

## Die Polarographische Bestimmung des Molybdations.

von Kazuo SAITO.

(Eingegangen am 6. Juli 1948.)

Die polarographische Reduktion des Molybdations ist bisher nur wenig untersucht worden. F. A. Uhl<sup>(1)</sup> gibt an, dass Molybdat in milchsaurer Lösung zwei Stromstufen gibt, von denen die zweite zur quantitativen Bestimmung geeignet sei. Aber nach R. Höltje und R. Geyer<sup>(2)</sup> kommt das Uhlsche Verfahren für die praktische Analyse kaum in Frage; sie haben die polarographische Reduktion des Molybdatins in mancher sauren Lösungen geprüft. Außerdem haben G. Thanheiser, J. Willem<sup>(3)</sup> und M. v. Stackelberg und seine Mitarbeiter<sup>(4)</sup> auch über dieses Problem gearbeitet.

Ich habe das polarographische Studium des Molybdations durchgeführt, um näher kennen zu lernen, ob die Stromspannungskurve des Molybdatins auf die quantitative Analyse dieses Elementes angewandt werden kann. Da das Ziel dieser Arbeit die analytische Auswertung des Polarogramms ist, handelt es sich hier nicht um die elektrochemische Natur der Stufenwelle

**Die Grundlösung.** Für den praktischen Gebrauch ist einfache Zusammensetzung wünschenswert. Von der grossen Zahl der Grundlösungen ist die Nitrat-Lactat Lösung nützlich. Uhl hat eine Lösung von solcher Art gegeben, aber sein Rezept scheint mir für die quantitativen Zwecke nicht befriedigend. Meiner Erfahrung nach ist die folgende Zusammensetzung geeignet.

### Grundlösung 1.

Ammoniumnitrat	2M	40cem	} Auf 100cem aufgefüllt (A.P. + 0.26 zu Normal Kalomel Elektrode)
Salpetersäure	6N	10cem	
Milchsäure	2N	10cem	

Molybdat Lösung

In Abb. 1 wird das Polarogramm mit der Grundlösung 1 aufgenommen angegeben. In dieser ist die Stufenhöhe proportional der Konzentration des Molybdations.

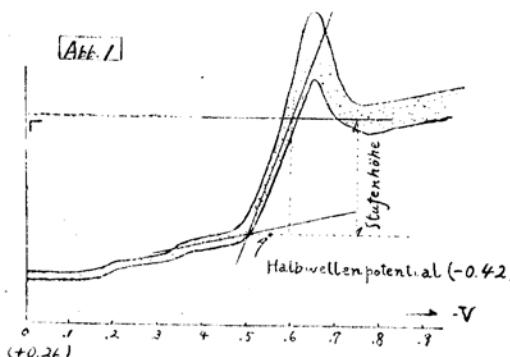
Die Hinzufügung des Oxalats ist zwar für die Proportionalität der Höhe nicht unentbehrlich, aber bei der Gegenwart des Phosphat- bzw.

(1) F.A. Uhl: *Z. Anal. Chem.*, **110** (1937) 102.

(2) R. Höltje & J. Geyer: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **246** (1941) 258.

(3) G. Thanheiser & R. Willems: *Arch. Eisenhüttenwes.* **13** (1940) 73.

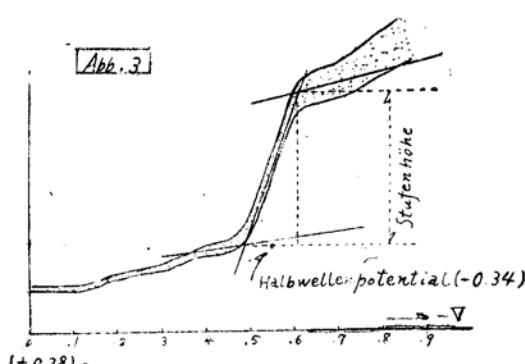
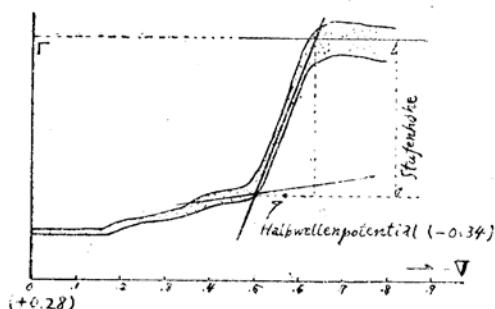
(4) M.v. Stackelberg, P. Klinger, W. Koch & E. Krath: *Techn. Mitt. Krupp* **6** (1939) 75.



