaku przechodziła od niebieskawej, przez zieloną ku brunatno-czerwonej, przyczem pod koniec wydzielił się osad $\text{Mo}_{(\text{OH})_6}^0$. Za każdym dodaniem amoniaku następował znaczny spadek potencjału (p. odnośne punkty na wykresie, odpowiadające jednej i tej samej odciętej), świadcząc o uwrażliwieniu elektrody po zniszczeniu błękitu molibdenowego i o znacznym wpływie stężenia jonów H' na potencjał oksydacyjno-redukcyjny. Podczas dalszego miareczkowania roztworem soli Klasona, potencjał wzrastał, przy czerwono-brunatnej barwie roztworu i zawieszonym nadal w roztworze $\text{Mo}_{(\text{OH})_6}^0$, i ustalił się na poziomie, niższym jednakowoż niż w doświadczeniach poprzednich. Czy i w tym doświadczeniu ustalenie się potencjału można przypisywać śladom ewentualnie utworzonego błękitu, tego wobec czerwono-brunatnej barwy roztworu nie można napewno twierdzić. Możliwe też, że w tym przypadku pasywizacja elektrody nastąpiła pod wpływem wodorotlenku molibdenyłu.

Pomiar 5 przeprowadzono w celu zbadania wpływu stężenia jonów H' na położenie minimum potencjału. Do roztworu 0.9989 g MoO_3 w formie paramolibdenianu dodano 0.46 g octanu sodowego i 2 cm^3 $\frac{1}{1}$ n kwasu octowego. Dodatek ten miał spełnić rolę regulatora stężeń jonów H' osłabiającego działanie kwasu solnego wprowadzanego z solą Klasona. Roztworem miareczkującym był roztwór 4.0000 g = 0.0123 mola soli Klasona w 100 cm^3 ze zubożenionami dwoma równoważnikami H' .

chiometrycznego układ zdąża do podwyższenia i ustalenia potencjału na wymienionej wysokości. Te dwie przyczyny t. j. tworzenie się kompleksu oksydacyjno-redukcyjnego i następny rozkład jego z utworzeniem błękitu molibdenowego powodować mogą naszym zdaniem osobliwy bieg krzywych potencjału w doświadczeniu 3 i jego ostateczne ustalenie prawdopodobnie wskutek utworzenia się elektrody niemetalicznej niewrażliwej na zmiany potencjału oksydacyjno-redukcyjnego.

