

SPEKTRÁLNE FOTOMETRICKÉ SLEDOVANIE ROZTOKOV SÍRANU CHROMITO-DRASELNÉHO (I). ZMENY PRI ZAHRIEVANÍ

MIROSLAV ZIKMUND

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Absorpčné spektrá vodných roztokov síranu chromitého a síranu chromito-draselného skúmali už dávnejšie viacerí autori [4—8], pričom s väčšou alebo menšou presnosťou zistili vo viditeľnej oblasti spektra tri absorpčné pásy: prvý v rozmedzí vlnových dĺžok približne 4100—4450 Å, druhý (veľmi silný) v rozmedzí približne 5300—6500 Å a napokon tretí (veľmi slabý) v rozmedzí približne 6700—6800 Å.

Absorpčné spektrá čerstvo pripravených vodných roztokov síranu chromito-draselného sú veľmi podobné absorpčnému spektru kryštálov (ktoré majú ostré maximum svetelnej absorpcie pri 5600 Å), s tým rozdielom, že sa ich maximum svetelnej absorpcie posúva k väčším vlnovým dĺžkam (5700 Å [3, 14], resp. 5750 Å [1, 2, 13]). So zvyšovaním teploty nad 40 °C sa toto maximum zväčšuje, a to najviac pri 50 °C [3].

Okrem vzrastania maxima dochádza pri vzniku tzv. zelenej formy síranu chromitého zahrievaním alebo starnutím k rozťahovaniu absorpčných pásov do oblasti väčších vlnových dĺžok [7]. Pre maximum svetelnej absorpcie zelenej formy sa udávajú v literatúre hodnoty 5700 Å [10], 5800 Å [15—17] a 5850 Å [1, 12].

Hoci priebeh absorpčných kriviek tzv. fialovej a zelenej formy síranu chromito-draselného je podobný a poloha ich maxím (ktoré sú značne široké) je veľmi blízka, skúmala sa možnosť priameho spektrálne fotometrického stanovenia oboch foriem vedľa seba [1, 9, 11, 14], pričom sa názory jednotlivých autorov podstatne rozchádzajú.

Keďže viaceré experimentálne údaje uvádzané v literatúre sa navzájom značne líšia a teoretické uzávery z nich o mechanizme vzniku, ako aj o zložení a štruktúre tzv. zelenej formy síranu chromitého si často protirečia, pričom systematický výskum celého systému spektrálne fotometrickou metódou doteraz opísaný nebol, sledovali sa zmeny pri zahrievaní vodných roztokov síranu chromito-draselného v závislosti od koncentrácie, teploty, nadbytku síranov, nadbytku kyseliny sírovej, nadbytku kyseliny dusičnej a nadbytku kyseliny chloristej. V druhej časti práce sa berie do úvahy aj vplyv doby starnutia.

Experimentálna časť

Príprava kryštálov síranu chromito-draselného

Kryštály obchodných preparátov síranu chromito-draselného sú spravidla znečistené väčším alebo menším množstvom tzv. zelenej formy. Preto sa prekryštalovali zrážaním

nasýteného vodného roztoku acetónom, v ktorom je tzv. fialový síran chromito-draselný prakticky nerozpustný, naproti tomu tzv. zelená forma sa v ňom rozpúšťa.

Jemne rozotretý síran chromito-draselný čistoty pss. (Schering — Kahlbaum) neobsahujúci železo sa rozpustil za studena v destilovanej vode za ustavičného miešania na nasýtený roztok, do ktorého sa po prefiltrovaní pridalo asi polovičné objemové množstvo acetónu. Za ustavičného miešania vylúčené drobné kryštáliky síranu chromito-draselného sa odfiltrovali na odsávacom lieviku, kde sa niekoľkokrát premyli acetónom, až kým odtekal číry filtrát, načo sa prúdom vzduchu vysušili. Získaný preparát sa ihneď použil na prípravu roztokov síranu chromito-draselného.

Príprava roztokov síranu chromito-draselného

Vypočítané množstvo prekryštalovaného $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (prípadne v zmesi s $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ alebo $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) sa rýchlo rozpustilo v odmernej banke za stáleho miešania v destilovanej vode, prípadne v 0,01 N- H_2SO_4 , 0,1 N- H_2SO_4 , 0,5 N- H_2SO_4 , N- H_2SO_4 , N- HNO_3 alebo N- HClO_4 . Chloristan draselný, vylúčený z roztoku síranu chromito-draselného v kyseline chloristej, odstránil sa filtráciou. Pripravený roztok sa ihneď použil na meranie. Použitá kyselina sírová, kyselina dusičná, síran amónny a síran sodný boli čistoty p. a. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu); acetón a kyselina chloristá boli tak isto čistoty p. a. (Lachema).

