

# Elektrometrische Untersuchungen der Zusammensetzung von Hg(II)-Pyrovanadat

Von

R. S. Saxena, C. P. Sharma und M. L. Mittal

Chemistry Department, Malaviya Regional Engg. College, Jaipur (India)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1967)

Es wurde die Bildung und Zusammensetzung der durch Reaktion von Quecksilbernitrat mit Alkalipyrovanadat erhaltenen Quecksilber(II)-pyrovanadate mit Hilfe elektrometrischer Methoden, besonders der EMK-, der pH-metrischen und der Leitfähigkeitstitration untersucht. Die erhaltenen scharfen Knicke und Inflexionen in den Titrationskurven beweisen zwingend die Bildung von zwei Verbindungen, nämlich  $1,5 \text{ HgO} \cdot 0,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  und  $2 \text{ HgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  im pH-Bereich 7,0—8,0 bzw. 4,20—5,50.

The formation and composition of Hg(II)-pyrovanadate obtained by the interaction of  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  and alkali pyrovanadate has been investigated by means of electrometric techniques involving emf, pH-metric and conductometric titrations. The well defined breaks and inflections obtained in titration curves provide cogent evidence for the formation of two compounds viz.  $1.5 \text{ HgO} \cdot 0.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  and  $2 \text{ HgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  in the pH ranges 7.0—8.0 and 4.20—5.50 respectively.

In der Literatur finden sich wenige Untersuchungen über die Reaktion zwischen Hg(II) und Alkalipyrovanadaten, und die meisten Autoren leiten ihre Schlüsse aus den Analysenergebnissen der erhaltenen Verbindungen her.

Rane und Kondiah<sup>1</sup> berichteten von der Bildung von  $2 \text{ HgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ , wenn man  $\text{NH}_4$ -Vanadat mit einer alkohol. Lösung von  $\text{HgCl}_2$  oder  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  vermischt. Guiter<sup>2</sup> untersuchte die Fällung von Quecksilber(II)-vanadaten in

<sup>1</sup> M. B. Rane und K. Kondiah, J. Indian Chem. Soc. 8, 289 (1931).

<sup>2</sup> H. Guiter, Ann. Chim. [11] 15, 5 (1941).

Abhängigkeit vom pH und postulieren die Existenz von  $3 \text{ HgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  und  $3 \text{ Hg}_2\text{O} \cdot 2 \text{ V}_2\text{O}_5$ . *Zolotavin*<sup>3</sup> kam zu dem Schluß, daß es zu einer sofortigen Fällung von Quecksilber(II)-vanadat komme, dessen Zusammensetzung aber aus einem noch unbekanntem Grund vom theoretischen Wert abweiche. Da das Auftreten von  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ionen hauptsächlich von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt, können einfache gravimetrische Methoden nicht zu der richtigen Zusammensetzung solcher Verbindungen führen. Deshalb wurde die Reaktion von Hg(II) mit Alkalipyrovanadaten mit neueren elektrometrischen Techniken untersucht. So erhielt man zuverlässigere Daten über die Zusammensetzung von Metallvanadaten<sup>4-10</sup>.

### Experimenteller Teil

Wir verwendeten Merck p. a. Reagentien mit Garantieschein:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und NaOH, und bereiteten die Lösungen mit luftfreiem Leitfähigkeitswasser. Der Natriumpyrovanadatstandard wurde hergestellt, indem zu einer Lösung, die ein Mol Alkaliorthovanadat enthielt, 2 Mol HCl gegeben wurden. Die Alkaliorthovanadatlösung wurde durch Digerieren von einem Mol  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit einer kochenden Lösung von 6 Mol NaOH erhalten.

*EMK-, pH- und konduktometrische Titrationsen:* Wir verwendeten ein Cambridge null deflection pH-meter für pH- und Millivoltmessungen. Für die pH- und EMK-Titrationsen verwendeten wir eine Glaselektrode (für den pH-Bereich 0—14) bzw. eine Platinelektrode als Indikatorelektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode. Es wurden jeweils 20 ml der zu titrierenden Lösung in die Zelle gegeben. Die gemessenen EMK- und pH-Werte wurden gegen das Volumen zugesetzter Titrierflüssigkeit aufgetragen und der Endpunkt aus den scharfen Wendepunkten der Titrationskurven und den Stellen der Maxima der  $dE/dV$ - und  $dpH/dV$ -Kurven ermittelt. Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Hilfe eines LBR-Konduktometers (WTW, Deutschland) mit jeweils 20 ml der titrierten Lösung, die mit einem Thermostat auf  $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$  gehalten wurde, durchgeführt. Die Endpunktsermittlung erfolgte graphisch.

