

## Príprava kryštalického $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a niektoré jeho fyzikálnochemické vlastnosti

E. ŽŮRKOVÁ, J. ČORBA, V. SUCHÁ

*Katedra anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava*

*Venované prof. RNDr. Miloslavovi Dillingerovi k 65. narodeninám*

Opisuje sa príprava kryštalického  $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , stanovenie súčinnu rozpustnosti, mernej hmotnosti a základných mriežkových parametrov tejto zlúčeniny.

Metavanadičnaný sú medziprodukty pri príprave desaťvanadičnanov všeobecného vzorca  $\text{M}_6^{\text{I}}\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{M}_3^{\text{II}}\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ). Prípravu desaťvanadičnanov kovov alkalických zemín sme opísali v [1]. Zatiaľ čo metavanadičnaný kryštalizujú z roztokov, ktorých pH je blízke 7, desaťvanadičnanové ióny sú stále v kyslých roztokoch. Priebeh kondenzácie jednoduchých vanadičnanových iónov na desaťvanadičnanové ióny je opísaný vo viacerých prácach [2, 3].

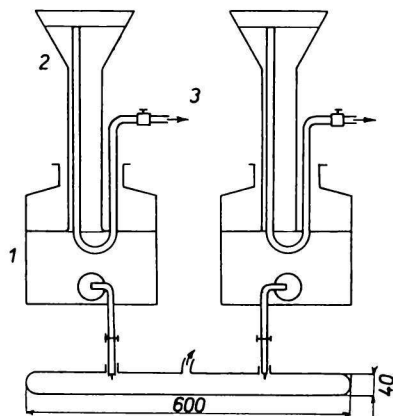
### Experimentálna časť

#### Chemikálie

Používali sme Clericiho roztok p. a. (výrobok fy Merck) a  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  p. a. ešte prečistený podľa [4]. Všetky ostatné chemikálie boli čs. výroby, analyticky čisté.

$\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sme pripravili zmiešaním ekvinormálnych vodných roztokov dusičnanu bárnateho a metavanadičnanu amónneho. Získaná zlúčenina je biely mikrokryštalický prášok, vo vode prakticky nerozpustný. Takto získaná látka nevyhovovala pre röntgenové difrakčné metódy monokryštálov. Kryštáliky o vhodnej veľkosti sme pripravili v aparátúre, znázornenej na obr. 1.

Reakčná trubica sa naplnila destilovanou vodou. Na reakciu sa použil 0,05 N- $\text{NH}_4\text{VO}_3$



Obr. 1. Aparatúra na prípravu kryštalického  $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

1. nádoba so zásobným roztokom; 2. banka s rúrkou na vysávanie vzduchu; 3. k výveve.

a 0,05 N-Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Kontinuítne prikvapkávanie reagujúcich roztokov sa dosiahlo použitím princípu Mariottovej fľaše, čím sme obmenili v literatúre [5] opísanú aparátúru. V takto zostrojenej aparátúre možno meniť aj rýchlosť prívodu roztokov, čo spolu s vhodnou voľbou koncentrácie ovplyvňuje veľkosť vzniknutých kryštálikov. Túto metódu sme použili preto, lebo súčin rozpustnosti pripravenej zlúčeniny je malý a kryštáliky potrebujú dostatočne dlhý čas, aby mohli narásť na potrebnú veľkosť.

Zloženie obidvoch pripravených zlúčenín sme určili vázkovým stanovením obsahu bária v podobe síranu bárnateho ([6] str. 79), obsah vanádu sme stanovili volumetricky 0,1 N-FeSO<sub>4</sub> ([6] str. 217) a kryštálovú vodu nepriamou gravimetrickou metódou. Výsledky analýzy ukázali, že prášková i kryštalická látka majú rovnaké zloženie.

#### *Analýza*

Pre Ba(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (*M* = 353,27)

vypočítané:	38,88 % Ba,	28,84 % V,	5,10 % H <sub>2</sub> O;
zistené:	38,46 % Ba,	28,64 % V,	5,30 % H <sub>2</sub> O.

