

SPEKTRÁLNE FOTOMETRICKÉ SLEDOVANIE ROZTOKOV SÍRANU
CHROMITO-DRASELNÉHO (II). ZMENY PRI STARNUTÍ

MIROSLAV ZIKMUND

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Zloženie a vlastnosti roztokov síranu chromitého a síranu chromito-draselného sa menia nielen pri zahrievaní, ale aj samovoľnými pozvoľnými chemickými reakciami, tzv. starnutím, pričom z kryštalujúcej modrofialovo sfarbenej hexakvochromitej soli vznikajú nekryštalujúce zeleno sfarbené olifikované a sulfátované vysokomolekulové zlúčeniny [21, 25, 28]. Zostarnutý roztok síranu chromitého má nižšie pH [28] a menšiu hustotu [26] než odpovedajúci roztok modrofialového síranu chromitého.

Pri varení roztoku prebiehajú urýchlene analogické zmeny ako pri starnutí [12, 21, 29, 30]; napr. kyslosť roztoku varením stúpne na najvyššiu možnú hodnotu. Päťminútový var spôsobuje väčšiu olifikáciu ako štvortýždenné starnutie toho istého roztoku. Povarený roztok starnutím opäť pozvoľna stráca voľnú kyselinu, ktorá sa spotrebuje na dezolifikáciu komplexov. Povarený roztok a čerstvo pripravený chladný roztok sa starnutím za obvyčajnej teploty pozvoľna k sebe vlastnosťami približujú, až sa napokon ich vlastnosti úplne vyrovnajú [28]. Proces premeny tzv. zelenej formy na fialovú trvá niekoľko mesiacov [33].

Proces premeny tzv. fialovej (modrofialovej) formy síranu chromitého na zelenú sa objasňuje hydrátovou izomériou [2], hydrolyzou [11, 23, 27], asociáciou [24], hydrolyzou a asociáciou [3, 4], hydrolyzou a hydrátovou izomériou [33], ustálením rovnováhy medzi síranom hexakvochromitým, dvojjadrovým zásaditým síranom chromitým a dvojjadrovou komplexnou zásaditou kyselinou sulfátchromitou [5, 13—19], hydrolyzou, olifikáciou, oxolifikáciou a polymerizáciou [32], hydrolyzou, olifikáciou a sekundárnym vchádzaním sulfátových skupín do vnútornej koordinačnej sféry [1, 6—10, 22, 30, 31]. Pritom sa názory jednotlivých autorov podstatne rozchádzajú pri hodnotení mechanizmu vzniku tzv. zelenej formy síranu chromitého, pri uvádzaní zloženia, štruktúry a náboja vzniknutých komplexov, pri posudzovaní spôsobu väzby sulfátových skupín vo vnútornej koordinačnej sfére a pod. Jednotnosť nie je ani pri posudzovaní vplyvu kyseliny sírovej na proces premeny tzv. fialovej formy na zelenú a naopak. Podľa jedných autorov [20] kyselina sírová

podporuje prechod tzv. fialovej formy v zelenú, kým podľa druhých autorov [23] urýchľuje proces premeny tzv. zelenej formy vo fialovú.

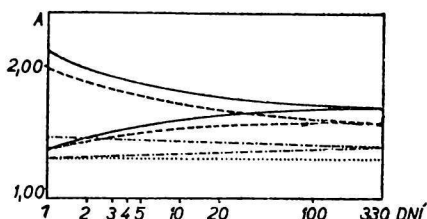
Keďže systematický výskum celého systému spektrálne fotometrickou metódou nie je doteraz v literatúre opísaný, sledovalo sa starnutie vodných roztokov síranu chromito-draselného v závislosti od teploty, koncentrácie, nadbytku síranov, nadbytku kyseliny sírovej, nadbytku kyseliny dusičnej a nadbytku kyseliny chloristej.

Experimentálna časť

Príprava kryštálov síranu chromito-draselného, príprava roztokov i spektrálne fotometrické merania sa vykonali obdobne ako v predchádzajúcej práci [34]. Svetelná absorpcia sa merala jednak ihneď po prudkom ochladení predbežne vyhriateho roztoku, jednak po určitých časových úsekoch od ochladenia, čím sa získali údaje o starnutí predbežne zahriatych roztokov pri obyčajnej teplote.

