

Amperometrische Untersuchungen von Cadmiumpolyvanadaten und polarographische Bestimmung ihrer Löslichkeiten

Von

R. S. Saxena und M. C. Jain

Aus dem Department of Chemistry, Malaviya Regional Engineering College,
Jaipur (Indien)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. August 1968)

Die Bildung und Zusammensetzung von Cadmiumvanadaten, die man durch Wechselwirkung von Cadmiumsulfat mit verschiedenen Alkalinanadaten (ortho-, pyro-, meta- und poly-) erhält, wurde durch amperometrische Titration der Reaktanten bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Die gut definierten Knicke der Titrationskurven liefern eindeutige Beweise für die Bildung von Cadmiumorthovanadat ($3 \text{ CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$) und Cadmiumpyrovanadat ($2 \text{ CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$) in den pH-Bereichen 7,5—8,5 bzw. 6,5—7,5. Es zeigte sich, daß die Fällung von Cadmium-orthovanadat fast quantitativ, und die amperometrische Titration eine einfache und rasche Methode zur Bestimmung von Vanadium(V) in Lösungen geeigneter Konzentration ist. Die Löslichkeiten von Cadmium-orthovanadat und -pyrovanadat wurden polarographisch bei 37° C zu $1,90 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$ bzw. $4,10 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$ bestimmt.

Amperometric Investigations of Cd Polyvanadates; Polarographic Determination of Their Solubilities

The formation and composition of cadmium vanadates obtained by the interaction of cadmium sulphate and different alkali vanadates (ortho-, pyro-, meta- and poly-) have been investigated by means of amperometric titrations of the reactants at several concentrations. The well defined breaks in the titration curves provide cogent evidence for the formation of cadmium orthovanadate ($3 \text{ CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$) and cadmium pyrovanadate ($2 \text{ CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$) in the pH ranges 7.5—8.5 and 6.5—7.5 respectively. The precipitation of cadmium orthovanadate has been

found to be almost quantitative and the amperometric titration offer a simple and rapid method for the determination of vanadium(V) in solution at suitable concentrations. The solubilities of cadmium orthovanadate and cadmium pyrovanadate have been determined polarographically at 37° C and are found to be $1.90 \cdot 10^{-2}$ g/l and $4.10 \cdot 10^{-2}$ g/l resp.

Bei einer Durchsicht der Literatur finden sich nur wenige Angaben über Cadmiumvanadate. Die Ergebnisse der meisten Arbeiten beruhen nur auf analytischen Untersuchungen und weisen große Unterschiede auf. *Ditte*¹ stellte das rote $\text{CdV}_6\text{O}_{16} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dar. *Ephraim* und *Beck*² berichten über die Bildung von $2 \text{CdO} \cdot 3 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$. *Radau*³ erhielt durch Mischen von $3 \text{K}_2\text{O} \cdot 5 \text{V}_2\text{O}_5$ bzw. Kaliummetavanadat mit Cadmiumsulfat $\text{K}_2\text{CdV}_6\text{O}_{17} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $(\text{KCd}_{0,5})_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10,5 \text{H}_2\text{O}$. *Guiter*⁴ hat über die Bildung von $2 \text{CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ und $4 \text{CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ berichtet. Im Hinblick auf die unzureichenden und einander widersprechenden Ergebnisse älterer Arbeiten über die Zusammensetzung von Cadmiumvanadaten und wegen des Fehlens elektrometrischer Daten auf diesem Gebiet schien es von Interesse, die Bildung und Zusammensetzung von Cadmiumpolyvanadaten amperometrisch zu untersuchen; dies hat eindeutige Schlüsse auf die Zusammensetzung solcher und ähnlicher Verbindungen ermöglicht⁵⁻¹².

Die Cadmiumpolyvanadate wurden durch Reaktion von Cadmiumsulfat mit verschiedenen Alkalinvanadaten und bei verschiedenen pH-Werten erhalten. Die Löslichkeiten der schwer löslichen Cadmiumpolyvanadate wurden ebenfalls polarographisch bei $37^\circ \pm 0,1^\circ \text{C}$ bestimmt.

