

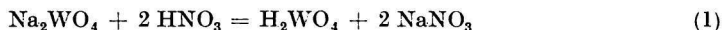
PRÍSPEVOK K SLEDOVANIU KONDENZÁCIE VOLFRÁMANOVÝCH IÓNOV

M. LIŠKA, E. PLŠKO

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Okyslením koncentrovanejších vodných roztokov alkalických volfrámanov, napr. Na_2WO_4 , nadbytkom silnej anorganickej kyseliny vylučuje sa z týchto roztokov nerozpustná objemná zrazenina hydrátu kysličníka volfrámanového. Zriedenejšie roztoky volfrámanov ostávajú po okyslení spočiatku číre, postupne sa však zakaľujú a napokon podobne ako pri koncentrovanejších roztokoch vylučuje sa z nich hydratovaný kysličník. Ak však na roztok volfrámanu najprv pôsobíme zriedenou kyselinou a len dodatočne pridáme koncentrovanejšiu kyselinu, roztok ostáva číry.

V okyslenom vodnom roztoku volfrámanov podobne ako pri molybdénanoch prebieha ešte pred vyzrážaním kysličníka volfrámanového rad chemických reakcií, v priebehu ktorých sa volfrámanové anióny spájajú na väčšie iónové celky. Tento dej nie je teda jednoduché vytlačanie slabšej kyseliny volfrámanovej silnejšou anorganickou kyselinou a vylúčenie málo rozpustnej H_2WO_4 , ako to znázorňuje schéma



Vzrastom koncentrácie vodíkových iónov v roztoku volfrámanov dochádza ku kondenzácii volfrámanových aniónov WO_4^{2-} čiže k tvorbe izopolyaniónov. Vlastný dej si môžeme predstaviť aj ako zlučovanie primárne uvoľnenej kyseliny volfrámanovej s pôvodnými volfrámanovými aniónmi.

Vznik izopolyvolfrámanov vo vodnom roztoku sa sledoval meraním difúzných koeficientov, absorpcie v ultrafialovej časti spektra [1, 2] a kondukto-metrickou, potenciometrickou a termometrickou titráciou [3]. Tieto merania sme doplnili interferometrickým sledovaním zmien indexu lomu vodného roztoku volfrámanu sodného v priebehu okysľovania silnými anorganickými kyselinami. Pri týchto meraniach sa nestanovovali absolútne hodnoty indexu lomu, ale sledoval sa len jeho priebeh počas zmien v zložení roztoku. Uvedenú metódu sme už použili pri sledovaní kondenzácie molybdénanových iónov [4].

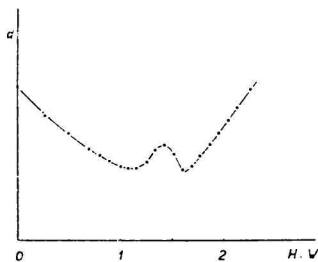
Experimentálna časť

Použité roztoky volfrámanu sodného sa pripravili z Merekovho preparátu $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ p. a. Kyselina solná, dusičná a chloristá boli čistoty p. a. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu). Presná hodnota roztokov volfrámanu sodného sa stanovila gravimetricky, koncentrácia roztokov kyseliny titračne. Na odmeriavanie roztokov sa použili kalibrované pipety a kalibrovaná mikrobyreta.

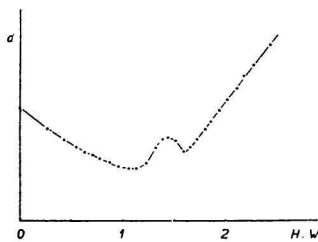
Zmeny indexu lomu sme sledovali Haber—Löweho laboratórnym interferometrom fy C. Zeiss. Použila sa kveta o dĺžke 4 cm. Pracovný postup pri sledovaní zmien indexu lomu v priebehu okysľovania roztoku volfrámanu bol ten istý ako pri sledovaní konden-

zácie molybdénanových iónov. Meraný roztok bol $0,02 \text{ M-Na}_2\text{WO}_4$, porovnávací roztok bol ca $0,015 \text{ M-Na}_2\text{WO}_4$. Koncentrácia použitých kyselín bola $0,1 \text{ N}$. Meralo sa pri teplote miestnosti.

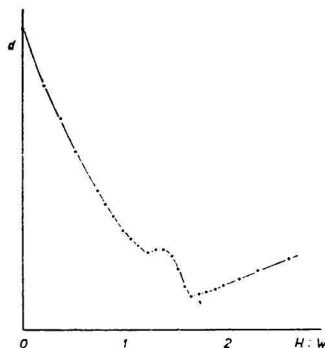
Výsledky meraní s kyselinou soľnou, dusičnou a chloristou sú znázornené na obr. 1—3, kde na os úsečiek je vynesený pomer dodaných vodíkových iónov k pôvodne prítomným



Obr. 1. Titrácia $0,02 \text{ M-Na}_2\text{WO}_4$ $0,1 \text{ N}$ -kyselinou soľnou.



Obr. 2. Titrácia $0,02 \text{ M-Na}_2\text{WO}_4$ $0,1 \text{ N}$ -kyselinou dusičnou.



Obr. 3. Titrácia $0,02 \text{ M-Na}_2\text{WO}_4$ $0,1 \text{ N}$ -kyselinou chloristou.

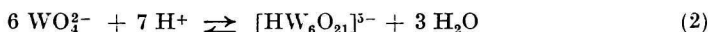
monovolfrámanovým iónom WO_4^{2-} , čiže pomer $\text{H}^+ : \text{W}$. Na osi poradnic je korigovaný počet dielkov meracieho bubna prístroja (d). Podobne ako v prípade molybdénanu pri konštrukcii kriviek sa upustilo od zobrazenia nespojitých zmien v počte dielkov meracieho bubna, zapríčinených rozdielnou disperziou roztoku a skla interferenčného kompenzátora.

