

Kinetička metoda za određivanje molibdena i volframa u smeši

Ispitano je katalitičko dejstvo molibdena i volframa na reakciju oksidacije metala vodonik-peroksidom, kao nove kinetičke metode za kvantitativno određivanje molibdena i volframa u smeši. Brzina hemijske reakcije određivana je spektrofotometrijski u dva slučaja: u prvom su katalizatori bili volfram i molibden, a u drugom je samo volfram uticao na promenu brzine reakcije, dok je molibden, u obliku molibdata, bio maskiran oksalatnim jonima. Promena koncentracije produkata oksidacije metala praćena je u periodu od 10 min, pri temperaturi $33 \pm 1^\circ\text{C}$. Za regulaciju pH korišćena je EDTA, koja zbog male stabilnosti njenih kompleksa sa molibdenom i volframom nije ometala njihovo određivanje. Ispitan je uticaj različitih jona na reakcioni sistem: Hg^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Ag^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . Dobijeno je da se ovom metodom, sa relativno velikom preciznošću, mogu odrediti volfram u koncentracijama od 1 do 15 $\mu\text{g/mL}$, a molibden u koncentracijama od 4 do 15 $\mu\text{g/mL}$. Određeni su optimalni uslovi za odvijanje reakcije: optimalna pH iznosi 6,0, optimalna koncentracija vodonik-peroksida je 22,5, a metala 27,0 mmol/L. Molibden i volfram se ne mogu precizno kvantifikovati u prisustvu Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} i Ag^+ jona zbog nerastvornih soli koje grade sa oksalatnom ili sulfatnom grupom. U prisustvu ostalih ispitivanih jona najveće odstupanje koncentracije molibdena i volframa ne prelazi 2,8%.

Uvod

Kinetičke metode su analitičke metode koje se zasnivaju na praćenju brzine reakcije i faktora koji na nju utiču (temperatura i pritisak rekcione smeše, koncentracija reaktanata, katalizatori, inhibitori,

aktivatori, rastvarač, jonska snaga, dodirna površina reaktanata). Veliku primenu imaju u određivanju mikrokoličina metala koji katalizuju reakcije (Perez-Bendito i Silva 1988).

Fenoli su klasa organskih jedinjenja karakteristična po tome što sadrže hidroskilnu grupu vezanu za benzenov prsten. Fenoli i njihovi derivati lako podležu oksidaciji pri čemu nastaju hinoni, intenzivno obojena jedinjenja sa karbonilnom grupom vezanom za benzenov prsten (Vollhardt i Schore 1996). Kao oksidaciona sredstva u ovim reakcijama najčešće se primenjuju vodonik-peroksid, kalijum-hlorat, kalijum-peroksidisulfat, kalijum-bromat i vazdušni kiseonik. Ovaj proces se odvija slobodnoradikaliskim mehanizmom preko intermedijernog semihinona i podrazumeva dva jednoelektronska prenosa (Pešić i Drakulović 2005). Iz tog razloga u proces oksidacije mogu biti uključeni i metalni joni koji mogu da prime jedan elektron, ukoliko elektrodni potencijali parova $\text{M}^{+n}/\text{M}^{+(n-1)}$ (M – metal) i fenol/hinon to dozvoljavaju (Tsigdinos *et al.* 1981). Molibden i volfram su metali šeste grupe PSE i oni mogu predstavljati metalne jone uključene u predaju elektrona, odnosno za ove metale karakteristično je da imaju sposobnost da katalizuju organske reakcije (Filipović i Lipanović 1995). To predstavlja osnovu kinetičkih metoda osmišljenih za njihovo kvantitativno određivanje (Pine *et al.* 1984). Problemi pri kvantifikaciji volframa i molibdena u smeši javljaju se zbog velike sličnosti njihovih fizičkih i hemijskih svojstava. Metol (N-metil-p-aminofenol-sulfat ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{SO}_4$) je so organskog jedinjenja koja oksidacijom daje obojenu supstancu, što omogućuje spektrofotometrijsko praćenje brzine reakcije.

Molibdatni jon sa oksalatnim jonom gradi kompleks bezbojne molibdenooksalatne kiseline formule

Olivera Živojinović (1995), Velika Ivanča, Majdanska 4, učenica 2. razreda Gimnazije u Mladenovcu

Vojislav Gligorovski (1995), Beograd, Skadarska 17, učenik 2. razreda Matematičke gimnazije u Beogradu

MENTOR:

Miloš Pešić, student IV godine Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

$\text{MoO}_3 \times \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. U ovom obliku molibden ne ispoljava katalitičko dejstvo na reakciju oksidacije fenola i njegovih derivata. Količina volframa u smeši određuje se korišćenjem oksalata kao maskirnog reagensa za molibdatne jone. Oksalatni joni ne utiču na katalitičko dejstvo volframa, ali poništavaju dejstvo molibdata. Određivanje količine molibdena svodi se na izračunavanje razlike između brzine reakcije koju katalizuju oba katalizatora i brzine reakcije koju katalizuje samo volfram (Papadopoulos i Zotou 1992).