Experimenteller Teil

Die Lösungen wurden aus Anal. R. (B. D. H.) Reagentien, NaOH, V_2O_5 , $3 \text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , Na_2SO_4 , Triton X-100 und analysenreiner HCl sowie aus luftfreiem Leitfähigkeitswasser hergestellt.

Die Standardlösung des Natrium-orthovanadats wurde durch Lösen der erforderlichen Menge V_2O_5 in der ber. Menge kochender NaOH geeigneter

¹ A. Ditte, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **96**, 1048 (1883).

² F. Ephraim und G. Beck, Helv. chim. Acta **9**, 38 (1920).

³ C. Radau, Beitrag zur Kenntnis vanadinsaurer Salze, Königsberg 1888; C. Radau, Ann. Chem. **251**, 114 (1889).

⁴ H. Guiter, Ann. Chim. **15**, 5 (1941).

⁵ R. S. Saxena und M. L. Mittal, Indian J. Chem. **2**, 332 (1964).

⁶ R. S. Saxena und O. P. Sharma, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 195 (1966).

⁷ R. S. Saxena und M. L. Mittal, J. Indian Chem. Soc. **41**, 680 (1964).

⁸ R. S. Saxena und O. P. Sharma, Indian J. Chem. **5**, 9 (1967).

⁹ R. S. Saxena und M. L. Mittal, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 2553 (1965).

¹⁰ R. S. Saxena und M. L. Mittal, Exper. [Basel] **21**, 481 (1965).

¹¹ R. S. Saxena und O. P. Sharma, Z. Anal. Chem. **22**, 286 (1965).

¹² R. S. Saxena und O. P. Sharma, Exper. **22**, 383 (1966).

Konzentration bereitet, und die Alkalipyro-, -meta- und -polyvanadatlösungen daraus durch Zugabe der entsprechenden Menge HCl bei 100° C dargestellt.

Die amperometrischen Titrationsen wurden mit einem Cambridge-Mehrzweckpolarographen mit Scalamp-Galvanometer ausgeführt. Die verwendete Quecksilberelektrode hatte folgende Charakteristik: $m = 2,416$ mg/sec, $t = 3,5$ sec und $m^{2/3} t^{1/6} = 2,226$ mg^{2/3} sec^{-1/2} bei $E_{d.e.} = -1,0$ V (gegen die gesätt. Kalomelektrode). Die Tropfelektrode wurde in Verbindung mit einer gesätt. Kalomelektrode verwendet, wobei die Verbindung durch eine niederohmige Salzbrücke hergestellt wurde.

Alle amperometrischen Titrationsen wurden sowohl mit als auch ohne 0,1*m*-Na₂SO₄ als Grundelektrolyt und 0,001proz. Triton X-100 (zur Unterdrückung der Maximumbildung) bei einem Potential von $-0,75$ V durchgeführt. Dies entspricht einem Potential aus dem Grenzstromplateaubereich der Cadmium(II)-Ionenabscheidung. Je 20 ml der zu titrierenden Lösung wurden jedesmal in die Meßzelle gefüllt und mit N₂ gespült und gerührt. Es wurden die korrigierten Stromwerte gegen das Volumen der zugegebenen Lösung aufgetragen.

Tabelle 1. Zusammenfassung der Ergebnisse der amperometrischen Titrationsen von Cadmiumsulfat und Natriumvanadaten