Spektrálne fotometrické merania

Na meranie svetelnej absorpcie vo viditeľnej oblasti spektra sa použil spektrálny fotometer opísaný v [23]. Všetky merania sa robili pri 20 °C v spektrálnom intervale 50 Å za použitia sklenej kyvety o hrúbke 10,045 mm, prípadne 5,040 mm. Svetelná absorpcia sa merala spravidla po 100 Å, v oblasti 4000—4400 Å a 5600—6200 Å po 50 Å. Zo zmeračných hodnôt sa vypočítala extinkcia (A) roztoku a logaritmus extinkcie ($\log A$), ktoré sa vyjadrili graficky v závislosti od vlnovej dĺžky.

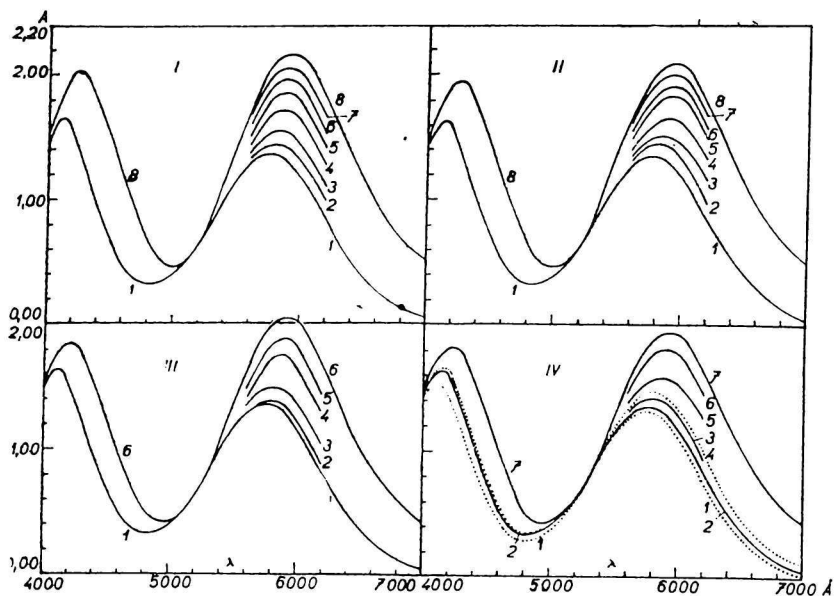
Pri spektrálne fotometrickom sledovaní roztokov síranu chromito-draselného zahrievaním na vyššiu teplotu sa základný roztok nalial do hrubostennej sklenej skúmavky uzavrenej gumovou zátkou, aby sa zabránilo odparovaniu roztoku, a tým aj zmene jeho koncentrácie. Obsah skúmavky sa potom rýchlo vyhrial na žiadanú teplotu, pri ktorej sa ponechal 15 minút, načo sa prudko ochladil a ihneď podrobil meraniu. Keďže premena zelenej formy síranu chromitého na fialovú sa uskutočňuje len veľmi pomaly, zloženie roztoku v medziach experimentálnych chýb bolo ihneď po ochladení prakticky rovnaké ako pri zahrievaní. Najväčším zdrojom experimentálnych chýb bola nerovnaká dĺžka vyhrievania roztoku, keďže dlhšie trvajúcim zahrievaním na nižšiu teplotu možno pripraviť roztok o rovnakých optických vlastnostiach ako kratšie trvajúcim zahrievaním na vyššiu teplotu, o čom sa podrobnejšie zmienime v druhej časti práce.

V prípade roztokov v kyseline dusičnej a v kyseline chloristej nevyjadrujú spektrálne fotometrické merania, vykonané za obvyčajnej teploty, vlastnosti roztokov pri vyšších teplotách, pretože priebehom ochladzovania sa zloženie roztoku veľmi rýchlo mení, pričom modrozelené sfarbenie zahriateho roztoku prechádza späť na modrofialové sfarbenie chladného roztoku.

