

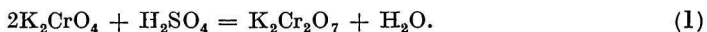
# OBJEMOVÉ ZMENY PRI KONDENZÁCIÍ CHRÓMANOVÝCH ANIÓNOV V ROZTOKU

MIROSLAV LIŠKA

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Objemové zmeny pri chemických reakciách vo vodných roztokoch sú všeobecným zjavom. Objemovými zmenami, ktoré vznikajú pri neutralizácii, obšírne sa zapodieval J. J. Saslawsky a spolupracovníci [1, 2], ktorí vo svojej práci poukázali aj na staršiu literatúru zameranú na tieto javy. Uvedení autori spracovali rad systémov silných a slabých kyselín a zásad stredných a najmä vyšších koncentrácií, pričom zistili, že vo všetkých prípadoch odpovedá ukončeniu neutralizácie maximálna a podľa charakteru reakcie kladná alebo záporná objemová zmena roztoku.

Pri okyslení vodného roztoku chrómanu silnou anorganickou kyselinou sme zistili, že vznik dvojchrómanových aniónov  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  je tak isto sprevádzaný objemovou zmenou, a to zväčšením objemu roztoku. Táto dilatácia je pomerne značná a dosahuje maximum v bode, v ktorom pomer dodaného  $\text{H}^+$  k prítomnému Cr je 1  $\text{H}^+$  : 1 Cr, ktorý odpovedá sumárnej schéme



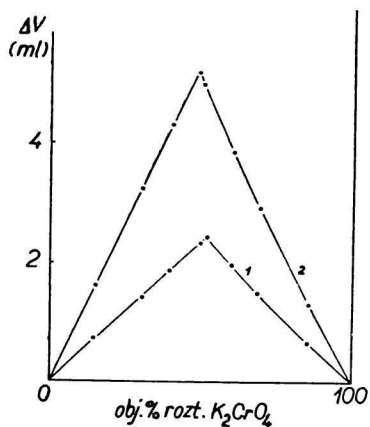
Dilatácia  $\Delta V$  v rozsahu koncentrácií 0,1—1 M rastie s koncentráciou. Vzrast dilatácie nie je lineárny, ale pomer  $\Delta V/c$  so stúpajúcou koncentráciou klesá. Meranie objemových zmien pri kondenzácii monochrómanových aniónov na dvojchrómanové sa urobilo s vodným roztokom chrómanu draselného a s kyselinou dusičnou a sírovou.

## Experimentálna časť

Použité chemikálie boli čistoty p. a. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu). Hustota sa stanovila v bankových pyknometroch o obsahu ca 50 ml, o priemere hrdielka 2,5 mm. Hodnoty hustôt sa korigovali na vákuum.

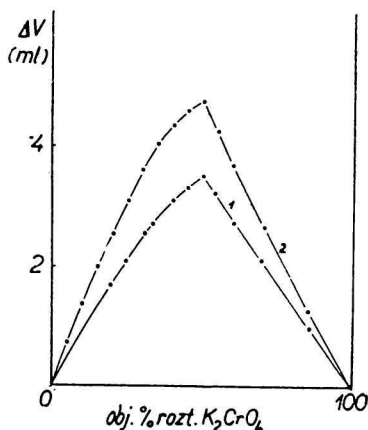
Objemové zmeny sa zisťovali v rade zmesí rôzneho molárneho zloženia a v niektorých prípadoch v zmesiach odpovedajúcich ekvivalentovému bodu reakcie (1). Hustota roztokov sa stanovovala pri 20 °C; v prípade zmesi sa stanovila vždy dve hodiny po zmiešaní roztokov. Objemy zložiek pred zmiešaním sa zisťovali vážením roztokov a vypočítaním z hustoty. Jednotlivé zmesi sa pripravovali tak, že sa do odvážených roztokov chrómanu pridala kyselina, ktorej množstvo sa zistilo z rozdielu váhy zmesi a váhy roztokov chrómanu. Výsledný objem po reakcii sa vypočítal z hustoty zmesi. Objemová zmena  $\Delta V$  sa rovná rozdielu medzi skutočným objemom zmesi a súčtom objemov zložiek pred reakciou (t. j. teoretickým objemom zmesi).