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti primene molibdenom i volframom katalizovane reakcije oksidacije metola vodonik-peroksidom kao nove kinetičke metode za kvantitativno spektrofotometrijsko određivanje molibdena i volframa u smeši.

Ekspiriment

Ispitivana je reakcija metola i vodonik-peroksida koju katališu joni molibdata i volframata u cilju razvijanja kinetičke metode. Variranjem pH vrednosti smeše, zatim koncentracije metola, i na kraju koncentracije vodonik-peroksida određeni su optimalni uslovi za ispitivanje uticaja molibdata i volframata na brzinu reakcije. Koncentracija jona volframa i molibdena varirana je u opsegu od 1 do 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$, pri optimalnim uslovima. Na osnovu ovih podataka o zavisnosti brzine reakcije od koncentracije svakog od katalizatora konstruisane su dve kalibracione krive. Određeni su parcijalni kao i ukupan red reakcije. U cilju ispitivanja selektivnosti metode u reakcionu smešu poznatih karakteristika dodavani su strani joni i merena je brzina reakcije u njihovom prisustvu. Na taj način ispitan je uticaj 12 jona prelaznih metala za koje se pretpostavljalo da će uticati na brzinu dobijanja obojenih proizvoda oksidacije metola.

Određivanje optimalne pH. pH vrednost u reakcionoj smeši regulisana je uz pomoć EDTA dodatkom 0.1 M NaOH do željene kiselosti. Za određivanje optimalne pH praćena je brzina reakcije u kojoj su koncentracije metola i vodonik-peroksida po 22 mmol/L. Ispitivane su četiri pH vrednosti: 5.0, 5.5, 6.0 i 6.5. Merenja nisu vršena na pH nižoj od 5 jer dolazi do taloženja pufera.

Određivanje optimalne koncentracije metola. Ispitivane koncentracije metola su: 4.5, 9.0, 13.5, 18.0, 22.5 i 27.0 mmol/L. pH vrednost smeše je optimalna, a koncentracije oba katalizatora su iznosile po 15mg/L. Za ispitivanje je korišćena koncentracija vodonik-peroksida 22 mmol/L u reakcionoj

smeši. Maksimalna rastvorljivost metola pri temperaturi od 33°C iznosi 165 mmol/L (u reakcionoj smeši su zbog razblaženja koncentracije bile 6 puta manje, tj. maksimalna koncentracija koju je moguće dobiti u reakcionoj smeši iznosi 27.5 mmol/L).

Određivanje optimalne koncentracije vodonik-peroksida. Ispitivane koncentracije vodonik-peroksida su 4.5, 9.0, 13.5, 18.0, 22.5 i 27.0 mmol/L. Koncentracije oba katalizatora su iznosile 15mg/L, a pH vrednost reakcione smeše je 6. Za ispitivanje je korišćena prethodno određena optimalna koncentracija metola.

Spektrofotometrijska analiza rastvora molibdata i volframata. Za konstruisanje kalibracione krive za molibden i volfram korišćeni su rastvori natrijum-molibdata i natrijum-volframata u kojima su masene koncentracije molibdena, odnosno volframa bile 1.0, 2.5, 4.0, 7.0, 8.3, 10.0, 12.0 i 15.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Za pH pufera, koncentracije vodonik-peroksida i metola uzete su optimalne vrednosti koje su u prethodnom delu projekta eksperimentalno određene. Kao slepa proba korišćena je nekatalizovana reakcija.

Određivanje reda reakcije. Za određivanje reda reakcije konstruisan je grafik zavisnosti prirodnog logaritma brzine reakcije od prirodnog logaritma koncentracije reaktanta čiji se parcijalni red reakcije određuje. Nagib prave linearnog segmenta tog grafika predstavlja parcijalni red reakcije za tu supstancu. Sabiranjem svih parcijalnih redova, dobija se ukupni red reakcije.