Diskusia

Krivka závislosti extinkcie 0,1 M roztoku síranu chromito-draselného v destilovanej vode pri 20 °C (obr. 1-I, krivka 1) má dve maximá: pri 4100 Å a pri 5750 Å, ako aj dve minimá: pri 4800 Å a nad 7000 Å. Tretie minimum je

v ultrafialovej oblasti spektra. Poloha týchto maxim a miním sa prakticky nemení ani pri rozpustení síranu chromito-draselného v 0,01 N-H₂SO₄ (obr. 1-II, krivka 1), v 0,1 N-H₂SO₄ (obr. 1-III, krivka 1) alebo v N-H₂SO₄ (obr. 1-IV, krivka 2) na 0,1 M roztok, prípadne pri jeho rozpustení vo vode (obr. 4-III, krivka 1), v 0,1 N-H₂SO₄ (obr. 4-IV, krivka 1), v 0,5 N-H₂SO₄ (obr. 4-V, krivka 1) alebo v N-H₂SO₄ (obr. 4-VI, krivka 1) na 0,05 M roztok pri 20 °C.



Obr. 1. Závislosť extinkcie 0,1 M roztoku síranu chromito-draselného od rozpúšťadla a teploty.

I. Roztok vo vode: 1 — 20 °C, 2 — 40 °C, 3 — 50 °C, 4 — 60 °C, 5 — 70 °C, 6 — 75 °C, 7 — 85 °C, 8 — 100 °C.

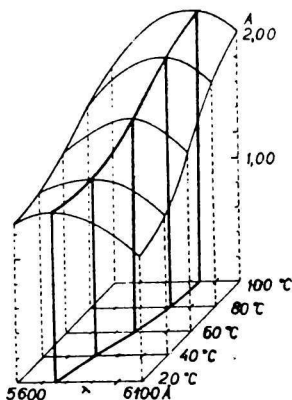
II. Roztok v 0,01 N-H₂SO₄: 1 — 20 °C, 2 — 40 °C, 3 — 50 °C, 4 — 60 °C, 5 — 70 °C, 6 — 75 °C, 7 — 85 °C, 8 — 100 °C.

III. Roztok v 0,1 N-H₂SO₄: 1 — 20 °C, 2 — 50 °C, 3 — 60 °C, 4 — 70 °C, 5 — 80 °C, 6 — 100 °C.

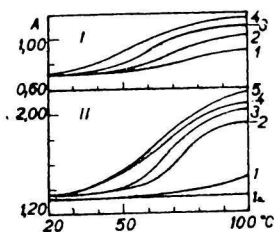
IV. Roztok v N-H₂SO₄: 2 — 20 °C, 3 — 40 °C, 5 — 70 °C, 6 — 80 °C, 7 — 100 °C; roztok v N-HClO₄: 1 — 20 °C, 4 — 100 °C.

So zvyšovaním teploty sa obidve maximá extinkcie jednak mierne posúvajú do oblasti väčších vlnových dĺžok, jednak ustavične rastú (obr. 2), pričom súčasne možno vizuálne pozorovať vznik zeleného sfarbenia v pôvodne modrofialovom roztoku. Táto zmena nenastáva náhle, ale pozvoľna, pričom je podstatne ovplyvňovaná koncentráciou pridanej kyseliny v roztoku. Desatinomolárny roztok síranu chromito-draselného vo vode sa začína pozorovateľne meniť už nad teplotou 30 °C (obr. 1-I; obr. 3-II, krivka 5), naproti tomu zmena tohto roztoku v 0,01 N-H₂SO₄ (obr. 1-II; obr. 3-II, krivka 4) prebieha pri rovnakých teplotách menej hlboko než v predchádzajúcom prípade. Ešte viac sú

zmeny spôsobené zvýšením teploty roztoku potláčané 0,1 N-H₂SO₄ (obr. 1-III; obr. 3-II, krivka 3), kde sa maximum extinkcie i sfarbenie začína pomerne náhle meniť nad teplotou 50 °C. Jednonormálny roztok kyseliny sírovej posúva začiatok pozorovateľných zmien až k teplote 60 °C (obr. 1-IV; obr. 3-II, krivka 2), pričom maximum extinkcie i sfarbenie roztoku sa v celom rozsahu teplôt mení najmenej.



Obr. 2.



Obr. 3.

Obr. 2. Závislosť zmeny maxima extinkcie v oblasti 5600—6100 Å a jeho polohy od teploty 0,1 M roztoku síranu chromito-draselného vo vode.