Diskusia

Za obyčajnej teploty (20 °C) čerstvo pripravený 0,1 M roztok síranu chromito-draselného vo vode pri uchovávaní pozvoľna starne, pričom sa postupne sfarbuje zeleno. Extinkčné krivky takéhoto viac alebo menej zostarnutého roztoku majú obdobný priebeh ako extinkčné krivky toho istého čerstvého roztoku zahriateho na vyššiu teplotu. Napríklad extinkčná krivka roztoku starnúceho 1 deň má prakticky rovnaký priebeh ako extinkčná krivka čerstvého roztoku zahrievaného 15 minút na 40 °C (porov. [34], obr. 1—I, krivka 2). Extinkčná krivka roztoku starnúceho za obyčajnej teploty 1 rok má prakticky rovnaký priebeh ako extinkčná krivka čerstvo pripraveného roztoku

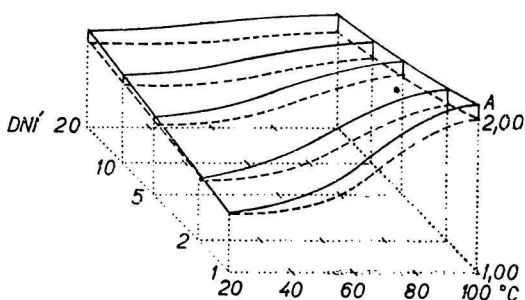


Obr. 1. Závislosť zmeny maxima extinkcie v oblasti 5600—6100 Å od rozpúšťadla, teploty vyhriatia roztoku a doby starnutia (horná krivka: roztok pred ochladením zahrievaný 15 minút na 100 °C; dolná krivka: za studena pripravený roztok starnúci pri obyčajnej teplote).

- 0,1 M roztok síranu chromito-draselného vo vode (krivka 1)
- 0,1 M roztok síranu chromito-draselného v $N-H_2SO_4$ (krivka 2)
- · - · - 0,1 M roztok síranu chromito-draselného v $N-HClO_4$ (krivka 3)
- 0,1 M roztok síranu chromito-draselného v $N-HNO_3$ (krivka 4)

zahrievaného 15 minút na 60 °C (porov. [34], obr. 1—I, krivka 4). Starnutím uvedeného roztoku sa teda maximum extinkcie napr. v oblasti vlnových dĺžok 5600—6100 Å ustavične zvyšuje, až dosiahne určitú maximálnu hodnotu

(odpovedajúcu maximu extinkcie roztoku zahriateho približne na 60°C), načo sa už extinkcia roztoku priebehom času nemení. Obdobne pri starnutí za obyčajnej teploty stúpa aj maximum extinkcie tohto roztoku predtým zahriateho na vyššiu teplotu (napr. na 40°C), až sa napokon po dostatočne dlhej dobe dosiahne maximálna hodnota extinkcie odpovedajúca tak isto roztoku zahriateho približne na 60°C . V súhlase s tým roztok zahriaty na 60°C pri uchovávaní za obyčajnej teploty prakticky nestarne (jeho extinkcia sa priebehom času nemení). (Za mieru starnutia sledovaného roztoku síranu chromito-draselného sa v tejto práci považuje zmena maxima jeho extinkcie v oblasti $5600\text{--}6100\text{ \AA}$.)



Obr. 2. Závislosť zmeny maxima extinkcie v oblasti $5600\text{--}6100\text{ \AA}$ od rozpúšťadla, teploty vyhriatia roztoku a doby starnutia.

