

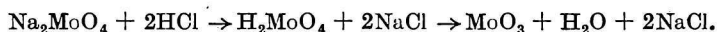
# PRÍSPEVOK K SLEDOVANIU KONDENZÁCIE MOLYBDÉANOVÝCH IÓNOV

E. PLŠKO, M. LIŠKA

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied  
v Bratislave

Pri okyslení vodného roztoku alkalického molybdéanu silnou kyselinou vylučuje sa z tohto roztoku gélovitý hydrát kysličníka molybdénového, podobne ako sa vylučuje hydratovaný kysličník z roztokov alkalických cínatanov alebo kremičitanov. Vyvráždaniu tohto kysličníka predchádza však v roztoku ešte rad chemických reakcií, ktorých posledné fázy spadajú už do oblasti koloidov. Ide tu v podstate o agregáciu molybdénových iónov za tvorby izopolyiónov, podobne ako napr. pri chrómanoch vznikajú dvojchrómanové anióny. Obdobné chovanie je známe aj pri vodných roztokoch volfrámanov.

Nie je teda možné pozerať sa na vylučovanie hydrátu kysličníka molybdénového z vodných roztokov molybdéanov okyslených silnou kyselinou ako na jednoduché vytlačanie slabej kyseliny molybdénovej, ako to znázorňuje súhrn schéma



Táto schéma vyjadruje len konečný výsledok okysľovania, avšak nehovorí nič o chemizme, ktorým sa k tomuto výsledku dospeje pri postupnom okysľovaní pôvodného roztoku molybdéanu. Ako sa dokázalo meraním difúzných koeficientov, absorpcie v ultrafialovej časti spektra, potenciometrickou, konduktometrickou a termometrickou titráciou [1], vyvráždaniu kysličníka molybdénového a volfrámového predchádza tvorba radu agregáčnych alebo správnejšie kondenzačných produktov o vyššej molekulovej váhe.

Uvedené merania sme doplnili sledovaním zmien indexu lomu v priebehu okysľovania vodného roztoku molybdéanu sodného silnými anorganickými kyselinami.

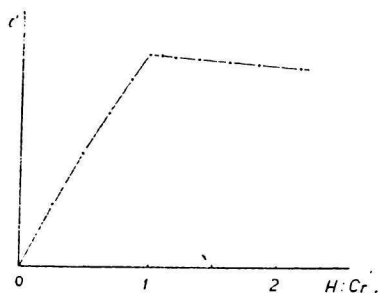
## Experimentálna časť

V práci použité kyseliny boli čistoty p. a. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu). Molybdénan sodný sme pripravili z molybdéanu amónneho pss. (LKB — Produkter, Fabriksaktienbolag Stockholm) a lúhu sodného p. a. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu). Lúh sa pridal v miernom nadbytku a roztok sa povaril do vypudenia amoniaku. Molybdénan sodný sa vyvrážal z roztoku alkoholom a po premytí alkoholom a vysušení sa prekryštaloval z vody, čím sa získal vo forme dihydrátu [2]. Koncentráciu roztoku molybdéanu sodného sme kontrolovali gravimetricky, koncentráciu kyselín titr. čne. Na odmeriavanie roztokov sme použili kalibrované pipety a kalibrovanú mikrobyretu. Použitý chróman draselný bol preparát p. a. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu).

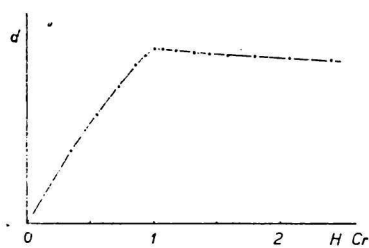
Zmeny indexu lomu sme merali Haber-Löwého laboratórnym interferometrom fy.

C. Zeissza použitia kyvety dĺžky ca 4 cm. V danom prípade presnosť merania  $\Delta n = 5 \cdot 10^{-7}$ , čo odpovedá jednému dielku meracieho bubna alebo približne 1/30 šírky interferenčného pásu pri vlnovej dĺžke 546,1 Å.

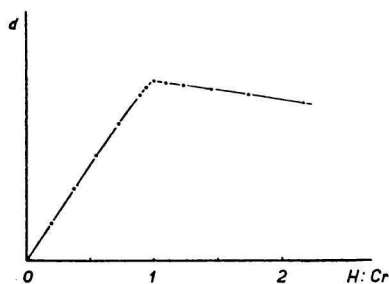
Do pravej kyvety so skúmaným 0,02 M roztokom  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  sa pripúšťala z mikrokyvety 0,1 N kyselina. Meralo sa vždy po premiešaní a vyrovnaní teploty. Porovnávaný roztok  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  v druhej časti kyvety bol vždy ten istý, jeho koncentrácia bola ca 0,015 M. V prípade chrómanu draselného sa použil roztok o koncentrácii 0,02 M. Ako porovnávací roztok sa použil roztok chrómanu draselného o tej istej koncentrácii. Vzhľadom na to,



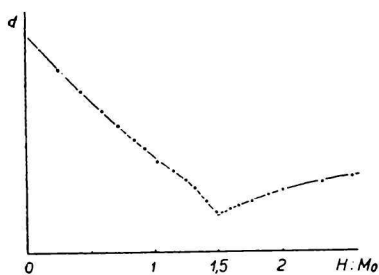
Obr. 1.



