

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

Štúdium tvorby metavanadičnanu kademnatého v roztoku a príprava kryštálického preparátu

E. ULICKÁ, I. ŽŮRKOVÁ

*Katedra anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Konduktometrickými titráciami sa sledovali podmienky prípravy metavanadičnanu kademnatého v závislosti od koncentrácie reagujúcich roztokov. Na základe získaných údajov sa pripravil kryštálický $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Zistila sa jeho hustota a rozpustnosť pri 20 °C a sledoval sa termický rozklad zlúčeniny v intervale teplôt 20—540 °C.

Z vanadičnanov zinku a kadmia sa zatiaľ izolovali desaťvanadičnany zloženia $\text{Zn}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [1] a $\text{K}_2\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [2]. Účelom našej práce bolo zistiť podmienky tvorby metavanadičnanu kademnatého.

Experimentálna časť

Chemikálie

Použil sa NH_4VO_3 p. a., prečistený podľa [3], a $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ p. a., ktorých roztoky sa pripravili vo vodivostnej vode zbavenej kyslíčnika uhlíčitého. Bromoform a acetón čs. výroby boli analyticky čisté.

pH roztokov sa meralo na pH-metri fy Radelkis. Na konduktometrickú titráciu sa použil mostík s indukčtívne viazanými ramenami, ktorý pozostával z RC-generátora, kapacitného mosta, odporovej dekády a oscilografu ako nulového prístroja. Pracovalo sa pri frekvencii 200 Hz a teplote 30 °C. Na titráciu sa použili roztoky NH_4VO_3 o koncentracii 0,025 N a 0,05 N, ako aj roztoky $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ o koncentracii 0,25 N a 0,05 N. Hodnoty nameraného odporu sa odčítavali asi po jednej minúte po pridaní titračného činidla.

Hustota pripravených kryštálikov vanadičnanu kademnatého sa stanovila pyknometricky suspenzačnou metódou za použitia bromoformu a acetónu pri 20 °C.

Rozpustnosť sa stanovila pri 20 °C, pričom nasýtený roztok, ktorého pH bolo 6,5, pravidelne sa premiešaval. Rovnováha sa ustalovala 6 dní.

Práškové röntgenogramy sa zhotovili na difraktometri URS-501. Použilo sa nefiltrované žiarenie CuK_α a pracovalo sa pri napätí 35 kV a intenzite 10 mA. Časová konštanta integrácie bola 4×64 , posun goniometra 1°/min.

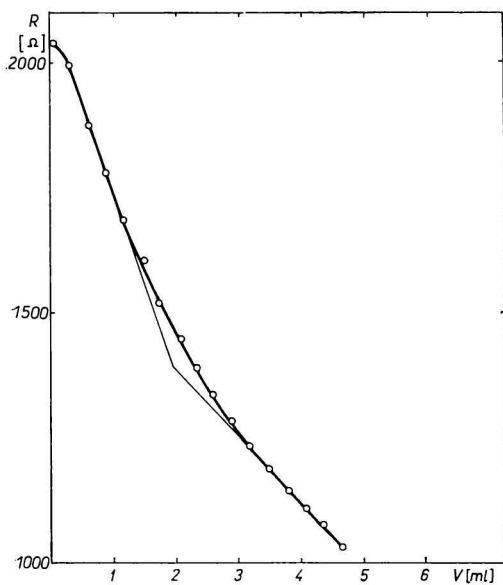
Obsah vanádu v roztoku sa stanovoval odmerným roztokom síranu železnatého [4]. Kadmium sa stanovovalo gravimetricky ako síran i ako dvojfosforečnan [4]. Kryštálová voda sa určila sušením do 210 °C, ako aj termickou analýzou na derivatografe fy MOM Budapešť. Citlivosť DTA bola 1/5 a vzostup teploty asi 2,5 °C/min.

Výsledky a diskusia

Príprava metavanadičnanov podskupiny zinku nebola doteraz opísaná. V prípade alkalických kovov a kovov alkalických zemín sa metavanadičnany pripravujú alebo rozpúšťaním kyslíčnika vanadičného v príslušnom hydroxide, alebo reakciami podvojnnej zámény. Pri podskupine zinku neprichádza prvý spôsob prípravy do úvahy a reakcie podvojnnej zámény vedú k výsledku iba za určitých podmienok.