Výsledky sú zhrnuté v tab. 1—4 a na grafoch 1—3. V tabuľkách je udané zloženie roztokov, hustota a výsledný objem po ukončení reakcie v zmesi, ktorej zložky pred reakciou mali celkový objem 1000 ml. V grafoch uvádzané  $\Delta V$  je tak isto prepočítané na 1000 ml celkového objemu zložiek pred reakciou.



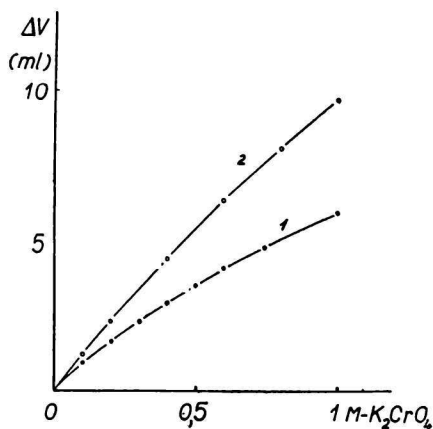
Obr. 1. Objemové zmeny v systémoch:

1. 0,2 M- $K_2CrO_4$ —0,213 M- $HNO_3$ ,
2. 0,5 M- $K_2CrO_4$ —0,462 M- $HNO_3$ .



Obr. 2. Objemové zmeny v systémoch:

1. 0,5 M  $K_2CrO_4$ —0,25 M- $H_2SO_4$ ,
2. 0,744 M- $K_2CrO_4$ —0,372 M- $H_2SO_4$ .



Obr. 3. Závislosť objemových zmien od koncentrácie v systémoch: 1.  $K_2CrO_4$  —  $H_2SO_4$ ,  
2.  $K_2CrO_4$  —  $HNO_3$ .

Tabuľka 1  
 0,5 M-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> — 0,462 M-HNO<sub>3</sub>, t = 20 °C

obj. % 0,5 M-K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> v teoret. objeme zmesi	mol. % K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> relat.	hustota	objem ml
100	100	1,0731 <sub>2</sub>	1000
85,29	86,25	1,0630 <sub>3</sub>	1001,31
69,11	70,77	1,0517 <sub>5</sub>	1002,93
59,98	61,86	1,0454 <sub>1</sub>	1003,83
50,12	52,09	1,0384 <sub>0</sub>	1004,98
48,18	50,16	1,0370 <sub>7</sub>	1005,16
39,84	41,75	1,0330 <sub>7</sub>	1004,28
30,16	31,85	1,0284 <sub>6</sub>	1003,20
14,84	15,87	1,0210 <sub>5</sub>	1001,58
0	0	1,0138 <sub>8</sub>	1000

Tabuľka 2  
 0,2 M-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> — 0,213 M-HNO<sub>3</sub>, t = 20 °C

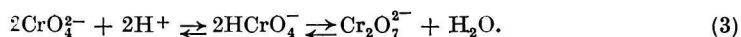
obj. % 0,2 M-K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> v teoret. objeme zmesi	mol. % K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> relat.	hustota	objem ml
100	100	1,0287 <sub>9</sub>	1000
85,48	84,68	1,0247 <sub>1</sub>	1000,67
68,94	67,58	1,0200 <sub>1</sub>	1001,49
59,99	58,47	1,0174 <sub>9</sub>	1001,95
51,88	50,31	1,0151 <sub>4</sub>	1002,38
50,09	48,52	1,0147 <sub>8</sub>	1002,33
39,87	38,37	1,0129 <sub>0</sub>	1001,85
30,85	29,52	1,0112 <sub>6</sub>	1001,38
14,53	13,77	1,0081 <sub>6</sub>	1000,71
0	0	1,0054 <sub>7</sub>	1000