— 0,1 M roztok síranu chromito-draselného vo vode
 - - - 0,1 M roztok síranu chromito-draselného v $\text{N-H}_2\text{SO}_4$

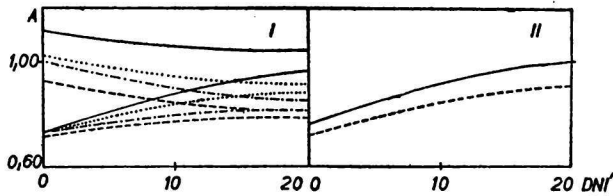
Ak však necháme za obyčajnej teploty starnúť 0,1 M roztok síranu chromito-draselného, ktorý bol pred ochladením vyhriaty na teplotu vyššiu než 60°C , jeho extinkcia priebehom času klesá, až sa po určitej dobe ustáli na hodnote odpovedajúcej roztoku zahriateho na 60°C (obr. 1, krivka 1).

Obdobne prebieha aj starnutie 0,1 M roztoku síranu chromito-draselného v $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ (obr. 1, krivka 2) a v N-HClO_4 (obr. 1, krivka 3), pričom starnutím opäť vzniká roztok, ktorý má analogické vlastnosti ako čerstvo pripravený roztok zahriaty približne na 60°C . 0,1 M roztok síranu chromito-draselného v N-HNO_3 pri uchovávaní za obyčajnej teploty prakticky vôbec nestarne (obr. 1, krivka 4).

Starnutím sa teda vlastnosti roztoku síranu chromito-draselného, či už pripraveného za obyčajnej teploty alebo zahriateho na vyššiu teplotu, postupne vyrovnávajú, až napokon vznikne určitá rovnovážna sústava, ktorej zloženie a vlastnosti závisia od koncentrácie roztoku, od použitého rozpúšťadla a od teploty starnutia (obr. 2).

Starnutím roztoku síranu chromito-draselného o nižšej koncentrácii sa ustáli rovnovážna sústava, ktorej maximum extinkcie v oblasti $5600\text{--}6100\text{ \AA}$

odpovedá čerstvo pripravenému roztoku zahriatemu na teplotu vyššiu než 60 °C. Napríklad starnutím za obvyčajnej teploty 0,05 M roztoku síranu chromito-draselného vo vode (obr. 3—I, krivka 1), v 0,1 N-H₂SO₄ (obr. 3—I, krivka 2), v 0,5 N-H₂SO₄ (obr. 3—I, krivka 3) alebo v N-H₂SO₄ (obr. 3—I, krivka 4) vzniká rovnovážna sústava odpovedajúca príslušnému čerstvo pripravenému roztoku vyhrievanému 15 minút približne na teplotu 70 °C. Ak v roztoku



Obr. 3. Závislosť zmeny maxima extinkcie v oblasti 5600—6100 Å od rozpúšťadla, teploty vyhriatia roztoku a doby starnutia (horná krivka: roztok pred ochladením zahrievaný 15 minút na 100 °C; dolná krivka: za studena pripravený roztok starnúci pri obvyčajnej teplote).

- I. ——— 0,05 M roztok síranu chromito-draselného vo vode (krivka 1)
 0,05 M roztok síranu chromito-draselného v 0,1 N-H₂SO₄ (krivka 2)
 - - - - 0,05 M roztok síranu chromito-draselného v 0,5 N-H₂SO₄ (krivka 3)
 - · - · 0,05 M roztok síranu chromito-draselného v N-H₂SO₄ (krivka 4)
- II. ——— 0,05 M roztok síranu chromito-draselného obsahujúci súčasne 0,5 M-(NH₄)₂SO₄; rozpúšťadlo voda (krivka 1)
 - - - - 0,05 M roztok síranu chromito-draselného obsahujúci súčasne 0,5 M-(NH₄)₂SO₄; rozpúšťadlo N-H₂SO₄ (krivka 2)

sú súčasne prítomné sírany, proces starnutia prebehne hlbšie (obr. 3—II) než v odpovedajúcom roztoku neobsahujúcom sírany. Čím vyššia je koncentrácia síranov v roztoku, tým hlbšie starnutie prebehne. Napríklad 0,05 M roztok síranu chromito-draselného vo vode, obsahujúci súčasne 0,5 M-(NH₄)₂SO₄, po 30 dňovom starnutí za obvyčajnej teploty má obdobnú extinkčnú krivku ako ten istý roztok neobsahujúci (NH₄)₂SO₄, ktorý bol 15 minút vyhrievaný približne na 70 °C. Ak uvedený roztok obsahuje M-(NH₄)₂SO₄, po 30 dňovom starnutí za obvyčajnej teploty má jeho extinkčná krivka analogický priebeh ako extinkčná krivka roztoku neobsahujúceho (NH₄)₂SO₄ a zahriateho na 100 °C (porov. [34], obr. 4).