Diskusia

Z porovnania kriviek závislosti indexu lomu od zloženia roztoku, prislúchajúcich rozličným silným kyselinám, je zrejмый ich podobný charakter. Pribeh kriviek uvedenej závislosti nasvedčuje na existenciu medziproduktov v reakcii (1). Minimá na krivkách všetkých troch kyselín sú pri tom istom pomere dodaných vodíkových iónov k pôvodne prítomným monovolfrámanovým iónom, a to pri pomeroch $1,15 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}$ a $1,6 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}$. Pozoruhodný je rozdiel oproti molybdénanu, kde sa podobným postupom zistil iba jeden, a to podstatne výraznejší zlom pri pomere $1,5 \text{ H}^+ : 1 \text{ Mo}$, ktorý nasvedčuje na vznik metamolybdénanového aniónu.

Výsledky interferometrickej titrácie sú iba v čiastočnom súhlase s výsledkami získanými konduktometrickou titráciou, ktoré boli jedným zo základov pre novú formuláciu izopolyvolfrámanových aniónov [3]. Pri konduktometrickej titrácii volfrámanu sodného kyselinou chloristou sa na priebehu vodivosti roztoku (pri izbovej teplote) prejavuje vznik izopolyaniónov zlomami, a to pri pomeroch $7 \text{ H}^+ : 6 \text{ W}$ a $9 \text{ H}^+ : 6 \text{ W}$. Tieto zlomy sa vysvetľujú vznikom paravolfrámanového aniónu $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ a metavolfrámanového aniónu $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{3-}$.

Interferometrickou titráciou indikovaný pomer $1,15 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}$ súhlasí s výsledkami vodivostných meraní, ktoré G. Jander vysvetľuje reakciou



Druhé minimum na priebehu závislosti indexu lomu od zloženia roztoku je pri vyššom pomere dodaných vodíkových iónov k pôvodnému volfrámanu, než bol zistený konduktometricky. Treba však konštatovať, že na základe vodivostných meraní udávaný pomer $9 \text{ H}^+ : 6 \text{ W}$ neodpovedá presnej interpolácii na vodivostnej krivke. (Druhý zlom na krivke vodivosti pri titrácii volfrámanu kyselinou chloristou je v oblasti pomeru $9,3 \text{ H}^+ : 6 \text{ W}$ [2].) Podobný nesúhlas s vodivostnými meraniami sa zistil aj pri sledovaní objemových zmien sprevádzajúcich kondenzáciu volfrámanov [5].

Existenciu iónov $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, hoci je z reakčno-kinetických dôvodov pravdepodobná, popiera G. Jander na základe rozsiahlych meraní difúzných koeficientov a zisťovaní iónových váh. Napriek tomu A. Rosenheim [6] predpokladá možnosť stabilizácie týchto iónov za prítomnosti druhej zložky heteropolyaniónu a za podmienok priaznivých pre vznik komplexu. Výsledky interferometrickej titrácie nenasvedčujú na existenciu iónov $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ vo vodnom roztoku.

Súhrn

Pri interferometrickej titrácii vodného roztoku volfrámanu sodného silnými anorganickými kyselinami sa zistilo, že priebeh závislosti indexu lomu od zloženia roztoku vykazuje minimum pri pomeroch $1,15 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}$ a $1,6 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}$. Výsledky meraní nenasvedčujú na existenciu iónov $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ vo vodnom roztoku.

ЗАМЕТКА К ИССЛЕДОВАНИЮ КОНДЕНСАЦИИ ВОЛЬФРАМОВОКИСЛЫХ ИОНОВ

М. ЛИШКА, Э. ПЛШКО

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук
в Братиславе

Выводы

Интерферометрическим титрованием водного раствора вольфрамвокислого натрия сильными неорганическими кислотами было определено, что на кривой зависимости

показателя преломления от состава раствора находятся два минимума; при соотношениях $1,15 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}$ и $1,6 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}$. Результаты измерений не показывают на присутствие в водном растворе ионов $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$.

Поступило в редакцию 27. 1. 1957 г.

BEITRAG ZUR VERFOLGUNG DER KONDENSATION VON WOLFRAMAT—IONEN

M. LIŠKA, E. PLŠKO

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen

Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Bei der interferometrischen Titration einer wässrigen Lösung von Natriumwolframat mit starken anorganischen Säuren wurde festgestellt, dass der Verlauf der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Zusammensetzung der Lösung bei den Verhältnissen $1,15 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}$ und $1,6 \text{ H}^+ : 1 \text{ W}$ Minima aufweist. Die Ergebnisse der Messungen deuten nicht auf die Existenz der $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ Ionen in wässriger Lösung.

In die Redaktion eingelangt den 27. 1. 1957

LITERATÚRA

1. Jander G., Mojert D., Aden T., *Z. anorg. allg. Chem.* **180**, 129 (1922). — 2. Jander G., Krüerke F., *Z. anorg. allg. Chem.* **265**, 244 (1951). — 3. Jander G., Heukeshoven W., *Z. anorg. allg. Chem.* **187**, 60 (1930). — 4. Plško E., Liška M., *Chem. Zvesti* **10**, 416 (1956). — 5. Liška M., *Chem. Zvesti* **10**, 549 (1956). — 6. Rosenheim A., *Z. anorg. allg. Chem.* **220**, 73 (1934).

Došlo do redakcie 27. 1. 1957