

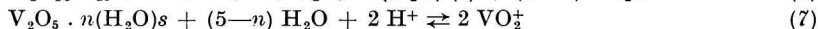
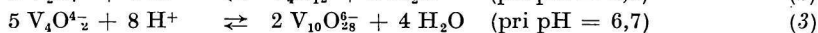
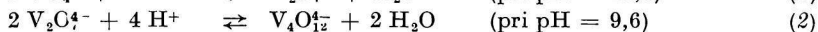
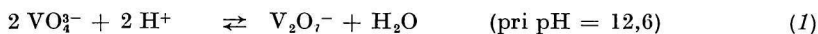
PRÍPRAVA A NIEKTORÉ KRYŠTALOGRAFICKÉ ÚDAJE O DEKAVANADIČNANOCH KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMÍN

F. HANIC, E. ŽÚRKOVÁ

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty
univerzity Komenského v Bratislave

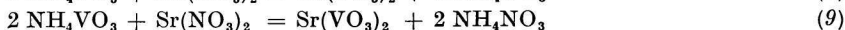
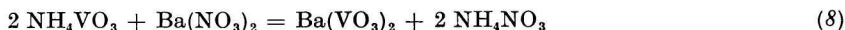
Postupným okysľovaním alkalických roztokov vanadičnanov prebieha kondenzácia iónov VO_4^{3-} na zložené vanadičnanové anióny. Bezfarebný roztok nadobúda pritom postupne citrónovožlté, oranžové a napokon červeno hnedé sfarbenie. Pribeh kondenzácie opisujú tieto reakčné schémy [1]:



Zatiaľ málo preskúmaná je štruktúra iónov $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$. Pri pH 6,7 kryštalujú z roztoku oranžové dekanadičnany alkalických kovov a kovov alkalických zemín, z ktorých bola opísaná príprava a niektoré kryštalografické údaje pri $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [2]; $\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{K}_2\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ [3]. Štruktúra ani jedného z doteraz opísaných dekanadičnanov nebola vyriešená.

Experimentálna časť

Na prípravu dekanadičnanov kovov alkalických zemín sme použili roztoky odpo-vedajúcich peroxovanadičnanov. Tieto sme získali pridaním roztoku H_2O_2 k metavanadičnanom kovov alkalických zemín, čím sme zvýšili ich rozpustnosť vo vode. Peroxydická väzba sa rozrušila pridaním kyseliny octovej a zahrievaním roztoku na vodnom kúpeli, v dôsledku čoho vznikol roztok obsahujúci dekanadičnan v dostatočnej koncentrácii. Po zahutnení roztoku na kryštalizáciu a po jeho ochladení vykryštalovali oranžové dekanadičnany. Týmto spôsobom sme pripravili $\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. Metavanadičnan strontnatý a bárnatý sme pripravili z metavanadičnanu amónneho substitučnou reakciou vo vodnom roztoku za zvýšenej teploty (92 °C):



Metavanadičnan bárnatý vykryštaloval ihneď po zliatí roztokov vo forme jasnožltého dihydrátu, metavanadičnan strontnatý vykryštaloval po ochladení roztoku ako citrónovožltý tetrahydrát.

Analýza vanadičnanov

Stanovenie Ba

Obsah bárya sme stanovili vázkovo vo forme BaSO_4 .

Stanovenie Sr

Obsah stroncia sme určili vážkove ako SrSO_4 . Rozpustnosť SrSO_4 pri zrážaní sme znížili pridaním rovnakého objemu alkoholu do roztoku.

Stanovenie V

Obsah vanádu sme stanovili titračne 0,1 N roztokom FeSO_4 v prostredí zriedenej H_3PO_4 . Ako indikátor sme použili difenylamín. Faktor 0,1 N- FeSO_4 sme stanovili na 0,1 N- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [4].

Stanovenie H_2O

Obsah vody sme určili gravimetricky zahrievaním vzoriek pri 210 °C do konštantnej váhy.

Výsledky analýz sú uvedené v tab. 1 a 2.

