

OBJEMOVÉ ZMENY PRI KONDENZÁCIÍ VOLFRÁMANOVÝCH
A MOLYBDÉNANOVÝCH ANIÓNOV

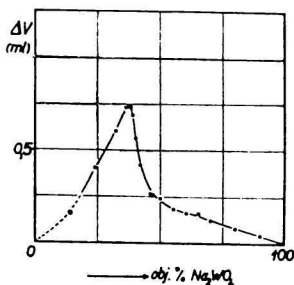
MIROSLAV LIŠKA

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

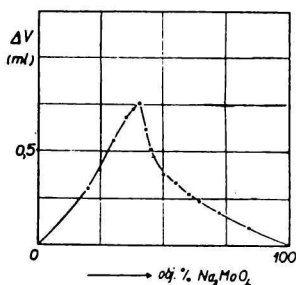
Pri okysľovaní vodných roztokov volfrámanov a molybdénanov silnými anorganickými kyselinami dochádza ku kondenzácii aniónov WO_4^{2-} a MoO_4^{2-} , t. j. k vytvoreniu izopolyvolfrámanových a izopolymolybdénanových iónov. Pri sledovaní objemových zmien roztokov volfrámanu a molybdénanu sodného postupne okysľovaných kyselinou dusičnou sme zistili, že toto okysľovanie je sprevádzané kladnými objemovými zmenami. Maximum dilatácie v prípade roztoku molybdénanu je pri pomere dodaných vodíkových iónov k prítomnému molybdénu $1,5 \text{ H}^+ : 1 \text{ Mo}^{\text{VI}}$ a v prípade volfrámanu pri pomere $1,7 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}^{\text{VI}}$.

Experimentálna časť

Pracovný postup pri zisťovaní objemových zmien bol ten istý ako pri sledovaní dilatácie sprevádzajúcej kondenzáciu chrómanových iónov na dvojchrómanové [1]. Použil sa preparát $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p. a. (J. T. Baker Chem. Co.) a HNO_3 p. a. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu). Volfráman sodný sa pripravil z kyslíčnika volfrámového p. a. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu) a hydroxydu sodného p. a. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu). Presná hodnota roztokov volfrámanu a molybdénanu sodného sa stanovila gravimetricky, koncentrácia roztoku kyseliny dusičnej titračne.



Obr. 1.

Obr. 1. Objemové zmeny v systéme $0,199 \text{ M-Na}_2\text{WO}_4 - 0,205 \text{ M-HNO}_3$.

Obr. 2.

Obr. 2. Objemové zmeny v systéme $0,201 \text{ M-Na}_2\text{MoO}_4 - 0,205 \text{ M-HNO}_3$.

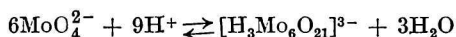
Na obr. 1 a 2 sú znázornené objemové zmeny okysľovaných roztokov volfrámanu a molybdénanu sodného v závislosti od zloženia roztoku. Hodnoty dilatácie ΔV sú v oboch prípadoch prepočítané na 1000 ml celkového objemu zložiek pred reakciou (teoretický objem zmesi). Hustota roztokov sa stanovovala pri 20 °C, hustota zmesi vždy 2 hodiny po zmiešaní roztokov.

V práci sa použili pomerne nízke koncentrácie roztokov, pretože z koncentrovanejších roztokov volfrámanu a molybdénanu sodného sa po okyslení vylučujú hydratované kyslíčniky volfrámový a molybdenový. Hodnota dilatácie pri zložení zmesi odpovedajúcom obj. 14 % roztoku Na_2WO_4 v teoretickom objeme zmesi nie je spoľahlivá, pretože roztok počas temperovania začal slabo opalizovať. Na obr. 1 je príslušný bod znázorňujúci veľkosť dilatácie pri uvedenom zložení zmesi zdôraznený a krivka ním prechádzajúca je čiarkovaná.

Diskusia

Krivka závislosti dilatácie ΔV od zloženia roztoku má pri volfrámene, ako aj pri molybdénane pri použitých koncentráciách nesymetrický tvar a hodnota maximálnej objemovej zmeny je v oboch prípadoch približne rovnaká. Podobne ako pri chrómanoch aj v uvedených dvoch prípadoch hlavným faktorom vyvolávajúcou objemovú zmenu roztoku pri jeho okyslení je neutralizácia. Ďalším činiteľom je podstatné zníženie počtu častíc prítomných v roztoku v dôsledku vlastnej kondenzácie volfrámanových a molybdénanových aniónov. Pri šesťnásobnej kondenzácii WO_4^{2-} [2, 3] a MoO_4^{2-} aniónov [4], zistenej meraním difúzných koeficientov, je toto zníženie počtu častíc v roztokoch volfrámanu a molybdénanu približne rovnaké.