Germanations hindert es die Fällung des entsprechenden Heteropoly-molybdat, was im Falle der Anwendung dieser Methode auf die Analyse jener Ionen sehr vorteilhaft ist. Daher wird die Grundlösung der folgenden Zusammensetzung empfohlen.

### Grundlösung 2.

Ammoniumnitrat	2M	40ccm	Auf 100ccm aufgefüllt (A.P. +0.28 zu Normal Kalomel Elektrode)
Salpetersäure	6N	10ccm	
Milchsäure	2N	10ccm	
Oxalsäure 2aq.		2.5g	
Molybdat Lösung			



In Abb. 2 wird das Polarogramm mit dieser Grugdlösung aufgenommen gezeigt. Die Menge der Salpetersäure (6N) muss mehr als 5ccm in 100ccm der Lösung betragen (0.3N). Wenn es nicht so ist, vermindert sich die Stufenhöhe des Molybdäns und wird die Proportionalität verloren. Ist der Salpetersäuregehalt zu gross, wird eine Stufenkurve, wie in Abb. 3 gezeigt, gewonnen; aber die Proportionalität wird aufrechterhalten. Gelatin, Tylose oder anderes Kolloid soll nicht dasein.

**Arbeitsweise und Versuchsergebnisse.** Für die Herstellung der Normallösung brauchen wir das Ammoniummolybdat auf dem Markt. (10mg Mo/ccm, 1mg Mo/ccm). In ein 100ccm Becherglas wird die Normallösung (Probelösung) mit einer Messpipette getan und mit 15ccm Wasser versetzt. Hierauf wird Oxalsäure hinzugesetzt und mit Hilfe von geringem Erwärmen gelöst. Nach Zusatz von Ammoniumnitrat und Salpetersäure wird die Lösung gekühlt und in einen 100ccm Kolben gegossen. Dann wird sie mit Milchsäure versetzt und auf 100ccm aufgefüllt. Aus dem Kolben werden 10ccm mit Pipette durchgezogen und in ein kleines Becherglas gegossen. Die Vertreibung des Sauerstoffes ist nicht nötig.

Die Polarogramme wurden mit einem Polarographen des "Yanagimoto's" aufgenommen. Eine Kapillare mit einer Tropfengeschwindigkeit von 1 Tröpfchen in 3 Sekunden ist für die Kathode geeignet. Die Quecksilberhöhe muss während der gesamten Arbeiten konstant bleiben. Nach dem Aufnehmen des Polarogramms der Probelösung wird ein wenig Normallösung mit einer Messpipette hinzugesetzt und sie noch einmal polarographiert. Die Menge des anfänglich hinzugefügten Molybdäns wird nach der Stufenhöhen der zwei Polarogramme berechnet. Die Ergebnisse zeigen sich in Table 1. Die Maximumempfindlichkeit des Galvanometers ist  $4 \times 10^{-8}$ .

Tabelle 1.

No.	Gemenge des Mo genommen	Empf. Galvs.	Oxalsäure	Gemenge des Mo gefunde
1	0.60 mg	1/100	--	0.61 mg
2	1.00	"	--	0.99
3	1.00	"	--	0.98
4	0.50	1/50	+	0.51
5	1.00	1/50	+	1.04
6	0.46	1/20	-	0.46
7	0.46	1/50	+	0.46
8	1.10	1/100	+	1.10
9	1.10	"	+	1.16
10	0.31	1/20	+	0.36
11	0.11	1/20	+	0.12

Je höher die Empfindlichkeit des Galvanometers, desto undeutlicher die Krümmung der Stromspannungskurve. Daher ist diese

Methode für die genaue Bestimmung von Molybdän weniger als 0.1mg nicht wünschenswert. Die Form dieses Polarogramms verändert sich nicht ohne Rücksicht auf den Vorhandensein der geringen Mengen von Phosphor bzw. Germanium; daher kann die obige Methode auf die quantitative Analyse solches Elementes angewandt werden.

**Zusammenfassung.** Ein kleines Gemenge des Molybdäns kann mit Hilfe von einer neuen Grundlösung, die aus Ammoniumnitrat, Salpetersäure, Milchsäure und Oxalsäure besteht, durch polarographische Methode genau bestimmt werden. Der Prozess ist verhältnismässig leicht und erfordert nicht lange Zeit

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor Kenjiro Kimura für seine freundliche Anleitung und Ratschläge bei der vorliegenden Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

*Chemisches Institut der Naturwissenschaftlichen  
Fakultät, Universität zu Tokio.*

---