Obr. 3. Závislosť zmeny maxima extinkcie v oblasti 5600—6100 Å od koncentrácie síranu chromito-draselného, rozpúšťadla a teploty.

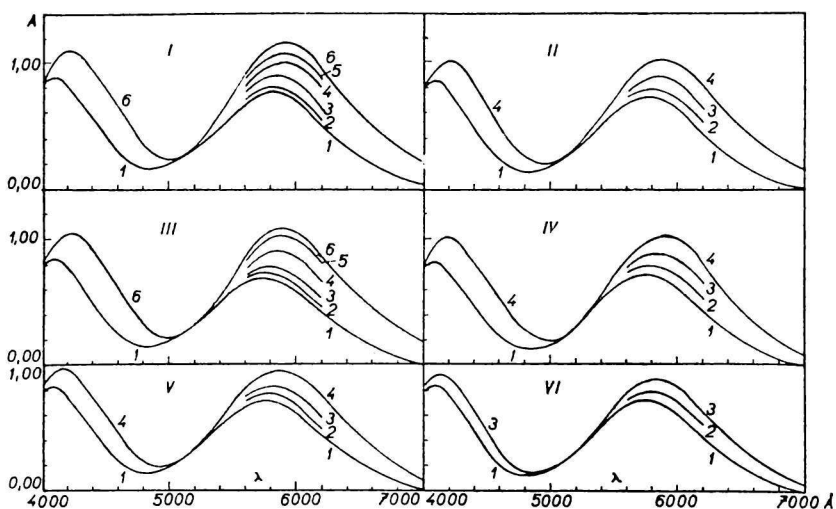
- I. 0,05 M-roztok síranu chromito-draselného: 1 — obsahujúci súčasne 0,5 M-(NH₄)₂SO₄, rozpúšťadlo voda; 2 — rozpúšťadlo voda; 3 — obsahujúci súčasne 0,5 M-(NH₄)₂SO₄, rozpúšťadlo N-H₂SO₄; 4 — rozpúšťadlo N-H₂SO₄.
- II. 0,1 M roztok síranu chromito-draselného: 1a — rozpúšťadlo N-HNO₃; 1 — rozpúšťadlo N-HClO₄; 2 — rozpúšťadlo N-H₂SO₄; 3 — rozpúšťadlo 0,1 N-H₂SO₄; 4 — rozpúšťadlo 0,01 N-H₂SO₄; 5 — rozpúšťadlo voda.

Ako vidieť z porovnania závislosti logaritmu extinkcie 0,1 M roztoku síranu chromito-draselného od vlnovej dĺžky (obr. 5), zahriatím vzniká iná zlúčenina, než aká existovala za obyčajnej teploty.

Obdobné sú aj závislosti pri zahrievaní 0,05 M roztoku síranu chromito-draselného vo vode (obr. 4-III), v 0,1 N-H₂SO₄ (obr. 4-IV), v 0,5 N-H₂SO₄ (obr. 4-V) a v N-H₂SO₄ (obr. 4-VI), pričom stúpanie maxima extinkcie začína pozvoľnejšie (obr. 3-I, krivky 2, 4) než v predchádzajúcom prípade.

Pre posúdenie vplyvu iónov SO₄²⁻ na priebeh premeny fialovej formy síranu chromito-draselného na tzv. zelenú formu sledovala sa zmena extinkcie vodných roztokov 0,05 M síranu chromito-draselného za prítomnosti 0,5 M síranu amónneho, prípadne 0,5 M síranu sodného. Priebeh extinkčných kriviek v zá-

vislosti od teploty (obr. 4-I; obr. 3-I, krivka 1) bol v obidvoch prípadoch prakticky rovnaký. Extinkcia začala pozorovateľne stúpať už pri 30 °C a v celom rozsahu teplôt dosahovala vyššie hodnoty než v prípade samotného vodného roztoku. Ak sa pripravil roztok o koncentrácii 0,05 M síranu chromito-draselného a 0,5 M síranu amónneho v $N\text{-H}_2\text{SO}_4$, vznik tzv. zelenej formy sa potlačil (obr. 4-II; obr. 3-I, krivka 3) približne rovnako ako v samotnom 0,05 M roztoku síranu chromito-draselného v 0,1 $N\text{-H}_2\text{SO}_4$.



Obr. 4. Závislosť extinkcie 0,05 M roztoku síranu chromito-draselného od rozpúšťadla a teploty.