6. Dalsze pomiary potencjometryczne i wnioski z nich wypływające.

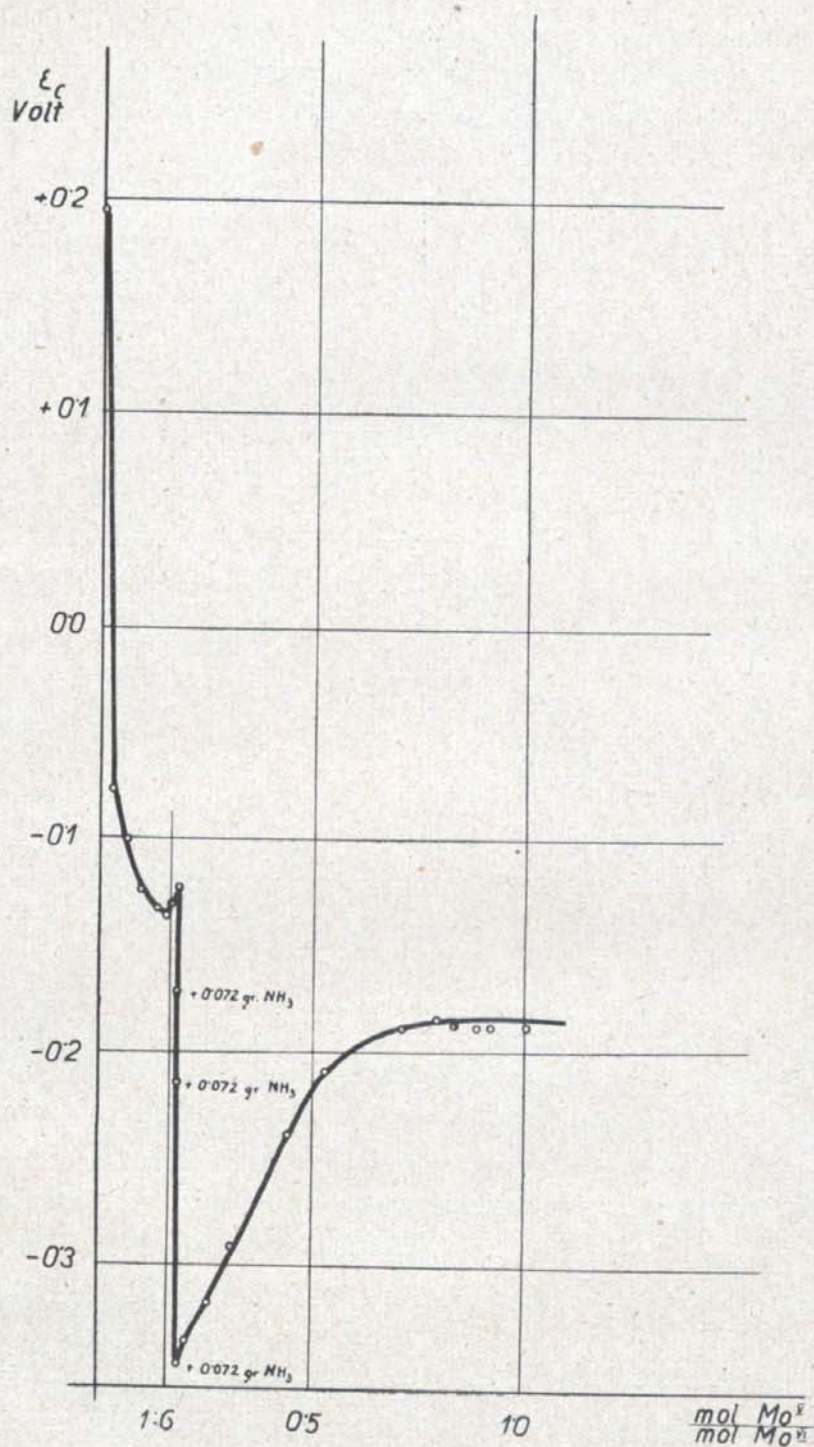
Następny pomiar potencjometryczny miał za zadanie zbadanie wpływu jonów OH' na bieg prawego ramienia ostatnio opisanych krzywych, a więc tam, gdzie poczyną tworzyć się błękit molibdenowy, znieczulający zdaniem naszym elektrodę.

Doświadczenie wykonano następująco:

Pomiar 4. 0.9990 g MoO_3 jako paramolibdenian amonowy w 200 cm^3 wody, miareczkowano roztworem soli Klasona ze zubożeniami prawie dwoma równoważnikami H' . Otrzymano minimum w punkcie stechiometrycznym 1 Mov : 6 MovI (p. wykres 4).

Po przekroczeniu minimum, nie dodając narazie roztworu soli Klasona, dodano trzy razy po 0.72 g NH_3 w formie rozcieńczonego roztworu. Barwa roztworu za każdym dodaniem amoniaku przechodziła od niebieskawej, przez zieloną ku brunatno-czerwonej, przyczem pod koniec wydzielił się osad $\text{Mo}_{(\text{OH})_3}^{\text{O}}$. Za każdym dodaniem amoniaku następował znaczny spadek potencjału (p. odnośne punkty na wykresie, odpowiadające jednej i tej samej odciętej), świadcząc o uwrażliwieniu elektrody po zniszczeniu błękitu molibdenowego i o znacznym wpływie stężenia jonów H' na potencjał oksydacyjno-redukcyjny. Podczas dalszego miareczkowania roztworem soli Klasona, potencjał wzrastał, przy czerwono-brunatnej barwie roztworu i zawieszonym nadal w roztworze $\text{Mo}_{(\text{OH})_3}^{\text{O}}$, i ustalił się na poziomie, niższym jednakowoż niż w doświadczeniach poprzednich. Czy i w tym doświadczeniu ustalenie się potencjału można przypisywać śladom ewentualnie utworzonego błękitu, tego wobec czerwono-brunatnej barwy roztworu nie można napewno twierdzić. Możliwe też, że w tym przypadku pasywizacja elektrody nastąpiła pod wpływem wodorotlenku molibdenylu.