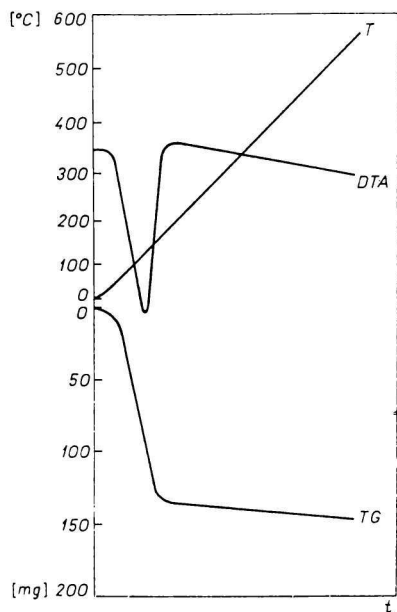
Metavanadičnan kademnatý sa pripravil reakciou podvojnnej zámény medzi NH_4VO_3 a $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$. pH roztoku bolo 6–6,5 bez predchádzajúcej úpravy s kyselinou octovou. V tejto oblasti však už boli pri vyšších koncentráciách reagujúcich roztokov prítomné desatvanadičnanové ióny a roztok bol znečistený aj malým množstvom zrazeniny metavanadičnanu. V ďalšom sa sledovala len príprava metavanadičnanu kademnatého v kryštalickej forme.

Vzhľadom na veľmi malú rozpustnosť pripravovanej zlúčeniny bolo potrebné zistiť takú koncentráciu reagujúcich zložiek, pri ktorej by boli v roztoku prítomné len metavanadičnanové ióny, pričom by nedochádzalo k okamžitému



Obr. 1. Konduktometrická titrácia vanadičnanu amónneho octanom kademnatým.

2 ml 0,05 N- NH_4VO_3 + 50 ml H_2O
sa titrovalo 0,05 N- $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$.

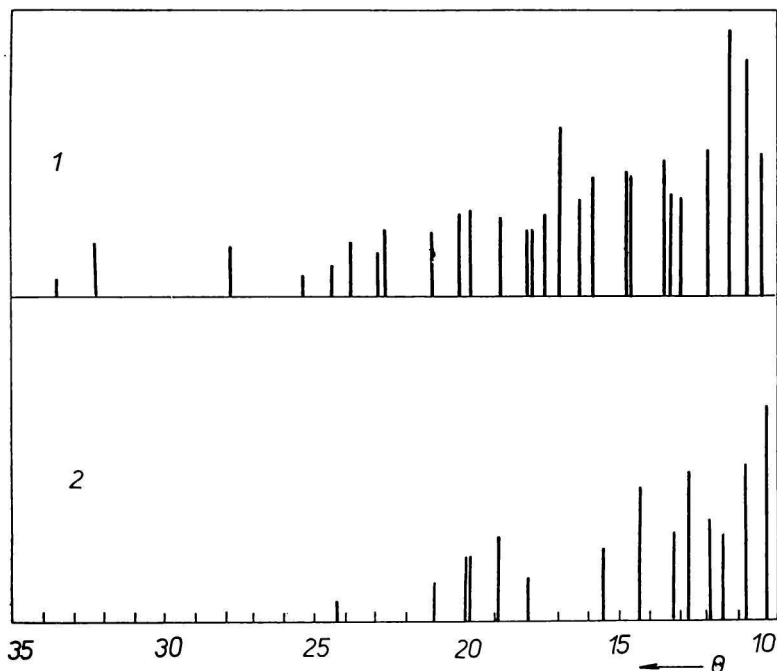


Obr. 2. Termogram $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ do 540 °C.

vylúčeniu zlúčeniny z roztoku vo forme zrazeniny. Toto sa robilo pomocou konduktometrickej titrácie. Na obr. 1 je výsledná krivka, zobrazujúca priebeh titrácie NH_4VO_3 o koncentrácii 0,05 N s 0,05 N- $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$. Výsledky titrácií pri iných koncentráciách reagujúcich roztokov sa neuvádzajú, pretože vystihujú tú istú skutočnosť. Pomer Cd : V v bode ekvivalencie je 1 : 2, čo nasvedčuje na prítomnosť metavanadičnanových iónov. pH roztokov sa pohybovalo v bode ekvivalencie v rozmedzí 6,5—6,9. Napriek nie príliš ostrej zmene priebehu titračnej krivky v okolí bodu ekvivalencie je interpretácia konduktometrických meraní jednoznačná, pretože v prípade existencie desaťvanadičnanových iónov v roztoku by pomer Cd : V musel byť 3 : 10, resp. 1 : 5 a 1 : 10 (v prípade vzniku podvojných solí). Výsledky konduktometrických meraní potvrdzuje aj pripravený metavanadičnan kademnatý, ktorého kryštáliky sa získali zahustením roztoku vo vákuovej rotačnej odparke.