I. Roztok obsahujúci súčasne 0,5 M- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, rozpúšťadlo voda; 1 — 20 °C, 2 — 40 °C, 3 — 50 °C, 4 — 60 °C, 5 — 70 °C, 6 — 100 °C.

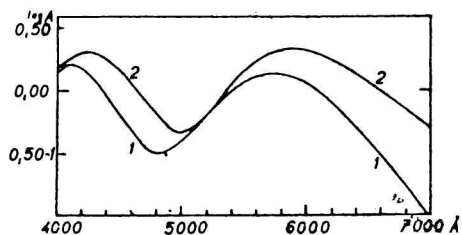
II. Roztok obsahujúci súčasne 0,5 M- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, rozpúšťadlo $N\text{-H}_2\text{SO}_4$; 1 — 20 °C, 2 — 60 °C, 3 — 70 °C, 4 — 100 °C.

III. Roztok vo vode; 1 — 20 °C, 2 — 40 °C, 3 — 50 °C, 4 — 60 °C, 5 — 70 °C, 6 — 100 °C.

IV. Roztok v 0,1 $N\text{-H}_2\text{SO}_4$; 1 — 20 °C, 2 — 60 °C, 3 — 70 °C, 4 — 100 °C.

V. Roztok v 0,5 $N\text{-H}_2\text{SO}_4$; 1 — 20 °C, 2 — 60 °C, 3 — 70 °C, 4 — 100 °C.

VI. Roztok v $N\text{-H}_2\text{SO}_4$; 1 — 20 °C, 2 — 70 °C, 3 — 100 °C.



Obr. 5. Závislosť logaritmu extinkcie 0,1 M roztoku síranu chromito-draselného vo vode od teploty: 1 — 20 °C, 2 — 100 °C.

Extinkcia 0,1 M roztoku síranu chromito-draselného v $N\text{-HNO}_3$ sa v priebehu zahrievania prakticky vôbec nemení. V súhlase s tým tento roztok po ochladení takmer vôbec nemení svoje modrofialové sfarbenie (obr. 3-II, krivka 1a). Extinkčná krivka 0,1 M roztoku síranu chromito-draselného v $N\text{-HClO}_4$ pri 20 °C (obr. 1-IV, krivka 1) prebieha tesne nad extinkčnou krivkou obdobného roztoku v $N\text{-HNO}_3$. Pri zahrievaní roztoku sa spočiatku takmer nemení, až nad teplotou približne 70 °C veľmi pozvoľna mierne stúpa (obr. 1-IV, krivka 4; obr. 3-II, krivka 1).

Záver

Kryštály síranu chromito-draselného obsahujú hexakvochromité ióny [22], ktoré pri rozpúšťaní prechádzajú do roztoku. Vodný roztok v dôsledku hydrolyzy reaguje kyslo, pričom jeho pH sa zahrievaním ešte viac zníži [18–21]. Hydrolyzou sa molekuly H_2O vo vnútornej koordinačnej sfére katiónu $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ nahrádzajú iónmi OH^- , ktoré zoslabujú väzbu ďalších molekúl H_2O s centrálnym katiónom. Tým sa vytvárajú podmienky pre vytlačanie takýchto menej pevne viazaných molekúl H_2O iónmi, ktoré sa viažu pevnejšie. Takýmito iónmi sú ióny SO_4^{2-} , preto zvýšením koncentrácie rozpustného neutrálneho reagujúceho síranu v roztoku sa tento proces urýchľuje (obr. 4-I). Zvyšovanie koncentrácie kyseliny sírovej v roztoku má dvojaký vplyv: jednak sa tým potláča hydrolyza, jednak sa prevádzajú ióny SO_4^{2-} na ióny HSO_4^- . Obidva tieto procesy majú za následok spomalenie substitúcie molekúl vody vo vnútornej sfére komplexného katiónu aniónmi SO_4^{2-} (obr. 4-II).