Tabuľka 1

Zlúčenina	% Sr		% V		% H_2O	
	vy-počítané	zistené	vy-počítané	zistené	vy-počítané	zistené
$\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	24,51	24,54	28,49	27,73	20,15	19,18
$\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	15,87	15,39	30,84	31,23	26,17	26,26

Tabuľka 2

Zlúčenina	% Ba		% V		% H_2O	
	vy-počítané	zistené	vy-počítané	zistené	vy-počítané	zistené
$\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	39,99	37,50	27,44	26,54	9,70	9,38
$\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	22,87	23,23	28,27	29,18	23,99	23,51

Hustoty dekavanadičnanu strontnatého a bárnateho sme stanovili suspenzačnou metódou pomocou bromoformu zriedovaného alkoholom. V prípade $\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ sme zistili hustotu $\rho = 2,528$; pri $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ sme určili hodnotu $\rho = 2,621$.

Pri $\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ sme určili röntgenometricky pomocou precíznej metódy, resp. rotačných a weissenbergových snímok rozmery a symetriu základnej bunky, ako aj priestorovú grupu. Monoklinické kryštály $\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ majú tieto mriežkové konštanty:

$$a = 18,63 \pm 0,17 \text{ \AA}; \quad b = 12,61 \pm 0,06 \text{ \AA}; \quad c = 18,50 \pm 0,08 \text{ \AA}; \quad \beta = 109^\circ 24'$$

Prítomnosť reflexií je obmedzená nasledujúcimi podmienkami:

$$\begin{aligned} hk0 & \text{ prítomné len pre } h + k = 2n \\ 0kl & \text{ prítomné len pre } k = 2n \\ h0l & \text{ prítomné len pre } h = 2n; \quad l = 2n \\ 0k0 & \text{ prítomné len pre } k = 2n \end{aligned}$$

Z uvedených podmienok vyplýva pre štruktúru $\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ priestorová grupa $C 2/c (C_{2h}^6)$ alebo $Cc (C_s^2)$. Základná bunka obsahuje 4 štruktúrne jednotky $\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. V riešení štruktúry pokračujeme. Predbežné výsledky výskumu ukázali, že dekananadičnan bárnatý nie je izoštruktúrny so strontnatou soľou.

Súhrn

$\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ kryštalujú z roztokov príslušných peroxovanadičnanov po rozložení peroxydických väzieb účinkom kyseliny octovej. Oranžové kryštálky $\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ sú monoklinické, s parametrami základnej bunky: $a = 18,63 \text{ \AA}$; $b = 12,61 \text{ \AA}$; $c = 18,50 \text{ \AA}$; $\beta = 109^\circ 24'$; $N = 4$; $\rho = 2,528$.

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О ДЕКАВАНДАТОХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ф. ГАНИЦ, Л. ЖУРКОВА

Институт неорганической химии Словацкой академии наук в Братиславе
Кафедра неорганической и физической химии Естественного факультета
Университета имени Коменского в Братиславе

Выводы

$\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуют из растворов соответствующих перванадатов после разложения перекисных связей действием уксусной кислоты. Оранжевые кристаллы $\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ моноклинические с параметрами элементарной ячейки: $a = 18,63 \text{ \AA}$; $b = 12,61 \text{ \AA}$; $c = 18,50 \text{ \AA}$; $\beta = 109^\circ 24'$; $N = 4$; $\rho = 2,528$.

Поступило в редакцию 17. 11. 1960 г.

HERSTELLUNG UND EINIGE KRISTALLOGRAPHISCHE ANGABEN ÜBER DEKAVANADATE DER ERDALKALIMETALLE

F. HANIC, L. ŽÚRKOVÁ

Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften
in Bratislava

Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Komenský-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

$\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ kristallisieren von den Lösungen der entsprechenden Pervanadate nach Zerlegung der Peroxydbindungen durch die Wirkung von Essigsäure. Die orangefarbenen Kristalle des $\text{Sr}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ sind monoklin, mit folgenden Parametern der Elementarzelle: $a = 18,63 \text{ \AA}$; $b = 12,61 \text{ \AA}$; $c = 18,50 \text{ \AA}$; $\beta = 109^\circ 24'$; $N = 4$; $\rho = 2,528$.

In die Redaktion eingelangt den 17. 11. 1960

LITERATÚRA

1. Evans Jr., H. T., Garrels R. M., *Geochim. et Cosmochim. Acta* 15, 131 (1958). — 2. Lindquist I., súkromné oznámenie. — 3. Evans H. T., Mrose M. E., Marvin R., *Am. Mineral.* 40, 314 (1955). — 4. Tomíček O., *Kvantitatívni analyza*, Praha 1958.

Do redakcie došlo 17. 11. 1960

Adresa autorov:

Dr. inž. František Hanic, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT. Prom. chem. Ludmila Žúrková, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie PFUK.