Ispitivanje međusobnog dejstva molibdena i volframa. Pri ispitivanju selektivnosti, optimalnih uslova i konstruisanju kalibracione krive, korišćeni su rastvori u kojima je maseni odnos katalizatora 1:1. Ispitano je da li, i u kojoj meri, maseni odnos molibdena i volframa u smeši utiče na njihovo kvantitativno određivanje. Interferencija ova dva katalizatora određena je upoređivanjem stvarnih koncentracija i koncentracija dobijenih merenjem (Zare *et al.* 1979). Korišćeni rastvori natrijum-molibdata sadržali su koncentracije molibdena u opsegu 1.0 do 15.0 mg/L, dok je koncentracija volframa u rastvoru natrijum-volframata iznosila 7.0 mg/L.

Ispitivanje selektivnosti metode. U svrhu ispitivanja selektivnosti, odnosno da li, i u kolikoj meri, određeni joni metala utiču na brzinu oksidacije metola, pripremljeni su rastvori soli metala koji su dodavani u reakcionu smešu. Odnos masenih koncentracija molibdena, volframa i ispitivanog jona bio je 1:1:1. Sastav reakcione smeše dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Sastav reakcione smeše korišćene pri ispitivanju selektivnosti metode

| Rastvorena supstanca | Koncentracija u reakcionoj smeši |
|-------------------------------|----------------------------------|
| Mo ⁶⁺ | 7.0 mg/L |
| W ⁶⁺ | 7.0 mg/L |
| Metol | optimalna |
| H ₂ O ₂ | optimalna |
| EDTA pufer | optimalna |
| Destilovana voda | – |
| Natrijum-oksalat | 12.5 mg/L |
| Ispitivani jon | 7.0 mg/L |

Rezultati su obrađeni metodom početnih brzina (metodom tangensa). Tangensnom metodom posmatra se promena koncentracije jedne supstance, ili njoj proporcionalne veličine, tokom vremena. Dobijeni podaci predstavljaju se kao zavisnost koncentracije određivane supstance od vremena. Tangens nagibnog ugla, linearnog dela grafika zavisnosti direktno je srazmeran koncentraciji katalizatora, i predstavlja brzinu reakcije. Koncentracija katalizatora se određuje preko kalibracione krive koja predstavlja zavisnost brzine reakcije od koncentracije katalizatora.

Za potrebe eksperimenta korišćeni su rastvori metola (Ingma Zagreb), vodonik-peroksida (Zorka Šabac, p.a.), natrijum-molibdata (Kemika Zagreb, p.a.) i natrijum-volframata (Merck Darmstadt, p.a.). Rastvor metola čuvan je na tamnom mestu, obložen aluminijumskom folijom kako bi se sprečila oksidacija. Puferi su pravljeni od dinatrijumove soli EDTA (Zorka Šabac, p.a.) i rastvora NaOH (SuperLab, p.a.). Kao maskirajući agens upotrebljavan je rastvor natrijum-oksalata (Kemika Zagreb, p.a.).

Za ispitivanje selektivnosti upotrebljavane su sledeće soli: Al₂(SO₄)₃×18H₂O (Kemika Zagreb, p.a.), MnCl₂×4H₂O (Kemika Zagreb, p.a.), NiCl₂×7H₂O (Kemika Zagreb, p.a.), AgNO₃ (RTB Bor, p.a.), CoSO₄×7H₂O (Kemika Zagreb, p.a.), FeCl₃×6H₂O (Zorka Šabac, p.a.), CuSO₄×H₂O (Zorka Šabac, p.a.), ZnSO₄×7H₂O (Alkaloid Skoplje, p.a.), NH₄VO₃ (E. Merck Darmstadt, p.a.), Cr(NO₃)₃×9H₂O (Carlo Erba, p.a.), HgCl₂ (Alkaloid Skoplje, p.a.) i Pb(CH₃COO)₂×3H₂O (Alkaloid Skoplje, p.a.). Sve korišćene hemikalije su bile p.a. kvaliteta bez prethodnog prečišćavanja.

Sva merenja obavljena su na spektrofotometru GBC CINTRA 10 UV Vis Spectrometer sa staklenim

kiveta optičkog puta 1.0 cm na talasnoj dužini od 510 nm, pri temperaturi od (33±1)°C. Zapremina kivete bila je 3 mL. Pod nemaskiranom reakcijom podrazumeva se reakcija u kojoj učestvuju i molibden i volfram kao katalizatori. U maskiranoj reakciji molibden je maskiran oksalatima, a koncentracija volframa je ista kao i u nemaskiranoj reakciji. Slepa proba pri ispitivanju nemaskirane reakcije bila je nekatalizovana reakcija, a pri ispitivanju maskirane reakcije slepa proba je bila nekatalizovana reakcija u koju je dodavano 0.5 mL rastvora oksalata. Zapremina svake probe je bila 3 mL. Sastav maskirane, nemaskirane i nekatalizovane reakcione smeše prikazan je u tabeli 2.