Wir führten eine Reihe von direkten und umgekehrten pH-, EMK- und Leitfähigkeitstitrationsen<sup>4</sup> für verschiedene Konzentrationsbereiche durch, wobei wir, um die Ergebnisse vergleichen zu können, bei allen Techniken ähnliche Konzentrationen der Reaktanten verwendeten. Wir fügen drei Abbildungen bei, die die direkte und umgekehrte EMK- (Abb. 1), pH- (Abb. 2) und Leitfähigkeitstittation (Abb. 3) darstellen.

### Diskussion

*Saxena* und Mitarbeiter<sup>11-15</sup> haben gezeigt, daß Zusatz von Säure zu einer Natriumorthovanadatlösung oder von NaOH zu einer Vanadin-

<sup>3</sup> V. L. *Zolotavin*, Zhur. Anal. Khim. **2**, 364 (1947); Chem. Abstr. **43**, 8247.

<sup>4</sup> R. S. *Saxena*, C. P. *Sharma* und M. L. *Mittal*, J. Prakt. Chem. 1967 (in Druck).

<sup>5</sup> R. S. *Saxena* und M. L. *Mittal*, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 2553 (1965).

<sup>6</sup> R. S. *Saxena* und M. L. *Mittal*, Experientia **21**, 481 (1965).

<sup>7</sup> R. S. *Saxena* und M. L. *Mittal*, J. Indian Chem. Soc. **41**, 125 (1964).

<sup>8</sup> R. S. *Saxena* und M. L. *Mittal*, J. Electro-anal. Chem. **5**, 287 (1965).

<sup>9</sup> R. S. *Saxena* und O. P. *Sharma*, Experientia **22**, 382 (1966).

<sup>10</sup> R. S. *Saxena* und O. P. *Sharma*, J. Indian Chem. Soc. **43**, 209 (1966).

pentoxidlösung bei Zimmertemp. zur Bildung verschiedener Polyanionen unbestimmter Zusammensetzung führt, daß aber, wenn man die Lösungen nach jedem Zusatz der Titrierflüssigkeit erhitzt, drei verschiedene

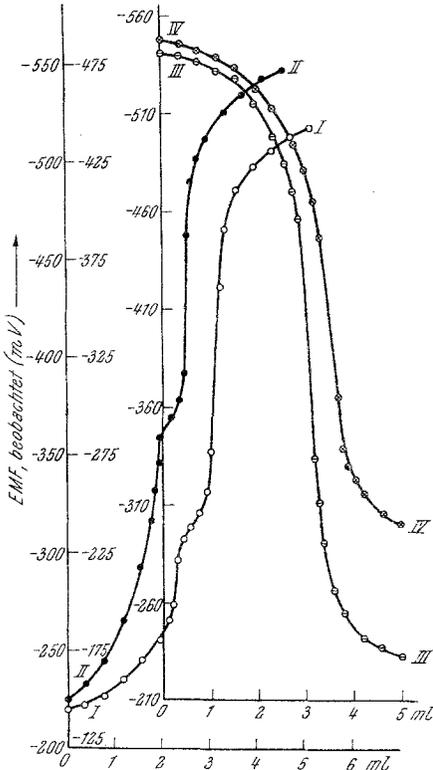


Abb. 1

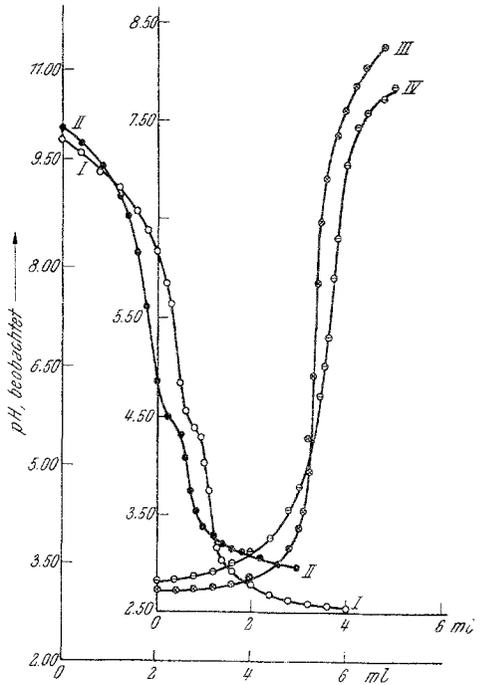


Abb. 2

## Abb. 1. Direkte und umgekehrte E. M. F.-Titration

- Kurve I. Abszisse: ml m/10-Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, hinzugefügt zu 20ml m/125-2 Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 Kurve II. Abszisse: ml m/40-Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, hinzugefügt zu 20ml m/600-2 Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 Kurve III. Abszisse: ml m/25-2 Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, hinzugefügt zu 20ml m/80-Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Kurve IV. Abszisse: ml m/75-2 Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, hinzugefügt zu 20ml m/200-2 Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