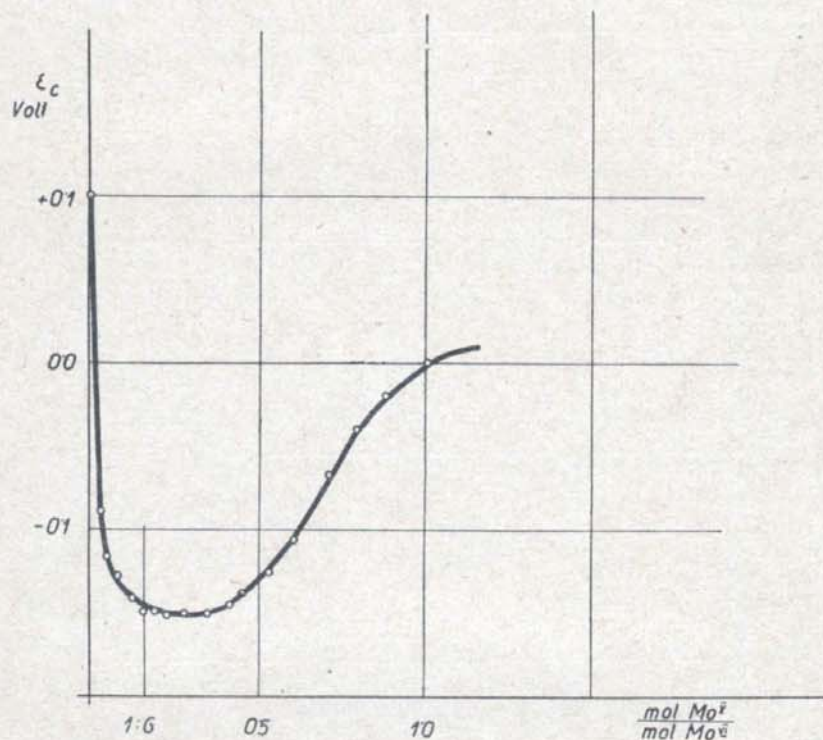
Pomiar 5 przeprowadzono w celu zbadania wpływu stężenia jonów H' na położenie minimum potencjału. Do roztworu 0.9989 g MoO_3 w formie paramolibdenianu dodano 0.46 g octanu sodowego i 2 cm^3 $\frac{1}{1}$ n kwasu octowego. Dodatek ten miał spełnić rolę regulatora stężeń jonów H' osłabiającego działanie kwasu solnego wprowadzanego z solą Klasona. Roztworem miareczkującym był roztwór 4.0000 g = 0.0123 mola soli Klasona w 100 cm^3 ze zubożeniami dwoma równoważnikami H' .



Rys. 4

Minimum potencjałów uzyskano daleko poza punktem stechiometrycznym 1 MoV : 6 MoVI. Barwa roztworu była podczas miareczkowania zielona. Niebieskie zabarwienie wystąpiło dopiero podczas ustalania się potencjału, które nastąpiło na poziomie, jak w doświadczeniach 1—3.

Opóźnienie ustalania się potencjału wynika tu niewątpliwie ze zmniejszenia się stężenia jonów H^+ pod wpływem anjonów kwasu octowego. Małe zaś stężenie jonów H^+ nie sprzyja tworzeniu się błękitu mo-



Rys. 5

libdenowego, wpływającego według naszej hipotezy ustalająco. Zmniejszenie stężenia jonów wodorowych potrzebnych dla reakcji kompleksotwórczej wpłynęło również opóźniając na pojawienie się minimum.