#### *Stanovenie súčinnu rozpustnosti*

Pripravili sme nasýtené roztoky metavanadičnanu bárnateho pri 100 a 0 °C. Tieto sme temperovali pri teplote 22 °C. Za stáleho miešania sa rovnováha ustalaovala 34 hodín. Z nasýteného roztoku sme odobrali 100 ml. pridali sme 1 ml 96 % kyseliny sírovej a obsah vanádu sme stanovili potenciometricky. Titrovali sme 0,01 N síranom železato-amónnym. Indikačná elektróda bola platinová, referenčnou bola nasýtená kalomelová elektróda.

#### *Stanovenie mernej hmotnosti*

Mernú hmotnosť Ba(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O sme stanovili pyknometricky suspenzačnou metódou pomocou Clericiho roztoku zriedovaného vodou pri teplote 22 °C.

#### *Stanovenie základných mriežkových parametrov*

Rozmery základnej bunky a priestorovú grupu symetrie sme stanovili z precesných, rotačných a Weissenbergových snímok. Zistené mriežkové konštanty sú:  $a = 7,43 \pm 0,01$  Å,  $b = 9,06 \pm 0,02$  Å,  $c = 9,70 \pm 0,01$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Počet vzorcových jednotiek v základnej bunke  $Z = 4$ . Priestorová grupa symetrie určená na základe systematického vynechávania je  $P2_12_12_1$  [7].

Podmienky vynechávania:

$h00$  prítomné len pre  $h = 2n$ ,

$0k0$  prítomné len pre  $k = 2n$ ,

$00l$  prítomné len pre  $l = 2n$ .

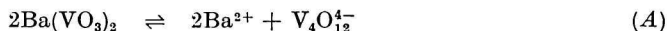
### **Výsledky a diskusia**

Metódy na prípravu kryštalických metavanadičnanov možno rozdeliť do dvoch skupín. Metavanadičnany alkalických kovov sa pripravujú rozpúšťaním kyslíčnika vanadičného v príslušnom hydroxide a metavanadičnany kovov alkalických zemín reakciou podvojnnej zámenny z metavanadičnanu amónneho a príslušnej rozpustnej

soli. Postup, ktorým sme pripravili monohydrát metavanadičnanu bárnateho, patrí do druhej skupiny.

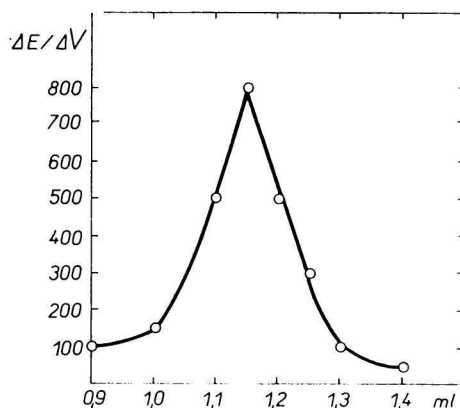
Z prác [2, 3] vyplýva, že metavanadičnanové ióny sú v roztoku prítomné vo forme štvorvanadičnanových iónov a oblasť ich stálosti je v rozmedzí pH 9,6—6,7. Tieto údaje sa získali pri metavanadičnanoch alkalických kovov. Pri metavanadičnanoch kovov alkalických zemín bude spodná hranica posunutá k nižšiemu pH. V nasýtenom vodnom roztoku metavanadičnanu bárnateho sme namerali na pH-metri 22 fy Radiometer Copenhagen pH 6,5.