## Abb. 2. Direkte und umgekehrte Titration

- Kurve I. Abszisse: ml m/10-Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, hinzugefügt zu 20ml m/125-2 Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 Kurve II. Abszisse: ml m/40-Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, hinzugefügt zu 20ml m/600-2 Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 Kurve III. Abszisse: ml m/25-2 Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, hinzugefügt zu 20ml m/80-Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Kurve IV. Abszisse: ml m/75-2 Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, hinzugefügt zu 20ml m/200-2 Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Vanadate entstehen, nämlich Pyrovanadat (2 Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Metavanadat (Na<sub>2</sub>O · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und Polyvanadat (Na<sub>2</sub>O · 2,5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Daher hielten wir es für wichtig sicherzustellen, ob ähnliche Salze der Schwermetalle infolge einer doppelten Umsetzung entstehen. Daher untersuchten wir mit elektrometrischen Methoden die Reaktion von Alkalipyrovanadat mit Quecksilber(II)-nitrat.

Abb. 1 zeigt die Änderung des Potentials bei der Titration von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und Pyrovanadat. Bei der direkten Titration (Kurven I und II) gibt man  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  zu der in der Zelle befindlichen Lösung des Pyrovanadats. Dabei steigt das Potential allmählich vom Anfang bis zum Verhältnis

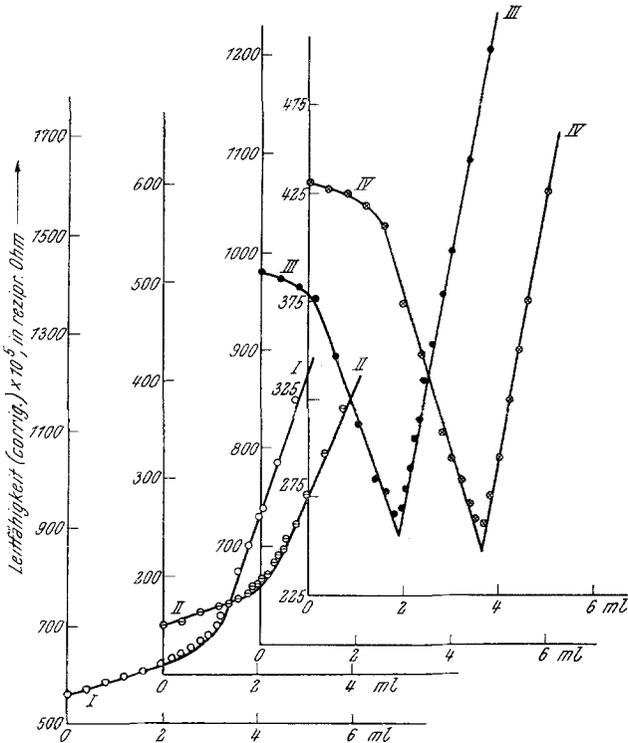


Abb. 3. Direkte und umgekehrte konduktometrische Titration

Kurve I. Abszisse: ml  $\text{m}/10\text{-Hg}(\text{NO}_3)_2$ , hinzugefügt zu 20ml  $\text{m}/125\text{-2 Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$   
 Kurve II. Abszisse: ml  $\text{m}/40\text{-Hg}(\text{NO}_3)_2$ , hinzugefügt zu 20ml  $\text{m}/600\text{-2 Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$   
 Kurve III. Abszisse: ml  $\text{m}/25\text{-2 Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ , hinzugefügt zu 20ml  $\text{m}/80\text{-Hg}(\text{NO}_3)_2$   
 Kurve IV. Abszisse: ml  $\text{m}/75\text{-2 Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ , hinzugefügt zu 20ml  $\text{m}/200\text{-2 Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$