Tabela 2. Sastav reakcionih smeša

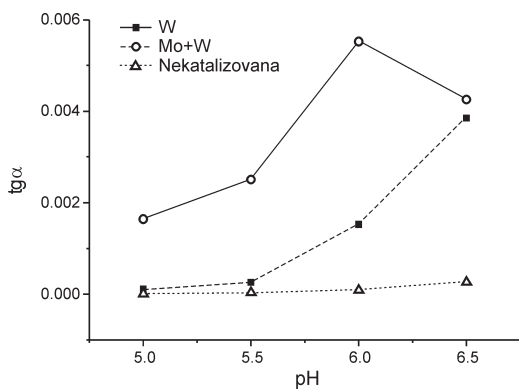
| Rastvorena supstanca | Zapremina [mL] | | |
|--|----------------|-----|-----|
| | NMR | MR | NKR |
| Na ₂ MoO ₄ | 0.5 | 0.5 | – |
| Na ₂ WO ₄ | 0.5 | 0.5 | – |
| (C ₇ H ₁₀ NO) ₂ SO ₄ | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| H ₂ O ₂ | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| EDTA pufer | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| H ₂ O | 0.5 | – | 1.5 |
| Na ₂ C ₂ O ₄ | – | 0.5 | – |

NMR – nemaskirana reakcija, MR – maskirana reakcija, NKR – nekatalizovana reakcija

Rezultati i diskusija

Određivanje optimalne pH vrednosti. Pri pH 6.5, razlika između reakcije u kojoj je maskiran molibden i one u kojoj nije nije dovoljno velika za precizno određivanje molibdena (slika 1). Pri pH nižim od 6 reakcija u kojoj je molibden maskiran odvija se skoro istom brzinom kao i nekatalizovana reakcija, što ometa određivanje volframa. Pri pH 6.0 dovoljno je velika razlika između maskirane i nekatalizovane reakcije kao i između maskirane i nemaskirane reakcije. Zbog toga je ova vrednost uzeta kao optimalna.

Ovakva zavisnost brzina katalizovanih reakcija od pH se objašnjava oblicima u kojima se molibden i volfram nalaze u reakcionoj smeši. Sa opadanjem pH vrednosti, volframati i molibdati postepeno grade ne-



Slika 1. Zavisnost brzine reakcije od pH vrednosti reakcione smeše

Figure 1. Dependence of reaction rate on the reaction mixture's pH value

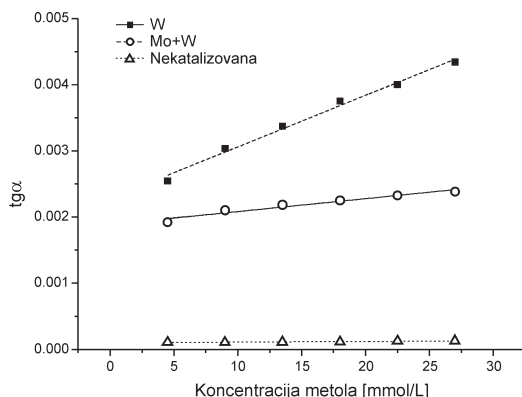
rastvorne polivolframata i polimolibdate, koji ne katalizuju oksidaciju metola. Na pH većoj od 6.0, molibden se nalazi u obliku molibdata (MoO_4^{2-}), dok se volfram na pH vrednosti većoj od 6.2 nalazi u obliku volframata (WO_4^{2-}). Ukoliko je pH vrednost veća ili jednaka 6.5, molibdati reaguju sa ostatkom vodonik-peroksida koji nije izreagovao sa metolom (gradeći permolibdatnu kiselinu H_2MoO_3). Ovaj oblik molibdena ne katalizuje oksidaciju metola, što je razlog za stagniranje brzine reakcije katalizovane molibdatnim jonima na pH vrednosti 6.5. Volframati takođe reaguju sa vodonik-peroksidom, ali na pH višoj od 6.5 (Zare *et al.* 1979).

Određivanje optimalne koncentracije metola.

Uočeno je da brzina reakcije linearno zavisi od koncentracije metola (slika 2). Kao optimalna koncentracija odabrana je najveća ispitivana, 27.0 mmol/L, jer se tako povećava mogućnost detekcije niskih koncentracija molibdena i volframa kao katalizatora.