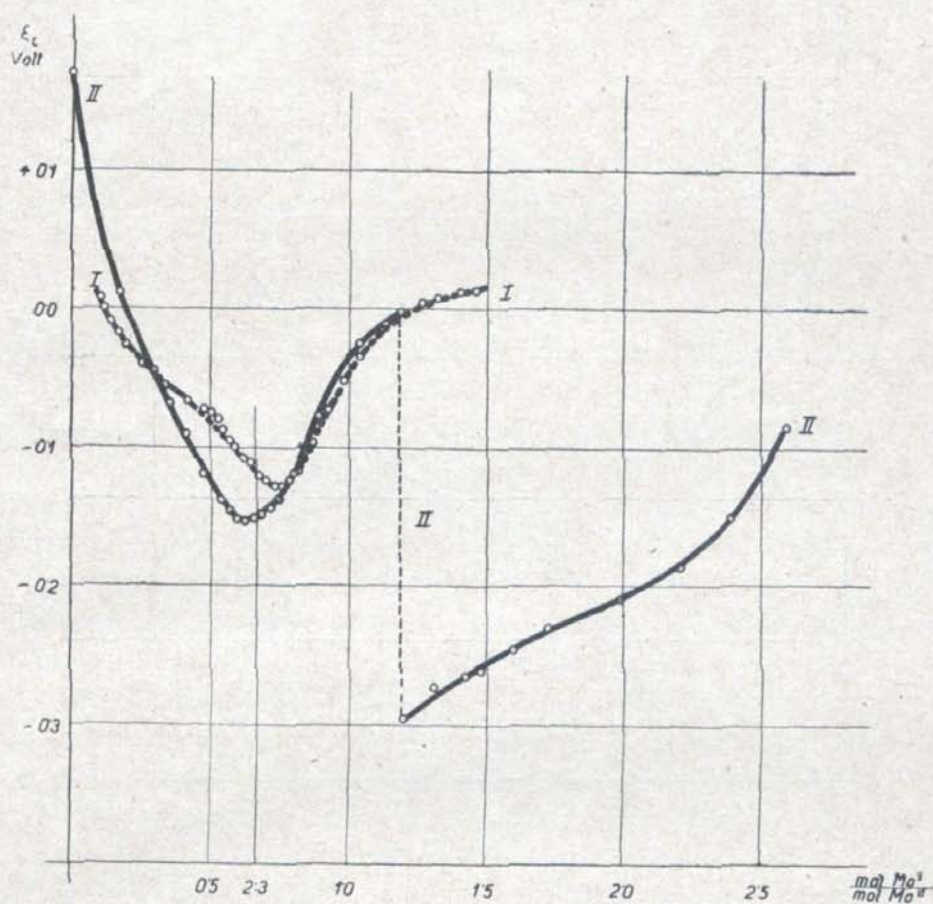
7. Miareczkowanie potencjometryczne roztworów molibdenianów o słabo alkalicznej początkowej reakcji.

Doświadczenia jakościowe wykazały, że roztwory paramolibdenianu amonowego zobojętnione amonjakiem do słabo alkalicznej reakcji miareczkowane roztworami soli Klasona częściowo zobojętnionej amonjakiem dają roztwory barwy czerwono-brunatnej, przechodzącej później w niebieską. Pomiar ilościowy: 6a, 6b i 7 doprowadziły do wykrycia nowego minimum potencjałów w punkcie stechiometrycznym $2\text{MoV} : 3\text{MoVI}$.

Roztwór miareczkujący soli Klasona o zobojętnionych dwu równoważnikach H^+ zawierał 4,0000 g = 0,0123 mola w 100 cm³.

Roztwory molibdenianu zawierały w pomiarze 6a: 0,6345 g MoO_3 , w pomiarze 6b: 0,6000 g MoO_3 , w pomiarze 7—0,5955 g MoO_3 .

W pomiarze 6b dodano w punkcie $Mo_V : Mo_{VI} = 1,18$, po przekroczeniu minimum 0,18 g NH_3 pod postacią rozcieńczonego roztworu, w pomiarze 7 postąpiono podobnie w punkcie $Mo_V : Mo_{VI} = 0,67$.



Rys. 6.

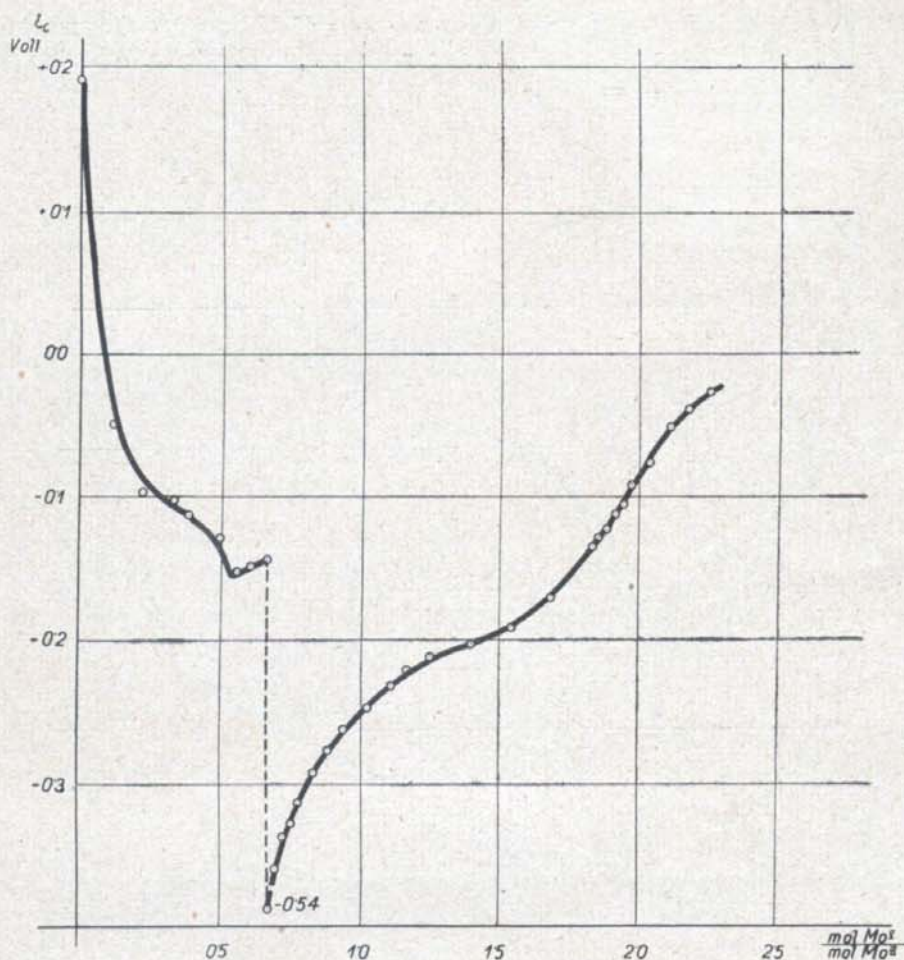
Krzywa I wykresu 6 z pomiaru 6a ma 'bieg zupełnie podobny do krzywej z doświadczenia 3a i 3b (p. wykres 3).