Obr. 2.



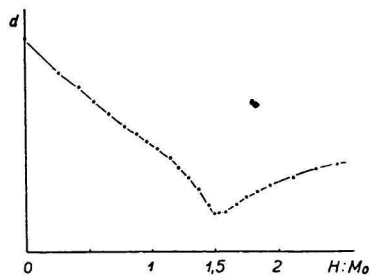
Obr. 3.



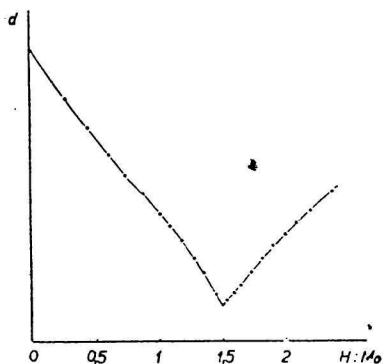
Obr. 4.

že v tomto prípade bol meraný roztok umiestnený v ľavej kyvete (aby sa získali kladné odčítané hodnoty), značí stúpanie kriviek na obr. 1—3 pokles indexu lomu. Okysľovanie roztoku chrómanu draselného sa vykonalo 0,1 N kyselinou chloristou (obr. 1), sírovou (obr. 2) a dusičnou (obr. 3). V roztoku molybdénanu sodného sa merania vykonali s kyselinou chloristou (obr. 4), sírovou (obr. 5), dusičnou (obr. 6) a soľnou (obr. 7). Výsledky týchto meraní sú znázornené takým spôsobom, že na os úsečiek sa nanáša množstvo vodíkových iónov dodaných na jeden ión  $\text{CrO}_4^{2-}$ , resp.  $\text{MoO}_4^{2-}$  čiže pomer  $\text{H}^+ : \text{Cr}$  alebo  $\text{H}^+ : \text{Mo}$ . Na osi poradnic je nanesený korigovaný počet dielkov meracieho bubna prístroja (d). Táto závislosť udáva súčasne charakter priebehu zmien indexu lomu roztoku, odhliadnuc od nepatrných odchýlok spôsobených nepresnosťou mikrometrickej skrutky prístroja. Pri konštrukcii kriviek sme pre názornosť upustili od zobrazenia nespojitých

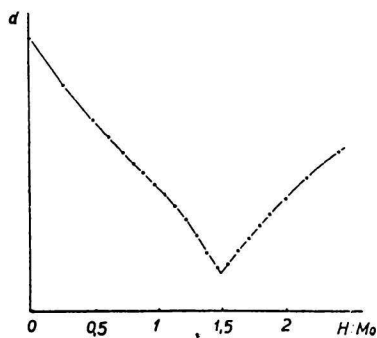
zmien v počte dielkov meracieho bubna, zapríčinených rozdielnou disperziou meranej látky a skla Jamin-Löwého interferenčného kompenzátora [3]. Zvolená koncentrácia 0,02 M zaručuje, že sa tento do istej miery rušivý jav neuplatňuje natoľko, že by mohol skresliť priebeh uvedeným spôsobom vynesných kriviek.



Obr. 5.



Obr. 6.



Obr. 7.

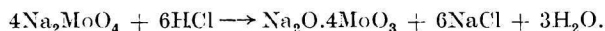
Merali sme pri teplote miestnosti, pričom zmena teploty temperačného kúpeľa priebehom jednej série meraní neprevyšovala 0,5 °C. Vplyv takejto zmeny teploty temperačného kúpeľa sa na odčítaných hodnotách neprejavil, pretože pri diferenčnom meraní indexu lomu sa uplatňujú iba rozdiely teplotných koeficientov indexu lomu, ktoré sú pri nízkych koncentráciách zanedbateľné. Pri meraní sa nestanovovala absolútna hodnota indexu lomu, ale zisťoval sa len charakter jeho priebehu počas zmien v zložení roztoku.

### Diskusia

Z kondenzačných reakcií iónov šiestej skupiny je najznámejší prechod monochrómanových aniónov na dvojchrómanové, zapríčinený okyslením roztoku chrómanu. Pri interferometrickom sledovaní zmien indexov lomu sa

vznik dvojechrómanu prejavuje veľmi výrazne ostrým zlomom pri pomere vodíkových iónov ku chrómu 1  $H^+$  : 1 Cr.