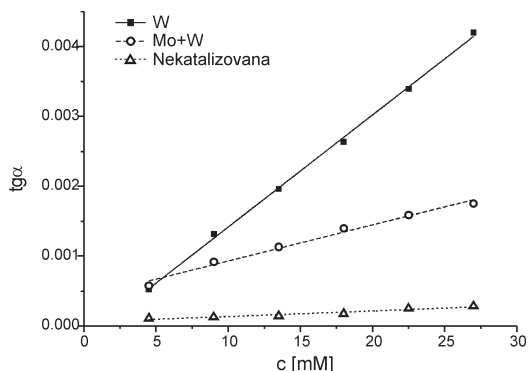
Određivanje optimalne koncentracije vodonik-peroksida. Zavisnost brzine reakcija od koncentracije vodonik-peroksida je prikazana na slici 3, i takođe je linearna. Kao optimalna koncentracija izabrana je 22.5 mmol/L. Pri koncentraciji 27.0 mmol/L reakcija u kojoj su prisutni i volfram i molibden teče prebrzo, i za kratak vremenski interval apsorbancu rastvora pređe vrednost od 0.9, a pri toj i većim vrednostima apsorbance javljaju se velike greške pri merenju na spektrofotometru.

Uticao katalizatora na brzinu reakcije. Meranjem apsorbance tokom vremena utvrđeno je da



Slika 2. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije metola

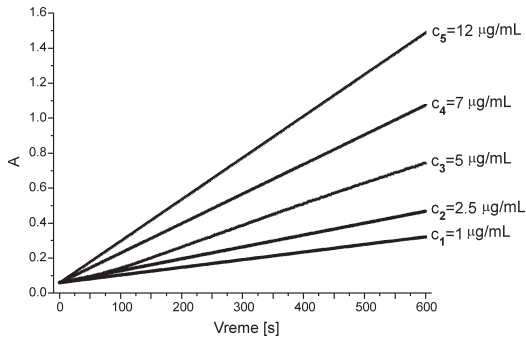
Figure 2. Dependence of reaction rate on the concentration of metol



Slika 3. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije vodonik-peroksida

Figure 3. Dependence of reaction rate on the concentration of hydrogen-peroxide

nagib krive promene apsorbance tokom vremena raste sa porastom koncentracije molibdena i volframa u reakcionoj smeši. Na slici 4 prikazana je zavisnost apsorbance od vremena za 5 (od ukupno osam ispitivanih) koncentracija. Koeficijenti pravca ovih pravih zapravo predstavljaju brzine reakcije. U tabeli 3 prikazana je zavisnost brzine reakcije od koncentracije katalizatora.



Slika 4. Zavisnost apsorbance tokom vremena u odnosu na koncentraciju molibdena i volframa (1:1)

Figure 4. Dependence of absorbance on the concentration of molybdenum and tungsten (1:1)

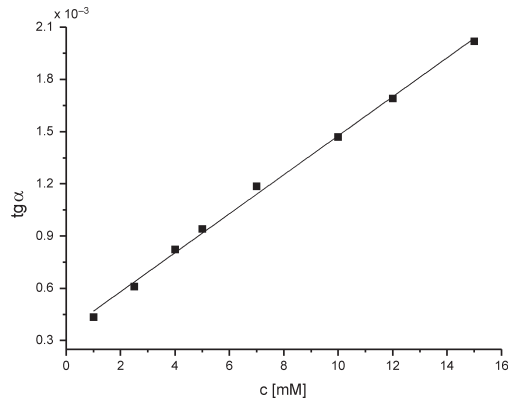
Tabela 3. Brzina reakcije u zavisnosti od vrste i koncentracije katalizatora

| Koncentracija metala (mg/L) | Brzina reakcije | | |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------|
| | $\text{Mo}^{6+} + \text{W}^{6+}$ | W^{6+} | Mo^{6+} |
| 1.0 | $4.4 \cdot 10^{-4}$ | $4.3 \cdot 10^{-4}$ | $9.60 \cdot 10^{-7}$ |
| 2.5 | $6.8 \cdot 10^{-4}$ | $6.1 \cdot 10^{-4}$ | $6.54 \cdot 10^{-5}$ |
| 4.0 | $1.01 \cdot 10^{-3}$ | $8.2 \cdot 10^{-4}$ | $1.66 \cdot 10^{-4}$ |
| 5.0 | $1.21 \cdot 10^{-3}$ | $9.4 \cdot 10^{-4}$ | $2.69 \cdot 10^{-4}$ |
| 7.0 | $1.69 \cdot 10^{-3}$ | $1.19 \cdot 10^{-3}$ | $5.00 \cdot 10^{-4}$ |
| 10.0 | $2.38 \cdot 10^{-3}$ | $1.47 \cdot 10^{-3}$ | $8.70 \cdot 10^{-4}$ |
| 12.0 | $2.86 \cdot 10^{-3}$ | $1.69 \cdot 10^{-3}$ | $1.10 \cdot 10^{-3}$ |
| 15.0 | $3.46 \cdot 10^{-3}$ | $2.02 \cdot 10^{-3}$ | $1.14 \cdot 10^{-3}$ |

Nagib kalibracione krive volframa (slika 5) iznosi $k = (1.12 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$.