### Diskusia

V prípade kondenzácie monochrómanových aniónov, spôsobenej okysľovaním roztoku, hlavným činiteľom vyvolávajúcej objemovú zmenu je neutralizácia. Anióny CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> v dôsledku nepatrnej disociácie kyseliny chrómovej do druhého stupňa reagujú s vodou:



a vodný roztok K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> má alkalickú reakciu. Okysľovaním tohto roztoku dochádza k posunu rovnovážnych stavov v smere tvorby dvojchrómanových aniónov:



Pri tomto okysľovaní má závislosť dilatácie od molárneho zloženia zmesi rôzny priebeh podľa toho, či sa na okysľovanie použije kyselina dusičra alebo kyselina sírová. V obidvoch prípadoch je síce maximum dilatácie pri pomere  $1 \text{ H}^+ : 1 \text{ Cr}$ , avšak v prípade použitia kyseliny dusičnej má krivka zobrazujúca uvedenú závislosť takmer symetrický tvar v porovnaní s oblym tvarom jednej z vetiev pri krivke kyseliny sírovej. Pri kyseline sírovej sa nesymetrický tvar krivky pozoroval aj pri neutralizácii NaOH [2]. V tomto prípade krivka závislosti dilatácie od zloženia roztoku vykazuje dva zlomy, z ktorých jeden indikuje vznik kyslého síranu.

Tabuľka 3

0,744 M-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> — 0,372 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $t = 20^\circ \text{C}$

obj. % 0,744 M-K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> v teoret. objeme zmesi	mol. % K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> relat.	hustota	objem ml
100	100	1,1082 <sub>6</sub>	1000
84,90	91,83	1,0938 <sub>9</sub>	1001,23
70,08	82,41	1,0796 <sub>3</sub>	1002,64
59,95	74,96	1,0698 <sub>3</sub>	1003,68
55,01	70,98	1,0650 <sub>0</sub>	1004,23
50,01	66,68	1,0601 <sub>6</sub>	1004,74
45,00	62,07	1,0560 <sub>5</sub>	1004,58
39,99	57,13	1,0520 <sub>3</sub>	1004,33
35,07	51,93	1,0481 <sub>5</sub>	1004,01
29,99	46,14	1,0442 <sub>3</sub>	1003,59
25,15	40,19	1,0406 <sub>1</sub>	1003,06
20,07	33,43	1,0368 <sub>3</sub>	1002,51
15,23	26,43	1,0332 <sub>3</sub>	1001,97
10,11	18,36	1,0294 <sub>9</sub>	1001,33
4,95	9,43	1,0257 <sub>1</sub>	1000,71
0	0	1,0221 <sub>5</sub>	1000

O objemových zmenách vznikajúcich pri chemickej reakcii vo vodnom roztoku možno vo všeobecnosti povedať, že ich veľkosť a charakter je zapríčinený zmenou množstva a druhu iónov vyvolávajúcich v dôsledku ich hydratácie kontrakciu vody (zhustenie molekúl vody v blízkosti iónov). Napríklad pri neutralizácii silnej kyseliny silnou zásadou dochádza k spotrebe vodíkových (hydroxoniovych), ako aj hydroxylových iónov a objem zmesi je po reakcii väčší ako súčet objemov použitých roztokov kyseliny a zásady. Pri slabej kyseline a slabej zásade sú po reakcii v roztoku v porovnaní s pôvodne

prítomnými málo disociovanými molekulami nové ióny, ktoré v dôsledku svojho náboja spôsobujú elektrostriekciu vody, čím dochádza k zmenšeniu objemu roztoku. Skutočnosť, že v tomto prípade sa uplatňuje aj hydrolýza, nemá (pokiaľ stupeň hydrolýzy je malý) podstatný vplyv na veľkosť ani na charakter objemovej zmeny.

Pri kondenzácii iónov  $\text{CrO}_4^{2-}$  vo vodnom roztoku sa okrem spotreby vodíkových iónov pri dilatácii uplatňuje aj okolnosť, že počet iónov  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  vzniknutých reakciou je asi polovičný z pôvodne prítomného počtu mono-chrómanových aniónov. Toto zmenšenie počtu častíc za súčasného vzniku častíc s rovnakým nábojom, väčším objemom a v dôsledku toho s pravdepodobne menšou hydratáciou je ďalším faktorom znižujúcim kontrakciu vody v roztoku.