Ustalenie się potencjału następuje na poziomie zbliżonym do ówczesnego. Krzywe z pomiarów 6b i 7 (wykres 7), przypominają krzywą z pomiaru 4, wykazując załamanie w miejscu dodania amoniaku.

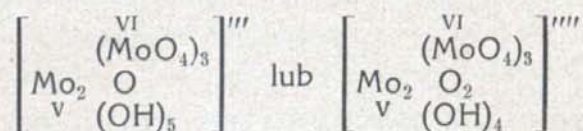
Minima wszystkich trzech krzywych są względem siebie nieco przesuwane, leżą jednak niedaleko punktu stechiometrycznego $2Mo_V : 3Mo_{VI}$.

Wnioski z pomiarów 6a, 6b i 7.

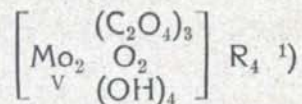
Charakterystyczny bieg krzywych w ostatnich pomiarach tłumaczymy tą samą hipotezą co poprzednio. Minimum potencjału odpowiadać może istnieniu w roztworze kompleksu oksydacyjno-redukcyjnego o anionie:



Rys. 7.

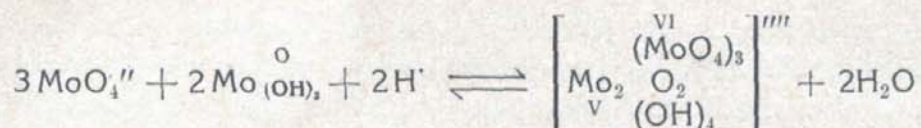


Istnienie tego ostatniego kompleksu barwy czerwono-brunatnej jest o tyle prawdopodobne, że znane są analogiczne kompleksy Mo_V z resztami dwuzasadowych kwasów organicznych również czerwonej barwy np.



Tworzenie się powyższego kompleksu oksyd.-red. musi być także związane z wyczerpywaniem jonów utleniających MoO_4^{VI} i H^+ według szematu:

¹⁾ Barbieri, Atti Acad. d. Lincei (5) **25** 1 775 (1916).



Stąd wniosek, że w razie dostatecznie małej stałej równowagi dla kompleksotwórczej reakcji nastąpi podczas miareczkowania poza punktem stechiometrycznym pod wpływem nadmiernej ilości jonów H^+ , pochodzących od kwasu solnego soli Klasona, rozkład kompleksu, utworzenie błękitu, co związane jest ze wzrostem i następnym ustaleniem potencjału. Ustalenie się jego zachodzi rzeczywiście na poziomie zbliżonym do zauważonego w poprzednich doświadczeniach.

8. *Prace preparatywne.*

Usiłowania otrzymania kompleksu oksydac.-red. o składzie: $1\text{Mo}_V : 6\text{Mo}_{VI}$ napotykały na znaczne trudności. Przy zmieszaniu odpowiednich ilości roztworów molibdenianu amonowego z częściowo zubożonej soli Klasona i po dodaniu alkoholu, wydzielony po pewnym czasie osad zawierał: 1) skupienia zielonych igieł krystalicznych, 2) wydłużone intensywnie niebieskie słupy, 3) żółte bezpostaciowe skupienia, 4) niekiedy większe jasno-zielone kryształy. Świadczyło to, że w roztworze przy stosunku stechiometrycznym $1\text{Mo}_V : 6\text{Mo}_{VI}$ zachodzi bardzo złożony stan równowagi.