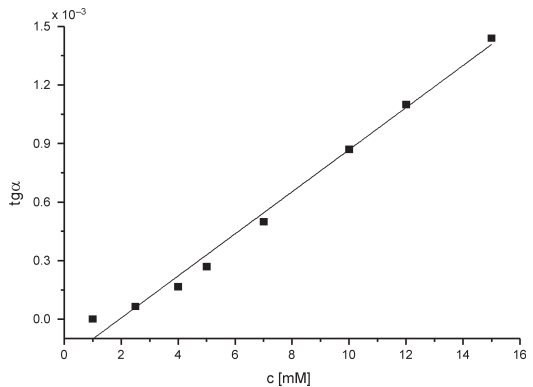
Kalibraciona kriva molibdena (slika 6) dobijena je oduzimanjem vrednosti pojedinačnih brzina reakcije oksidacije u kojoj su katalizatori oba jona i brzine reakcije u kojoj je katalizator samo volfram.

Sa grafika na kom je prikazana zavisnost brzine reakcije od koncentracije molibdena (slika 6) vidi se da brzina reakcije teži nuli za male vrednosti koncentracije, tj. nije dovoljno velika da bi se mogla uočiti linearna zavisnost. Drugim rečima, metoda nije pogodna za koncentracije ispod 4 mg/L. Koeficijent nagiba linearnog dela kalibracione krive molibdena iznosi $k = (1.17 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$.



Slika 5. Kalibraciona kriva volframa

Figure 5. Calibration curve of tungsten



Slika 6. Kalibraciona kriva molibdena

Figure 6. Calibration curve of molybdenum

Relativna greška brzine reakcije varira u opsegu od 4% do 6%, za molibden, i od 0.5% do 1%, za volfram. Ne uočava se zavisnost relativne greške od određivane koncentracije. Greška za najnižu određivanu koncentraciju iznosi 6% za molibden i 1% za volfram, isto toliko i za najveću određivanu koncentraciju molibdena, odnosno najveću koncentraciju volframa.

Određivanje reda reakcije. Iz zavisnosti prirodnog logaritma brzine reakcije od prirodnog logaritma koncentracije reaktanta dobijene su vrednosti koeficijenta pravca koje u stvari predstavljaju red reakcije u odnosu na posmatrani reaktant (tabela 4).

Tabela 4. Redovi reakcije reaktanata

| Reaktant | k (red reakcije) | Δk |
|-------------------------------|--------------------|------------|
| W ⁶⁺ | 0.58 | 0.03 |
| Mo ⁶⁺ | 2.61 | 0.30 |
| Metol | 0.30 | 0.02 |
| H ₂ O ₂ | 1.14 | 0.04 |

Ukupan red reakcije je 4.63, a jednačina brzine oksidacije metola je:

$$v = k[(C_7H_{10}NO)_2SO_4]^{0.30}[H_2O_2]^{1.14}[Na_2WO_4]^{0.58}[Na_2MoO_4]^{2.61}$$

Ispitivanje međusobnog dejstva molibdena i volframa. Na osnovu izračunatih brzina reakcije, preko prethodno konstruisane kalibracione krive (slike 5 i 6) dobijene su koncentracije molibdata i volframata, i te vrednosti su upoređene sa stvarnim koncentracijama (tabela 5). U tabeli su prikazane vrednosti koncentracija u reakcionoj smeši i koncentracija izračunatih pomoću kalibracione krive na osnovu merenja. Rezultati su pokazali da je pri bilo kom odnosu koncentracija jona molibdena i volframa koji nije 1:1 smanjeno katalitičko dejstvo i molibdena (maksimalno odstupanje je 2.6%) i volframa (maksimalno odstupanje je 2.4%). Odstupanje od prave koncentracije volframata raste sa porastom koncentracije molibdata, dok su vrednosti relativnog odstupanja od prave koncentracije molibdata približne pri

svim ispitivanim koncentracijama. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da maseni odnos molibdena i volframa ne utiče na njihovo kvantitativno određivanje.