Tabuľka 4

0,5 M- $\text{K}_2\text{CrO}_4$  — 0,25 M- $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ 

obj. % 0,5 M- $\text{K}_2\text{CrO}_4$ v teoret. objeme zmesi	mol. % $\text{K}_2\text{CrO}_4$ relat.	hustota	objem ml.
100	100	1,0731 <sub>2</sub>	1000
85,58	92,23	1,0636 <sub>5</sub>	1000,95
69,16	81,77	1,0528 <sub>8</sub>	1002,08
59,99	74,99	1,0468 <sub>4</sub>	1002,71
53,76	69,93	1,0426 <sub>9</sub>	1003,19
50,02	66,68	1,0401 <sub>9</sub>	1003,49
44,66	61,74	1,0372 <sub>9</sub>	1003,27
39,99	57,13	1,0347 <sub>8</sub>	1003,08
33,60	50,30	1,0314 <sub>5</sub>	1002,68
30,95	47,27	1,0300 <sub>5</sub>	1002,53
24,35	39,16	1,0266 <sub>6</sub>	1002,08
19,02	31,96	1,0239 <sub>7</sub>	1001,65
0	0	1,0145 <sub>2</sub>	1000

## Súhrn

Meraním objemových zmien pri kondenzácii chrómanových aniónov vo vodnom roztoku  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  okyslenom kyselinou dusičnou a kyselinou sírovou v rozsahu koncentrácií 0,1—1 M zistila sa dilatácia 0,9—9,7 ml na 1000 ml roztoku. Maximálna zmena objemu je pri pomere  $\text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ H}^+ = 1 \text{ 1}$ . Dilatácia  $\Delta V$  rastie s koncentráciou. Vzrast dilatácie nie je lineárny, ale pomer  $\Delta V/c$  so stúpajúcou koncentráciou klesá.

## ОБЪЕМНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ХРОМОВО- КИСЛЫХ АНИОНОВ В РАСТВОРЕ

МИРОСЛАВ ЛИШКА

Отделение неорганической химии Химического института  
Словацкой Академии Наук в Братиславе

### Выводы

Измерением объемных изменений при конденсации хромовокислых анионов в водном растворе  $K_2CrO_4$ , окисленном азотной кислотой или же серной кислотой в границах концентрации 0,1—1 м, была определена дилатация 0,9—9,7 мл на 1000 мл раствора. Максимальное изменение объема при отношении  $K_2CrO_4 : H^+ = 1$ . Дилатация  $\Delta V$  возрастает совместно с концентрацией. Приращение дилатации не является линейным, но отношение  $\Delta V/c$  с возрастающей концентрацией уменьшается.

Поступило в редакцию 15. XI. 1955 г.

## VOLUMÄNDERUNGEN BEI DER KONDENSATION VON CHROMAT- ANIONEN IN LÖSUNG

MIROSLAV LIŠKA

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

### Zusammenfassung

Durch Messung der Volumänderungen bei der Kondensation von Chromat-anionen in einer wässrigen, mit Salpetersäure und Schwefelsäure angesäuerten Lösung von  $K_2CrO_4$ , im Konzentrationsbereich von 0,1—1 м, wurde eine Dilatation von 0,9—9,7 ml auf 1000 ml Lösung festgestellt. Die maximale Volumänderung tritt bei einem Verhältnis von  $K_2CrO_4 : H^+ = 1 : 1$  ein. Die Dilatation  $\Delta V$  wächst mit der Konzentration. Das Anwachsen der Dilatation erfolgt nicht linear, dagegen fällt das Verhältnis  $\Delta V/c$  mit ansteigender Konzentration.

In die Redaktion eingelangt den 15. XI. 1955

### LITERATÚRA

1. Saslawsky J. J., Standel E. G., Z. anorg. Chem. 186, 171 (1930). 2. Saslawsky J. J., Standel E. G., Towarow W. W., Z. anorg. Chem. 180, 241 (1929).

Došlo do redakcie 15. XI. 1955