Dalsze usiłowania zdążyły do wyodrębnienia jednej z faz stałych układu. Jako taką wybraliśmy fazę złożoną z niebieskich wydłużonych słupów, gdyż żółte kłaczki, będące niewątpliwie wodorotlenkiem molibdenyłu, mogły być tylko produktem dysocjacji i hydrolizy pierwotnego kompleksu; faza złożona z zielonych igieł okazała się nietrwałą, z biegiem czasu znikła bowiem, a na jej miejsce tworzyły się wielkie jasne zielone kryształy, dające się łatwo otrzymać w stanie prawie czystym, a będące prawdopodobnie mieszaniną izomorficzną jednego z molibdenianów amonowych z jakimś kompleksem oksydac.-red., gdyż ich zawartość Mo_2O_5 była znikoma i dochodziła do 0,8%.

W dalszych doświadczeniach stwierdzono, że tworzeniu się większych ilości kryształów niebieskich sprzyja nadmiar molibdenianu i niska temperatura. Fazy tej w stanie czystym bezpośrednio nie otrzymano nigdy. Wystudowano tylko warunki, w których tworzy się ona w dość znacznej ilości pod postacią niezbyt dużych kryształów, obok bardzo dużych jasno zielonych kryształów i drobnych kłaczków wodorotlenku molibdenylu tak, że zastosowanie frakcjonowanego szlamowania umożliwiło jej wyodrębnienie. Szczegółowe warunki przedstawiają się następująco:

Paramolibdenian amonowy w ilości 15 g w 100 cm³ wody, zredukowano na gorąco za pomocą 0,15 g siarczanu hydrazyny¹⁾ dodano 2,0 g

¹⁾ p. pracę poprzednią.

chlorku amonowego i po oziębieniu do temperatury pokojowej zadano 50 cm³ alkoholu 96%. Wydzielone żółte kłaczkki natychmiast odsączono, dodano ponownie 30 cm³ alkoholu i pozostawiono na 15 godzin w temperaturze 8—10° C. Wydzieloną mieszaninę jasno zielonych kryształów, mniejszych niebieskich i drobnych żółtych kłaczek poddano frakcjonowanemu szlamowaniu, używając jako medjum ług pokrystaliczny (po każdorazowym użyciu dekantowany i filtrowany). We frakcji średniej zebrano produkt czysty. Przemyto go alkoholem 75%, 96% i eterem i suszono na powietrzu. Wydatek poszczególnego doświadczenia wynosi tylko 0,1—0,3 g, gdyż większość preparatów pozostawała w odpadkowych frakcjach.

Własności: Kryształy pod mikroskopem silnie dwulomne kształtu wydłużonych, prostokątnych, spłaszczonych słupów, o prostym znikaniu światła. Pleochroizm w tonach: granatowo-niebieski, jasno-zielony. W masie ciemno-niebieskie silnie błyszczące igły na powietrzu nieograniczenie trwałe. W wodzie zimnej rozpuszcza się bardzo łatwo z barwą ciemno-niebieską, która rychło, szybciej na gorąco przechodzi wskutek hydrolyzy w zieloną, charakterystyczną dla minimum potencjału pomiaru 3a i b.

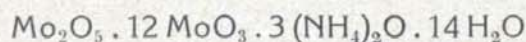
Analizę związku przeprowadzono następującymi metodami:

1. Całkowitą ilość molibdenu oznaczono przez słabe wyżarzenie próbek około 0,05 g, ważąc otrzymany MoO₃ z dokładnością do 0,00001 g.

2. Niedomiar tlenu (zawartość Mo₂O₅) oznaczono metodą utlenienia związku zapomocą amonjakalnego azotanu srebra. Zastosowano metodę opracowaną specjalnie przez Collenberga¹⁾ dla badań niższych stopni utlenienia molibdenu.

3. Amon jako azot i równocześnie wodę oznaczono metodą centigramową spalań E. Suchardy i B. Bobrańskiego²⁾, zmodyfikowaną tylko tyle, że wypływający z rurki do spalań azot przechodził przez rurkę systemu Pregla z chlorkiem wapniowym.