Ispitivanje selektivnosti metode. Na osnovu dobijenih rezultata (tabela 6) može se zaključiti da se i molibden i volfram mogu precizno odrediti u prisustvu jona Hg²⁺, Pb²⁺, V⁵⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, kada je koncentracija trećeg jona jednaka ili manja koncentraciji molibdena, odnosno volframa. Joni Fe³⁺, Ag⁺, Mn²⁺ i Cr³⁺ u značajnoj meri ometaju određivanje molibdena i volframa. U prisustvu Al³⁺ jona može se odrediti volfram, ali ne i molibden. Cr³⁺ je jedini jon koji inhibira reakciju.

Na selektivnost metode mogu uticati anjoni koji se nalaze u reakcionoj smeši, a grade nerastvorna ili obojena jedinjenja sa ispitivanim jonom: oksalati, sulfati i odgovarajući anjoni EDTA na pH 6.5. Joni Hg²⁺, Pb²⁺, V⁵⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ grade komplekse sa EDTA koji imaju znatno veću stabilnost od kompleksa koje grade Mo⁶⁺ i W⁶⁺ sa ovim ligandom (Covington 2009), pa je njihov uticaj na brzinu reakcije znatno umanjen.

Ag⁺ jon sa sulfatnom grupom iz metola gradi nerastvoran srebro(I)-sulfat koji se taloži i ometa spektrofotometrijsko praćenje reakcije. Dodavanjem natrijum-oksalata reakcionoj smeši, koji maskira jone srebra, omogućeno je određivanje koncentracije volframa, ali ne i molibdena. Pretpostavlja se da jon Fe³⁺ ili znatno katalizuje reakciju ili merenja ometa gvožđe(III)-sulfat žuto-mrke boje koji se nagrađuje u

Tabela 5. Relativna odstupanja pri određivanju međusobnog dejstva molibdena i volframa

| WO ₄ ²⁻ | | | MoO ₄ ²⁻ | | |
|-------------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------|----------------|
| Koncentracija (mg/L) | Dobijena vrednost (mg/L) | Odstupanje (%) | Koncentracija (mg/L) | Dobijena vrednost (mg/L) | Odstupanje (%) |
| 1.00 | 0.99 | 0.60 | 7.00 | 6.84 | 2.25 |
| 2.50 | 2.47 | 1.29 | 7.00 | 6.88 | 1.70 |
| 4.00 | 3.94 | 1.46 | 7.00 | 6.83 | 2.36 |
| 8.33 | 8.21 | 1.48 | 7.00 | 6.86 | 1.98 |
| 10.0 | 9.81 | 1.93 | 7.00 | 6.84 | 2.25 |
| 12.0 | 11.7 | 2.42 | 7.00 | 6.89 | 1.62 |
| 15.0 | 14.6 | 2.64 | 7.00 | 6.86 | 2.02 |

rastvoru. Mn^{2+} jon sa oksalatnim jonima gradi kompleks koji se taloži i ometa merenje. Za Cr^{3+} je očekivano da gradi kompleks sa oksalatima i da ne povećava brzinu reakcije, ali je on jedini među ispitivanim jonima inhibirao reakciju i to u velikoj meri.

Tabela 6. Relativni uticaj stranih jona na određivanje koncentracije molibdena i volframa

| Jon | Odstupanje za volframate (%) | Odstupanje za molibdate (%) |
|-----------|------------------------------|-----------------------------|
| Hg^{2+} | 1.27 | 1.86 |
| Al^{3+} | 2.54 | 5.49 |
| Pb^{2+} | 0.69 | 1.35 |
| Fe^{3+} | 39.6 | 17.2 |
| V^{5+} | 1.09 | 1.19 |
| Ag^+ | 4.57 | 15.6 |
| Co^{2+} | 0.33 | 0.75 |
| Mn^{2+} | 4.68 | 15.7 |
| Cu^{2+} | 0.93 | 2.06 |
| Cr^{3+} | -8.79 | -36.3 |
| Ni^{2+} | 2.24 | 1.43 |
| Zn^{2+} | 1.68 | 2.83 |

Zaključak

Razvijena je i ispitana nova kinetička metoda za kvantitativno određivanje molibdena i volframa u smeši koja se zasniva na njihovom katalitičkom dejstvu na reakciju oksidacije fenolnog derivata, metola, vodonik-peroksidom. Utvrđeni su optimalni uslovi za katalizovane reakcije: pH vrednost pufera EDTA – 6.0, koncentracija metola – 27.0 mM, koncentracija vodonik-peroksida – 22.5 mM. Određena je jednačina brzine reakcije:

$$v = [(C_7H_{10}NO)_2SO_4]^{0.30}[H_2O_2]^{1.14}[Na_2WO_4]^{0.58}[Na_2MoO_4]^{2.61}$$

Ovom metodom mogu se odrediti volfram u koncentracijama od 1 do 15 $\mu g/mL$ i molibden u koncentracijama od 4 do 15 $\mu g/mL$. Metoda je pokazala dobru selektivnost: molibden i volfram se sa zadovoljavajućom preciznošću mogu odrediti u prisustvu jona Hg^{2+} , Pb^{2+} , V^{5+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} kada su koncentracije molibdena, volframa i ispitivanog jona jednake.