Porovnávaním výsledkov získaných s rôzne silnými kyselinami a vodným roztokom alkalického molybdénanu vidieť, že na všetkých týchto krivkách je ostrý zlom pri pomere 2 Mo : 3  $H^+$ , ktorému odpovedá vznik metamolybdénanu podľa sumárnej schémy



Tento výsledok je v súhlase s výsledkami merania difúzneho koeficienta, ako aj s konduktometrickou titráciou, ktoré slúžili za základ pre novú formuláciu izopolymolybdénanových iónov [1]. Podľa tejto formulácie metamolybdénanový ión je šesťnásobne kondenzovaným aniónom vzorca  $[H_3Mo_6O_{21}]^{3-}$ . Na rozdiel od tohto priebehu sa pri interferometrickom sledovaní titrácie alkalických volfrámanov silnými kyselinami zistili až tri zlomy, čo poukazuje na rozdielne chovanie volfrámanov a molybdénanov [4].

Podľa Jandera a spolupracovníkov [1] sú pri okysľovaní alkalického molybdénanu na konduktometrickej krivke i na krivke difúzných koeficientov viaceré zlomy, a to pri pomeroch 6 Mo : 4  $H^+$ ; 6 Mo : 7  $H^+$ ; 6 Mo : 9  $H^+$ ; 6 Mo : 12  $H^+$ , čo odpovedá vzniku seskvi-, para-, meta- čiže tetra- a hexamolybdénanu. Je pozoruhodné, že na interferometrickej krivke je naproti tomu len jeden zlom. Slabé zvlnenie prvej časti interferometrických kriviek by však mohlo poukazovať na posuny rovnovážnych stavov, najmä v oblasti vzniku paramolybdénanového iónu. Skutočnosť, že na krivke je len jeden ostrý zlom, je pravdepodobne spôsobená malým rozdielom elektrónovej polarizovateľnosti ostatných izopolyaniónov.

Podľa teórie G. Jandera môžu pri polymolybdénanoch existovať iba šesťkrát, dvanásťkrát a dvadsaťštyrikrát kondenzované ióny. Otázka trojnásobne kondenzovaných molybdénanov je dosiaľ sporná [5]. Interferometrické merania neumožňujú urobiť v tomto smere rozhodnutie, umožňujú však veľmi presne sledovať deje, pri ktorých nastáva zmena elektrónovej polarizovateľnosti niektorej zložky sústavy.

### Súhrn

Pri titrácii vodného roztoku molybdénanu sodného silnými kyselinami sa zistilo, že priebeh závislosti indexu lomu od zloženia roztoku vykazuje pri pomere 2 Mo : 3  $H^+$  ostrý zlom, čo nasvedčuje vzniku metamolybdénanového iónu. Ostatné izopolyanióny molybdénu sa na interferometricky získaných krivkách neprejavujú. Podobným zlomom sa pri okysľovaní vodného roztoku chrómanu draselného silnými kyselinami prejavuje vznik dvojechrómanu pri pomere 1 Cr : 1  $H^+$ .

## ЗАМЕТКА К ИССЛЕДОВАНИЮ КОНДЕНСАЦИИ МОЛИБДЕНАНОВЫХ ИОНОВ

Э. ПЛШКО, М. ЛИШКА

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук  
в Братиславе

### Выводы

Показано, что при титровании водного раствора молибденокислого натрия сильными кислотами, зависимость показателя преломления от состава раствора указывает при соотношении  $2\text{Mo} : 3\text{H}^+$  острое переломление, что свидетельствует на возникновение метамolibденового иона. Остальные изополианионы молибдена на интерферометрически приобретенных кривых не проявляются. Подобные переломления возникают при прибавлении сильных кислот к водному раствору хромовокислого калия при соотношении  $1\text{Cr} : 1\text{H}^+$ .

Поступило в редакцию 15. XI. 1955 г.

## BEITRAG ZUR VERFOLGUNG DER KONDENSATION VON MOLYBDAT-IONEN

E. PLŠKO, M. LIŠKA

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

### Zusammenfassung

Bei der Titration einer wässrigen Lösung von Natriummolybdat mit starken Säuren wurde festgestellt, dass der Verlauf der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Zusammensetzung der Lösung bei einem Verhältnis von  $2\text{Mo} : 3\text{H}^+$  einen scharfen Knick aufweist, was auf die Entstehung des Meta-Molybdat-Ions deutet. Die übrigen Isopolyanionen des Molybdäns kommen auf den interferometrisch gewonnenen Kurven nicht zum Ausdruck. Durch einen ähnlichen Knick drückt sich beim Ansäuern einer wässrigen Kaliumchromatlösung mit starken Säuren die Bildung von Dichromat bei einem Verhältnis von  $1\text{Cr} : 1\text{H}^+$  aus.

In die Redaktion eingelangt den 15. XI. 1955

### LITERATÚRA

1. Jander G., Jahr K. F., Heukeshoven W., Z. anorg. Chem. 194, 383 (1930).
2. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Teil 53, Mo, Berlin 1935, 217.
3. Löwe F., Interferenz-Messgeräte und -Verfahren, Berlin 1954, 84.
4. Dosiaľ nepublikované.
5. Emeleús H. J., Anderson J. S., Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie, Berlin 1954, 200.

Došlo do redakcie 15. XI. 1955