Pri porovnaní výsledkov merania objemových zmien s výsledkami získanými konduktometrickou [4] a interferometrickou titráciou [5] sa v prípade molybdénanov všetkými tromi spomínanými metódami zistil súhlas v stanovenom pomere $\text{H}^+ : \text{Mo}^{\text{VI}}$. Maximum zistené meraním objemových zmien pri pomere 1,5 $\text{H}^+ : 1 \text{ Mo}^{\text{VI}}$ možno teda považovať za indikáciu vzniku metamolybdénanového aniónu. Vytvorenie tohto šesťnásobne kondenzovaného aniónu znázorňuje G. Jander rovnicou



Pomer 1,7 $\text{H}^+ : 1 \text{ W}^{\text{VI}}$ odpovedajúci maximu na krivke závislosti dilatácie ΔV od zloženia roztoku je odlišný od výsledku konduktometrickej titrácie. Konduktometrickou titráciou pri volfrámene [6, 7] zistený pomer 1,5 $\text{H}^+ : 1 \text{ W}^{\text{VI}}$ sa považuje, podobne ako pri molybdénane, za indikáciu vzniku metavolfrámanu. Stanovenie tohto pomeru je pre nelineárny priebeh jednej z vetiev krivky vodivosti zafažené chybou pri extrapolácii zlomu. Rozdiel medzi výsledkami merania objemových zmien a meraniami konduktometrickými pri sledovaní kondenzácie volfrámanov však značne vybočuje z rozsahu možných chýb pri spomenutej extrapolácii na vodivostnej krivke.

Súhrn

Vo vodných roztokoch volfrámanu a molybdénanu sodného okysľovaných kyselinou dusičnou je vznik izopolyaniónov sprevádzaný kladnými objemovými zmenami. Na krivkách závislosti dilatácie ΔV od zloženia roztoku sa zistili maximá pri pomeroch $1,7 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}^{\text{VI}}$ a $1,5 \text{ H}^+ : 1 \text{ Mo}^{\text{VI}}$. V prípade volfrámanu zistený pomer $1,7 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}^{\text{VI}}$ je odlišný od výsledkov konduktometrickej titrácie. Pomer $1,5 \text{ H}^+ : 1 \text{ Mo}^{\text{VI}}$ v zhode s výsledkami konduktometrickej titrácie nasvedčuje vzniku metamolybdénanového aniónu.

ОБЪЕМНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНДЕНСАЦИИ ВОЛЬФРАМАТОВЫХ И МОЛИБДАТОВЫХ АНИОНОВ

МИРОСЛАВ ЛИШКА

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук
в Братиславе

Выводы

При подкислении, водных растворов вольфрамовокислого и молибденовокислого натрия азотной кислотой, возникновение изополианионов сопровождается положительными изменениями объемов. На кривых зависимости дилатации ΔV от состава раствора определены максимумы при соотношениях $1,7 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}^{\text{VI}}$ и $1,5 \text{ H}^+ : 1 \text{ Mo}^{\text{VI}}$. В случае вольфрамовокислого натрия определенное соотношение $1,7 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}^{\text{VI}}$ отличается от результатов приобретенных при кондуктометрическом титровании. Соотношение $1,5 \text{ H}^+ : 1 \text{ Mo}^{\text{VI}}$ в согласии с результатами приобретенными при кондуктометрическом титровании свидетельствует о возникновении метамольбдатового аниона.

Поступило в редакцию 18. VI. 1956 г.

VOLUMÄNDERUNGEN BEI DER KONDENSATION VON WOLFRAMAT- UND MOLYBDAT-ANIONEN

MIROSLAV LIŠKA

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

In wässrigen Lösungen von Natriumwolframat und Natriummolybdat, die mit Salpetersäure angesäuert sind, ist die Entstehung von Isopoly-anionen mit positiven Volumänderungen begleitet. Auf den Diagrammen der Abhängigkeit der Dilatation ΔV von der Zusammensetzung der Lösung wurden bei Verhältnissen von $1,7 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}^{\text{VI}}$ und $1,5 \text{ H}^+ : 1 \text{ Mo}^{\text{VI}}$ Maxima festgestellt. Das im Falle des Wolframats festgestellte Verhältnis $1,7 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}^{\text{VI}}$ weicht von den Ergebnissen der konduktometrischen Titration ab. Das Verhältnis $1,5 \text{ H}^+ : 1 \text{ Mo}^{\text{VI}}$, das in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der konduktometrischen Titration steht, deutet auf die Bildung des Metamolybdat-anions.

In die Redaktion eingelangt den 18. VI. 1956

LITERATÚRA

1. Liška M., Chem. Zvesti 6, 343 (1956). 2. Jander G., Mojert D., Aden T., Z. anorg. allg. Chem. 180, 129 (1929). 3. Jahr K. F., Wittzmann H., Z. anorg. allg. Chem. 208, 145 (1932). 4. Jander G., Jahr K. F., Heukeshoven W., Z. anorg. allg. Chem. 194, 383 (1930). 5. Pliško E., Liška M., Chem. Zvesti 7, 416 (1956). 6. Jander G., Heukeshoven W., Z. anorg. allg. Chem. 187, 60 (1930). 7. Jander G., Krüerke U., Z. anorg. allg. Chem. 265, 244 (1951).

Došlo do redakcie 18. VI. 1956