Z analiz wypadł następujący skład:

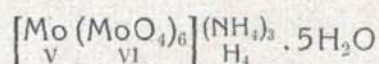


		Obliczono	Znaleziono
	(całkowita zawartość)		83,41%
MoO ₃		83,60%	83,10%
			11,13%
Mo ₂ O ₅		11,30%	11,29%
			6,77%
(NH ₄)O		6,47%	7,14%
H ₂ O		10,48%	10,37%

¹⁾ O. Olsson, Collenberg, Ztschr. anorg. Chem. 121, 281 (1922).

²⁾ E. Sucharda i B. Bobrański, Roczniki Chemji 8, 290 (1928).

Ze składu ilościowego, zakładając, że ma się do czynienia z kompleksem anjonowym, w którym Mo_V jest sześćo-koordynatywnym, wynika następujący wzór budowy:



9. Badanie potencjometryczne kompleksu.

Badania preparatywne potwierdziły istnienie kompleksu o składzie stosunkowym $1\text{Mo}_V:6\text{Mo}_{VI}$, przewidzianego na podstawie hipotezy wysnutej z potencjometrycznego miareczkowania. Celem stwierdzenia czy minimum potencjału doświadczenia 3a, b pochodzi od otrzymanego kompleksu przeprowadzono na roztworach gotowego preparatu odpowiednie potencjometryczne miareczkowania. I tak: potencjał elektrody platynowej zanurzonej w roztworze 0,02 mola powyższego związku względem $^{1/1}$ n kalomelowej elektrody wynosił natychmiast po sporządzeniu roztworu $+0,072$ V, po 20 min. $-0,048$ V, po ogrzaniu do 70°C $-0,111$ V, a więc tyle prawie, ile wynosi potencjał minimalny w doświadczeniach 3a i b. Zapomocą miareczkowania tego roztworu roztworem częściowo zobojętnionej soli Kłasona udało się odtworzyć prawe ramię krzywych doświadczeń 3a i b. Dodatek natomiast czystego paramolibdenianu amonowego do roztworu kompleksu nie powoduje wzrostu potencjału. Lewe ramię krzywych z doświadczeń 3a i b można odtworzyć dopiero przy współudziale kwasu, który tak długo, jak długo nie utworzy się błękit molibdenowy, wpływa w kierunku wzrostu dodatnich wartości potencjału.

Z doświadczeń nad zachowaniem się opisanego kompleksu wynika, że minimum potencjału zauważone w dośw. 3a, 3b i 4, odpowiada roztworom tego kompleksu, tworzącego się w czasie miareczkowania, jednakowoż w maksimum shydrolizowanego.

Streszczenie.

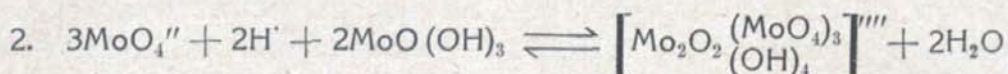
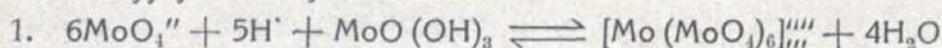
1. Roztwory molibdenianu amonowego miareczkowano potencjometrycznie zapomocą roztworu soli Kłasona $\left[\underset{V}{\text{Mo}} \underset{\text{Cl}_5}{\text{O}} \right] (\text{NH}_4)_2$. Kwasowość molibdenianu zmieniano w niezbyt szerokich granicach, kwaśno zaś działający roztwór soli Kłasona w większości przypadków częściowo zobojętniano. W niektórych z tych doświadczeń zauważono charakterystyczny spadek potencjału do minimum, następne narastanie i ostateczne ustalenie na poziomie około $+0,02$ V.

2. Droga powyższą wykryto dwa minima potencjałów, odpowiadające stosunkom molekularnym $\text{Mo}_V:\text{Mo}_{VI}=6:1$ i $\text{Mo}_V:\text{Mo}_{VI}=3:2$. Pierwsze minimum pojawia się w roztworach molibdenianu niezobojętnionego, przy zielonej barwie roztworu, drugie minimum występuje w ra-

zie zobojętnienia roztworu molibdenianu do reakcji słabo alkalicznej za pomocą amonjaku. Drugiemu minimum towarzyszy barwa czerwono-brunatna.

3. Zauważono, że z narastaniem potencjału po przekroczeniu minimum roztwór niebieszczeje i, że ustalenie potencjału zachodzi po utworzeniu się błękitu molibdenowego.