Z analýz vyplýva, že pripravená zlúčenina má zloženie $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = 382,31$).

vypočítané: 26,67 % V, 29,40 % Cd, 18,95 % H_2O ;
zistené: 26,65 % V, 29,14 % Cd, 18,56 % H_2O .



Obr. 3. Röntgenové diagramy $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$ (2).

Pripravený tetrahydrát vanadičnanu kademnatého sa podrobil termickej analýze do 300 °C a 540 °C. Z krivky DTA (obr. 2) je zrejmé, že molekuly vody sú zo štruktúrneho hľadiska rovnocenné. Na základe doterajšieho štúdia zlúčeniny možno predpokladať, že molekuly vody sú v štruktúre viazané pomerne slabó. Toto potvrdzuje i skutočnosť, že dlhším státím stráca vzorka ca 50 % vody. Z difrakčných záznamov bezvodej a kryštalickej vzorky (obr. 3) vyplýva, že strata vody vedie k zmene štruktúry, čo potvrdzuje, že kryštalová voda je viazaná v štruktúre a nie sorpčne.

Rozpustnosť $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sa určila v nasýtenom roztoku pri 20 °C a vypočítala sa z volumetrickeho stanovenia obsahu vanádu v roztoku. Priemerná hodnota rozpustnosti $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pri 20 °C je $2,05 \cdot 10^{-2}$ g/100 ml roztoku.

Pyknometricky stanovená hustota $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je 2,78 g/cm³.

Ďakujeme doc. RNDr. V. Holbovi, CSc., z Katedry fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty UK za umožnenie práce na konduktometrickom mostiku a prom. chem. J. Čorbovi z Ústavu anorganickej chémie SAV za zhotovenie difrakčných záznamov.

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАВАНАДАТА ДВУХВАЛЕНТНОГО КАДМИЯ В РАСТВОРЕ И ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА

Л. Улицка, Л. Журкова

Кафедра неорганической химии Естественного факультета Университета им. Коменского, Братислава

Был получен светложелтый кристаллический тетрагидрат метаванадата двухвалентного кадмия $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ход реакции исследовался кондуктометрическими титрованиями. Растворимость данного вещества при температуре 20° $2,05 \cdot 10^{-2}$ г/100 мл раствора. Удельный вес при 20° $\rho = 2,78$ г/см³. Термическим анализом было проверено число молекул кристаллической воды.

Перевела Т. Диллингерова

EXAMINATION OF CADMIUM METAVANADATE FORMATION IN SOLUTION AND THE PREPARATION OF THE CRYSTALLINE PRODUCT

L. Ulická, L. Žúrková

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Komenský University, Bratislava

A light yellow crystalline cadmium metavanadate tetrahydrate $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was prepared. The reaction course was checked by conductometric titrations. The solubility of the above mentioned substance was found to be $2.05 \cdot 10^{-2}$ g/100 ml solution at 20 °C. The density $\rho = 2.78$ g cm⁻³ at 20 °C. The number of crystal water molecules was estimated by thermic analysis.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Jahr K. F., Preuss F., *Chem. Ber.* **98**, 3297 (1965).
2. Howard T., Evans Jr., *Inorg. Chem.* **5**, 967 (1966).
3. Karjakin J. V., Angelov J. J., *Čistýje chimičeskije reaktivy*, 1. vyd., 38. Gosudarstvennoje naučno-techničeskoje izdatelstvo chimičeskij literatury, Moskva 1955.
4. Tomíček O., *Kvantitatívni analiza*, IV. vyd., 67, 217. Státní zdravotnické nakladatelství, Praha 1958.

Do redakcie došlo 23. 10. 1967

V revidovanej podobe 19. 7. 1968

Adresa autorov:

Ing. Ludmila Ulická, RNDr. Ludmila Žúrková, Katedra anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, Šmeralova 2.