Ak sa do samotného roztoku síranu chromito-draselného pridá taká kyselina, ktorej disociáciou vznikajú ťažko deformovateľné anióny, len obťažne vstupujúce do vnútornej sféry komplexu (napr. NO_3^- alebo ClO_4^-), vznik zelenej modifikácie sa prakticky úplne zamedzí, keďže nepatrná koncentrácia iónov SO_4^{2-} (popri nadbytku iónov HSO_4^-) neumožňuje, aby sa tzv. zelená forma síranu chromitého utvorila pozorovateľnou rýchlosťou vo väčšom množstve (obr. 3-II, krivky 1, 1a). V prípade kyseliny chloristej sa z roztoku vyzrážala prevažná časť iónov K^+ ako KClO_4 , v dôsledku čoho sa utvorilo ekvivalentné množstvo voľnej kyseliny sírovej a koncentrácia voľnej kyseliny chloristej sa úmerne znížila. V súhlase s tým krivka závislosti maxima extinkcie od teploty prebieha vyššie než pri HNO_3 .

Pretože účinkom $N\text{-HNO}_3$, $N\text{-HClO}_4$ i $N\text{-H}_2\text{SO}_4$ sa hydrolyza hexakvochromitých iónov zamedzí približne rovnako, pričom v prvých dvoch prípadoch sa zmena sfarbenia pri zahrievaní takmer neprejaví, je možné predpokladať, že tzv. zelená forma síranu chromitého vzniká po predchádzajúcej labilizácii koordinačne viazaných molekúl H_2O pri hydrolyze až v dôsledku vniknutia iónov SO_4^{2-} do vnútornej koordinačnej sféry.

Súhrn

Spektrálne fotometricky sa sledovali zmeny prebiehajúce pri zahrievaní vodného roztoku síranu chromito-draselného v závislosti od 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 (I). ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

МИРОСЛАВ ЗИКМУНД

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

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

Поступило в редакцию 24. 3. 1957 г.

SPKTRPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON LÖSUNGEN DES KALIUMCHROMISULFATS (I). ÄNDERUNGEN BEIM ERWÄRMEN

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 Erwärmen einer wässrigen Lösung von Kaliumchromisulfat in Abhängigkeit von der 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 24. 3. 1957

LITERATÚRA

1. Antipova-Karatajeva I. I., *Zavisimost spektrov pogloščenija rastvorov i izomorfnyh kristallov kvascov ot soderžanija chroma*. Avtoreferat kand. disert., Institut kristallografii AN SSSR, Moskva 1954. — 2. Antipova-Karatajeva I. I., *Doklady AN SSSR* 112, 90—92 (1957). — 3. De Simone G., *Cuoio-Pelli-Mater. Concianti* 29, 153—174 (1953). — 4. Étard A., *Compt. rend.* 120, 1057—1060 (1895). — 5. Formanek J., *Die qualitative Spectralanalyse anorganischer und organischer Körper*, Berlin 1905. — 6. Graham M. A., *Am. chem. J.* 48, 145 (1912). — 7. Jones H. C., Strong

W. W., Phys. Z. 10, 499 (1909). — 8. Knoblauch O., Wied. Ann. 43, 738 (1891). — 9. Kozlovskij M. T., Zabolotin P. S., Izvestija AN Kazach. SSR, serija chim. 1956, č. 10, 40—43. — 10. Küntzel A., Riess A., Collegium 1936, 138.

11. Marks G. W., U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 4779, 1—9 (1951). — 12. Plant D. A., J. Soc. Leather Trades' Chem. 32, 88—101 (1948). — 13. Rehberg C. H., Neues Jahrb. Mineral. Geol., Abhandl. 80 A, 1—35 (1949). — 14. Slavnova J. N., Trudy Instituta Krist. 12, 132—140 (1956). — 15. Theis E. R., Serfass E. J., Clark A., J. am. Leather Chem. Assoc. 41, 401—420 (1946). — 16. Theis E. R., Serfass E. J., Clark A., J. am. Leather Chem. Assoc. 41, 449—458 (1946). — 17. Theis E. R., Thorstensen T. C., J. am. Leather Chem. Assoc. 42, 124—143 (1947). — 18. Atkin J., Chollet F., J. Soc. Leather Trades' Chem. 18, 356 (1934). — 19. Kubelka V., *Soli chromu v koželužství*, Brno 1949, 64—82. — 20. Michajlov A. N., *Chimija dubjašičich veščestv i processov dublenija*, Moskva 1953, 162—167. — 21. Stiasny E., *Gerbereichemie (Chromgerbung)*, Dresden 1931. — 22. Lipson H., Beevers C. A., Proc. roy. Soc. London A 148, 664 (1935). — 23. Pliško E., Gažo J., Chem. Zvesti 10, 250 (1956).

Došlo do redakcie 24. 3. 1957