Može se zaključiti da se molibden i volfram ovom metodom mogu kvantitativno odrediti precizno pri bilo kom odnosu i u prisustvu većine ispitivanih metalnih jona. Sa druge strane, joni Fe^{3+} , Ag^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} i Cr^{3+} ometaju određivanje molibdena i volframa, neki učestvujući kao katalizatori, a neki gradeći taložna jedinjenja koja ometaju merenje.

Zahvalnost. Zahvaljujemo se našem menotoru Milošu Pešiću na ideji za projekat, saradnicima Aleksandru Salimu, Edvinu Faku i Stefanu Iliću na sugestijama pri osmišljavanju i realizaciji rada, drugovima Marinu Kuntiću i Mihajlu Novakoviću na konstruktivnim predlozima, zatim Gordani Krstić, Stevanu Vljajinu i Milošu Radojeviću na praktičnim savetima i pomoći pri eksperimentalnom izvođenju projekta i Sari Bogojević.

Literatura

- Covington A. D. 2009. *Tanning Chemistry: The science of Leather*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry
- Filipović I., Lipanović S. 1995. *Opća i anorganska kemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Papadopoulos C. G., Zotou A. C. 1992. Kinetic-spectrophotometric determination of molybdenum (VI) and tungsten (VI) in mixtures. *Microchimica Acta*, **3** (6): 203.
- Pine S. H., Hendrickson J. B., Cram D. J., Hammond G. S. 1984. *Organska kemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Perez-Bendito D., Silva M. 1988. *Kinetic methods in analytical chemistry*. Chichester: Ellis Horwood Limited
- Pešić M., Drakulović M. 2005. Oksidacija hidrohinona kalijum-hloratom kao nova kinetička metoda za određivanje mikrokoličina vanadijuma. *Petničke sveske*, 58: 181.
- Tsigdinos G. A., Chen H.Y., Streusand B.J. 1981. Molybdate solutions for catalysts preparation. Stability, adsorption properties and characterization. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20** (4): 619.
- Vollhardt P. C., Schore N. E. 1996. *Organska hemija*. Beograd: Hajdigrad
- Zare K., Lagrange P., Lagrange J. 1979. Determination and Comparison of Stability Constants of Vanadium(V), Molybdenum(VI), and Tungsten(VI) Aminocarboxylate Complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **9**: 1372.

Kinetic Method for the Determination of Molybdenum and Tungsten in a Compound

In this paper we have tested the applicability of the catalytic effect of molybdenum and tungsten in the oxidation of metal by hydrogen peroxide as new kinetic methods for the quantitative determination of molybdenum and tungsten in a compound. The reaction rate was determined using a spectrophotometer – two reactions were observed at 510 nm. The catalysts in the first reaction were both tungsten and molybdenum, and in the second reaction just the tungsten affected the reaction rate, while the molybdenum was masked by oxalate ions. The change in concentration of the colored products of the reaction was monitored for a period of 10 minutes, at a temperature of $(33 \pm 1)^\circ\text{C}$. Using this method, we can determine the quantity of tungsten in concentrations 1 to 15 $\mu\text{g/ml}$, and molybdenum in concentrations 4 to 15 $\mu\text{g/mL}$ with relatively high precision.

We have concluded that the optimal conditions for the reaction to take place in are as follows: the optimal pH is 6.0, the optimal concentration of hydrogen peroxide is 22.5 mmol/L and the optimal concentration of metal is 27.0 mmol/L. In order to regulate the pH, EDTA was used, which increased the selectivity of the method. Due to the low stability of the complexes it builds with molybdenum and tungsten, it did not interfere with the process of determining their respective quantities.

We tested the effect different ions had on the reactants, intermediate and end products (Hg^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Ag^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). Molybdenum and tungsten cannot be precisely quantified in the presence of Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} and Ag^+ ions. In the presence of the other aforementioned ions, the biggest deviation from the determined concentration does not exceed 2.8%, i.e. they can be determined with high precision. It is shown that with any ratio that is not 1:1 the catalytic effect of both molybdenum (maximum deviation is 2.6%) and tungsten (maximum deviation is 2.4%) is diminished. 