Starnutie roztoku síranu chromito-draselného prebieha tým rýchlejšie a tým hlbšie, čím vyššia je jeho teplota. Napríklad 0,1 M roztok vo vode má po dvojdňovom starnutí pri 50 °C analogickú extinkčnú krivku ako ten istý roztok starnúci 3 mesiace pri obvyčajnej teplote, prípadne ako čerstvo pripravený roztok zahrievaný 15 minút na 60 °C. Roztok starnúci 2 dni pri 50 °C má obdobnú extinkčnú krivku ako ten istý roztok zahrievaný 15 minút na 70 °C. 0,05 M roztok síranu chromito-draselného v N-H₂SO₄, obsahujúci súčasne 0,5 M (NH₄)₂SO₄, má po dvojdňovom starnutí pri 50 °C analogickú extinkčnú krivku ako ten istý roztok starnúci 12 dní pri obvyčajnej teplote a pod.

Záver

Starnutím roztoku síranu chromito-draselného vzniká rovnovážna sústava, ktorej vlastnosti a zloženie závisia od koncentrácie a pH roztoku, od teploty starnutia a od nadbytku síranových iónov. Starnutie (t. j. pozvoľné ustáľovanie rovnovážneho stavu medzi hexakvochromitými iónmi a reakčnými produktmi v roztoku) prebieha rýchlejšie a hlbšie pri nižšej koncentrácii roztoku, pri vyššom pH, pri vyššej teplote a pri vyšších koncentráciách iónov SO_4^{2-} v roztoku. Kratšie trvajúcim starnutím pri vyššej teplote možno pripraviť roztok obdobných vlastností ako dlhšie trvajúcim starnutím pri nižšej teplote. Priebeh starnutia možno vysvetliť obdobne ako mechanizmus zmien pri zahrievaní (pozri [34]). Koncentráciu hexakvochromitých iónov v rovnovážnej sústave vznikajúcej starnutím, prípadne zahrievaním roztoku síranu chromito-draselného možno zväčšiť zvýšením jeho koncentrácie (napr. odparovaním), znížením pH (čím sa potlačí hydrolyza roztoku, podporí sa dezolifikácia viacjadrových chromitých komplexov a časť iónov SO_4^{2-} v roztoku sa prevedie na ióny HSO_4^-) a znížením teploty. Úplnú premenu tzv. zelenej formy síranu chromito-draselného na tzv. fialovú formu (t. j. na hexakvochromité ióny) možno však uskutočniť len v dôsledku ustavičného porušovania rovnováhy v prospech hexakvochromitých iónov (napr. ich odstraňovaním z roztoku kryštalizáciou).

Súhrn

Spektrálne fotometricky sa sledovali zmeny prebiehajúce pri starnutí vodného roztoku síranu chromito-draselného v závislosti od teploty, koncentrácie roztoku, ako aj nadbytku kyseliny sírovej, kyseliny chloristej, kyseliny dusičnej a síranov. Zo zistených závislostí sa vyvodzujú závery o reakčnom mechanizme.

СПЕКТРАЛЬНО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ХРОМОВО-КАЛИЕВОГО КВАСЦА (II). ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ СТАРЕНИИ

МИРОСЛАВ ЗИКМУНД

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Спектрально-фотометрическим методом были исследованы изменения происходящие при старении водного раствора хромово-калиевого квасца в зависимости от температуры, от концентрации раствора, как и от избытка серной кислоты, хлорной кислоты, азотной кислоты и сульфатов. Из полученных зависимостей выведены заключения о механизме реакции.

Поступило в редакцию 8. 4. 1957 г.

SPEKTROFOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON LÖSUNGEN DES KALIUMCHROMISULFATS (II). ÄNDERUNGEN BEIM ALTERUNG

MIROSLAV ZIKMUND

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

Zusammenfassung

Spektrophotometrisch wurden die Änderungen verfolgt, die beim Alterung einer wässrigen Lösung von Kaliumchromisulfat in Abhängigkeit von der Temperatur, Konzentration der Lösung, sowie auch in Abhängigkeit vom Überschuss an Schwefelsäure, Perchlorsäure, Salpetersäure und Sulfaten verlaufen. Aus den festgestellten Abhängigkeiten werden Schlüsse über den Reaktionsmechanismus gezogen.

In die Redaktion eingelangt den 8. 4. 1957

LITERATÚRA

1. Adams R. S., J. am. Leather Chem. Assoc. *41*, 552—573 (1946). — 2. Colson A., Compt. rend. *144*, 206 (1907). — 3. Denham H. G., Z. anorg. Chem. *57*, 361 (1908). — 4. Denham H. G., Z. phys. Chem. *57*, 361 (1909). — 5. Erdmann H., Angew. Chem. *64*, 500—510 (1952). — 6. Fialkov J. A., Nazarenko J. P., Doklady AN SSSR *100*, 719—722 (1955). — 7. Fialkov J. A., Nazarenko J. P., Ž. neorg. Chim. *1*, 564—578 (1956). — 8. Gustavson K. H., Svensk kem. Tidskr. *63*, 167—176 (1951). — 9. Gustavson K. H., Svensk kem. Tidskr. *58*, 1 (1946). — 10. Gustavson K. H., J. am. Leather Chem. Assoc. *21*, 559 (1926).
11. Justin—Mueller E., Rev. Technique Indust. Cuir *42*, 181 (1950). — 12. Kubelka V., *Soli chromu v koželužství*, Brno 1949, 64—82. — 13. Küntzel A., Das Leder *3*, 196—203 (1952). — 14. Küntzel A., Erdmann H., Spahrkäs H., Das Leder *3*, 49—53 (1952). — 15. Küntzel A., Erdmann H., Spahrkäs H., Das Leder *3*, 73—78 (1952). — 16. Küntzel A., Kolloid-Z. *91*, 180 (1940). — 17. Küntzel A., Riess C., Collegium *1936*, 138. — 18. Küntzel A., Riess C., Collegium *1936*, 635. — 19. Küntzel A., J. Soc. Leather Trades' Chem. *39*, 359—368 (1955). — 20. Montemartini C., Losana L., Notiz. Chim. Ind. *2*, 551 (1927).
21. Michajlov A. N., *Chimija dubjašičich veščestv i processov dublenija*, Moskva 1953, 162—167. — 22. Nazarenko J. P., Fialkov J. A., Doklady AN SSSR *107*, 413—416 (1956). — 23. Orlov S. I., Petin N. N., Ž. obšč. Chim. *1*, 345 (1931). — 24. Pučkova N. N., *Issledovanije rastvorov solej trechvalentnogo chroma*. Avtoreferat kand. disert., Universitet Černovicy (SSSR), 1954. — 25. Pamfilov A. V., Pučkova N. N., Ž. obšč. Chim. *26*, 955—957 (1956). — 26. Plant D. A., J. Soc. Leather Trades' Chem. *32*, 88—101 (1948). — 27. Recoura A., Ann. Chim. phys. *4*, 494 (1895). — 28. Stiasny E., *Gerberei-chemie (Chromgerbung)*, Dresden 1931. — 29. Stiasny E., Grimm O., Collegium *1928*, 49. — 30. Stiasny E., Balányi D., Collegium *1928*, 72.
31. Slavnova J. N., Trudy Instituta Kristallografi AN SSSR *12*, 132—140 (1956). — 32. Theis E. R., Thorstensen T. C., J. Int. Soc. Leather Chem. Assoc. *31*, 124—143 (1947). — 33. Zajdes A. L., Ž. obšč. Chim. *6*, 1332 (1936). — 34. Zikmund M., Chem. Zvesti *11*, 528—535 (1957).

Došlo do redakcie 8. 4. 1957