Potenciometrickú indikáciu bodu ekvivalencie sme použili na stanovenie súčinnu rozpustnosti preto, lebo táto metóda patrí medzi najpresnejšie pri kvantitatívnom stanovení vanádu. Konduktometrickú metódu sme nemohli použiť, pretože nie sú tabelované pohyblivosti  $\text{VO}_3^-$ , resp.  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ . V nasýtenom vodnom roztoku metavanadičnanu bárnateho sa za daných podmienok ustáli rovnováha



Ako vyplýva z obr. 2, priemerná spotreba 0,01 N síranu železnato-amónneho je 1,159 ml.

$$\begin{aligned} [\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}] &= 2,897 \cdot 10^{-5} \text{ gramión/l,} \\ [\text{Ba}^{2+}] &= 5,795 \cdot 10^{-5} \text{ gramión/l,} \\ P &= [\text{Ba}^{2+}]^2 [\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}], \\ P &= 9,72 \cdot 10^{-14} \text{ gramekv./l.} \end{aligned}$$



Obr. 2. Derivativná titračná krivka 100 ml nasýteného roztoku metavanadičnanu bárnateho 0,01 N síranom železnato-amónnym.

Zo známych mriežkových konštant pripravenej látky sme vypočítali teoretickú hodnotu mernej hmotnosti tejto zlúčeniny  $\rho = 3590 \text{ kg m}^{-3}$ . Stanovená merná hmotnosť monohydrátu metavanadičnanu bárnateho  $\rho = 3660 \text{ kg m}^{-3}$ . Táto pomerne vysoká merná hmotnosť je v súhlase s tým, že v malej základnej bunke sú štyri vzorcové jednotky  $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , čo vyplýva z určenej priestorovej grupy symetrie.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Л. Журкова, Я. Чорба, В. Суха

Кафедра неорганической химии Естественного факультета Университета им.  
Коменского, Братислава

Был приготовлен белый кристаллический метаванадат бария  $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Произведение растворимости этого вещества  $P = 9,72 \cdot 10^{-14}$  г экв./л. Удельный вес при  $22^\circ \rho = 3660 \text{ кг м}^{-3}$ . Моногидрат метаванадата бария кристаллизуется в ромбической сингонии:  $a = 7,43 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,06 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,70 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 4$ . Пространственная группа симметрии  $P2_12_12_1$ .

Перевела Т. Диллингерова

PREPARATION OF CRYSTALLINE  $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
AND SOME OF ITS PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

L. Žúrková, J. Čorba, V. Suchá

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Komenský University,  
Bratislava

The white, crystalline barium metavanadate  $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was prepared. Its solubility product is  $P = 9.72 \cdot 10^{-14}$  g equiv./l. The specific gravity at  $22^\circ \text{C}$   $\rho = 3660 \text{ kg m}^{-3}$ . Monohydrate of the barium metavanadate is orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ , with  $a = 7.43 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.06 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.70 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$  and four formula units per unit cell.

Translated by V. Šašková

LITERATÚRA

1. Hanic F., Žúrková L., *Chem. zvesti* **15**, 486 (1961).
2. Evans H. T., Garrels R. M., *Geochim. Cosmochim. Acta* **15**, 131 (1958).
3. Chauveau F., *Bull. Soc. chim. France* **27**, 810 (1960).
4. Kariakin J. V., Angelov J. J., *Čistýje chímickéskije reaktivy*, 1. vyd., 38. Gosudarstvennoje naučno-techničeskoje izdatelstvo chímičeskoj literatury, Moskva 1955.
5. Vasiliev N., *Učonnýje zapiski Leningradskogo gosudarstvennogo Universiteta* **272**, 138 (1959).
6. Tomíček O., *Kvantitativní analyza*, 3. vyd. Státní zdravotnické nakladatelství, Praha 1954.
7. *International Tables for X-Ray Crystallography I*, 105. Kynoch Press, Birmingham 1952.

Do redakcie došlo 7. 9. 1966

V revidovanej podobe 21. 5. 1967

Adresa autorov:

RNDr. Ludmila Žúrková, prom. chem. Jaroslav Čorba, prom. farm. Viera Suchá,  
Katedra anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, Šmeralova 2.