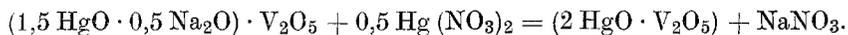
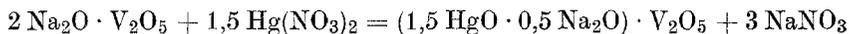
1,5 Mol  $\text{Hg}(\text{II})$  zu Vanadat. An dieser Stelle tritt ein scharfer Knick in der Kurve auf. Der Endpunkt liegt bei dem Verhältnis  $\text{HgO} : \text{V}_2\text{O}_5 = 1,5 : 1$ , was die Bildung von  $(1,5 \text{ HgO} \cdot 0,5 \text{ Na}_2\text{O}) \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  anzeigt. Bei Zusatz von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  über dieses Verhältnis hinaus erhält man einen zweiten noch ausgeprägteren Knick, der die Bildung des endgültigen Produkts, des Quecksilber(II)-pyrovanadats  $2 \text{ HgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  entspricht. Im Falle der umgekehrten Titration (Kurven III und IV) erhält man nur einen Knick, der der Bildung von  $2 \text{ HgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ , dem Endprodukt, entspricht. Offensichtlich bildet sich das Zwischenprodukt  $(1,5 \text{ HgO} \cdot 0,5 \text{ Na}_2\text{O}) \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  nur bei Gegenwart eines Überschusses von Alkali-pyrovanadat und nicht, wenn  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  im Überschuss vorliegt.

Tabelle 1.  
Zusammenfassung der EMF, pH- und der Leitfähigkeitstitrationen

Molarität der Lösungen		Äquivalenzpunkte (ml)					entspricht der Formel:		
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2 Na <sub>2</sub> O · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ber.	EMK	Gef., pH	Leitf.				
Direkte Titration. Abb. 1, 2 und 3; Kurven I und II.									
M/10	M/125	2,40	3,20	2,38	3,25	2,40	3,05	2,35	3,25
M/40	M/600	2,00	2,66	1,95	2,60	1,85	2,60	2,05	2,60
M/75	M/1000	2,25	3,00	2,15	2,95	2,15	3,00	2,20	3,10
M/120	M/1250	2,88	3,84	2,75	3,80	2,80	3,80	2,80	3,80
Umgekehrte Titration. Abb. 1, 2 und 3; Kurven III und IV.									
M/80	M/25	3,12		3,10		3,25		2,95	
M/200	M/75	3,75		3,70		3,70		3,80	
M/500	M/125	2,50		2,50		2,55		2,55	
M/1000	M/300	3,00		3,10		3,05		3,00	



Die vor sich gehenden Reaktionen kann man durch folgende Gleichgewichte ausdrücken:



Die Untersuchung der Ergebnisse, die man bei einer pH-Titration erhält, zeigt, daß man eine Glaselektrode mit Erfolg einsetzen kann, um die Reaktion zwischen Quecksilber(II)-nitrat und Alkalipyrovanadat zu verfolgen. Trägt man die Änderung des pH-Wertes, die auftritt, wenn man Quecksilber(II)-nitrat zu einer Lösung von Vanadationen gibt, gegen die Menge zugesetzter Titrierflüssigkeit auf, so erhält man zwei Wendepunkte in den Kurven, die wieder die Bildung der Verbindungen  $(1,5 \text{HgO} \cdot 0,5 \text{Na}_2\text{O}) \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  im pH-Bereich 7,0—8,0 und  $2 \text{HgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  im pH-Bereich 4,20—5,50 bestätigen, wie das schon durch die potentiometrischen Untersuchungen angezeigt wurde. Umgekehrte Titrationsen ergeben wiederum nur *einen* Wendepunkt, der die Bildung von Quecksilber(II)-pyrovanadat  $2 \text{HgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  beweist.

Der Verlauf dieser Reaktion wurde auch durch Leitfähigkeitstitrationsen (Abb. 3) untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die Aussagen der EMK- und pH-metrischen Titrationsen.

Wir beobachteten, daß die Werte der EMK, des pH und der Leitfähigkeit erst eine kleine Weile nach Zusatz des Reagens konstant werden. Kräftiges Rühren in der Nähe des Endpunktes erweist sich als günstig. Die Endpunkte werden schärfer, wenn man etwas Äthanol zusetzt. Jede Titration dauert etwa eine halbe Stunde. Die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit der elektrometrischen Titrationsen sind gut.

Eine zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse der elektrometrischen Untersuchungen zeigt klar, daß Quecksilber(II)-nitrat zwei Verbindungen ergibt, wenn man es auf Natriumpyrovanadat einwirken läßt, und zwar zuerst ein Zwischenprodukt  $(1,5 \text{HgO} \cdot 0,5 \text{Na}_2\text{O}) \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  im pH-Bereich 7,0—8,0 und schließlich Quecksilber(II)-pyrovanadat  $2 \text{HgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  im pH-Bereich 4,30—5,30. Die erste Verbindung wird nur gebildet, wenn Alkalipyrovanadat im Überschuß vorliegt.