4. Z powyższych spostrzeżeń wyciągnięto wniosek, że przyczyną spadku potencjału jest tworzenie się w roztworze kompleksów oksydacyjno-redukcyjnych w myśl szematów:



Obie reakcje prowadzą do zmniejszenia się stężeń oksydatorów: MoO_4'' i H^+ i tem samem do spadku potencjału oks-red. $\text{Mo}_{\text{VI}}/\text{Mo}_{\text{V}}$ tak długo jak tworzy się kompleks odpowiadający owemu minimum. Jako przyczyny zaś ustalania się potencjału po przekroczeniu minimum, dopatrujemy się w utworzeniu na elektrodzie platynowej warstewki błękitu molibdenowego niewrażliwej na zmiany potencjałów oksydacyjno-redukcyjnych.

5. Na drodze preparatywnej stwierdzono, że odpowiadający pierwszemu minimum kompleks oks.-red. rzeczywiście istnieje. Wyodrębniono związek: $\left[\text{Mo}_{\text{V}}(\text{MoO}_4)_6 \right]_{\text{H}_4}(\text{NH}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Podano metodę jego otrzymania i własności.

6. Usiłowania, zmierzające do wyodrębnienia kompleksu o składzie stosunkowym $2\text{Mo}_{\text{V}} : 3\text{Mo}_{\text{VI}}$, dały wynik ujemny.

Lwów. Politechnika.
Zakład Chemji Nieorganicznej.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

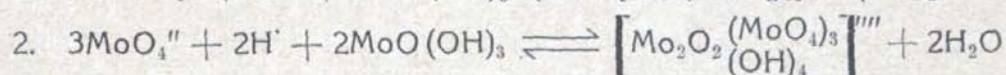
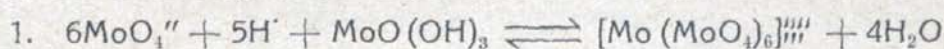
1. Es wurde potentiometrisch die Titrierung von Lösungen des Ammoniummolybdats mittels Lösungen des Klason'schen Salzes verfolgt. Die Acidität des Molybdats wurde in engen Grenzen verändert, diejenige der sauer reagierenden Lösung des Klason'schen Salzes wurde dagegen fast in allen Fällen teilweise neutralisiert. In einigen dieser Experimente wurde ein besonderes Potentialgefälle und sein nachheriges Anwachsen, sowie definitive Einstellung bei ca. $+ 0,02$ V beobachtet.

2. Auf diesem Wege wurden zwei Potentialminima, den molekularen Verhältnissen $\text{Mo}_{\text{V}} : \text{Mo}_{\text{VI}} = 1:6$ und $= 3:2$ entsprechend, ermittelt.

Das erste Potentialminimum erscheint bei grüner Farbe der Lösung in den nicht neutralisierten Lösungen des Molybdats, das zweite bei ihrer Neutralisation mittels Ammoniak. Es entspricht ihm eine rot-braune Farbe der Lösung.

3. Nach dem Überschreiten des Minimums bläut sich die Lösung beim gleichzeitigen Anwachsen des Potentials, welches dann infolge der Bildung von Molybdänblau beständig bleibt.

4. Aus diesen Beobachtungen wurde die Folgerung gezogen, dass für das Potentialgefälle die Bildung eines Oxydations-Reduktions-komplexes in der Lösung nach folgendem Schema verantwortlich ist:



Bis zur Bildung eines dem Minimum entsprechenden Komplexes führen beide Reaktionen zu einer Verringerung der Oxydatoren: MoO_4'' u. H^+ und infolgedessen verändern sie die Ox-Red-Potentiale in Richtung der negativen Werte. Als Grund für die Stabilisierung des Potentials nach dem Überschreiten des Minimums wird von uns die Passivierung der Platinelektrode durch die Bildung eines Molybdänblauüberzugs angesehen.

5. Auf präparativem Wege wurde festgestellt, dass der dem ersten Minimum entsprechender Ox-Red-komplex wirklich existenzfähig ist und auch in folgender Zusammensetzung und Struktur isoliert wurde:

$[\text{Mo}(\text{MoO}_4)_6] \begin{smallmatrix} (\text{NH}_4)_3 \\ \text{H}_4 \end{smallmatrix} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Es wurde die Methode seiner Darstellung und seine Eigenschaften angegeben.

6. Die Versuche den Komplex mit den molaren Verhältnissen von $2\text{MoV} : 3\text{MoVI}$ auszuscheiden sind gescheitert.

Lemberg. Technische Hochschule.
Institut für anorganische Chemie.