Molarität der Lösungen		Äquivalenzpunkte in ml	
		Ber.	Beob.
CdSO ₄	3 Na ₂ O · V ₂ O ₅	Direkte Ortho-vanadattitrationsen Abb. 1, Kurve I	
<i>m</i> /5	<i>m</i> /100	3,0	3,0
<i>m</i> /20	<i>m</i> /260	4,6	4,6
<i>m</i> /30	<i>m</i> /500	3,6	3,6
<i>m</i> /50	<i>m</i> /750	4,0	3,95
		Umgekehrte Ortho-vanadattitrationsen, Abb. 1, Kurve II	
<i>m</i> /50	<i>m</i> /25	3,33	3,35
<i>m</i> /200	<i>m</i> /120	4,00	4,00
<i>m</i> /400	<i>m</i> /300	5,00	5,15
<i>m</i> /1000	<i>m</i> /450	3,00	3,10
CdSO ₄	2 Na ₂ O · V ₂ O ₅	Direkte Pyro-vanadattitrationsen, Abb. 1, Kurve III	
<i>m</i> /10	<i>m</i> /100	4,0	3,95
<i>m</i> /20	<i>m</i> /250	3,2	3,15
<i>m</i> /60	<i>m</i> /500	4,8	4,70
<i>m</i> /125	<i>m</i> /1000	5,0	4,90
		Umgekehrte Pyro-vanadattitrationsen, Abb. 1, Kurve IV	
<i>m</i> /40	<i>m</i> /10	2,5	2,5
<i>m</i> /100	<i>m</i> /40	4,0	4,05
<i>m</i> /400	<i>m</i> /120	3,0	3,10
<i>m</i> /600	<i>m</i> /220	3,66	3,70

Die amperometrischen Titrationen wurden unter Verwendung verschiedener Konzentrationen ausgeführt, wobei abwechselnd beide Reagentien als Titer verwendet wurden. Der Kürze wegen wird jeweils nur eine Abbildung für die direkte und die umgekehrte Titration jedes Typs angegeben. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Ergebnisse und Diskussion

Saxena und Mitarb.¹³⁻¹⁵ haben gezeigt, daß die Zugabe von Säure zu Natrium-orthovanadat- und von NaOH zu V_2O_5 -Lösungen zur Bildung verschiedener Polyanionen führt, deren Zusammensetzung nicht mit Sicherheit

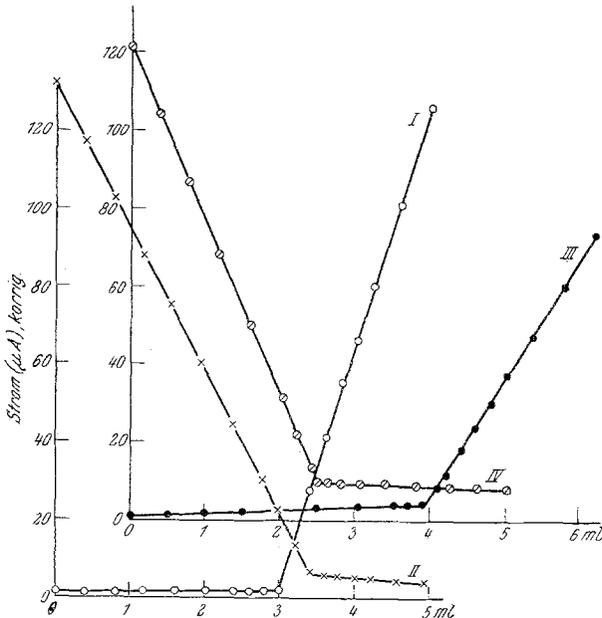


Abb. 1. Direkte und umgekehrte amperometrische Titrationen von Cadmiumsulfat und Natriumortho- und -pyrovanadatlösungen. Kurve I: ml $m/5$ - $CdSO_4$ zu 20 ml $m/100$ - $3 Na_2O \cdot V_2O_5$ zugegeben. Kurve II: ml $m/25$ $3 Na_2O \cdot V_2O_5$ zu 20 ml $m/50$ $CdSO_4$ zugegeben. Kurve III: ml $m/10$ $CdSO_4$ zu 20 ml $m/100$ $2 Na_2O \cdot V_2O_5$ zugegeben. Kurve IV: ml $m/10$ $2 Na_2O \cdot V_2O_5$ zu 20 ml $m/40$ $CdSO_4$ zugegeben

bekannt ist. Wenn man aber die Lösungen nach jeder Zugabe erhitzt, so bilden sich drei verschiedene Vanadate. Es handelt sich dabei um $2 Na_2O \cdot V_2O_5$ (Pyrovanadat), $Na_2O \cdot V_2O_5$ (Metavanadat) und $Na_2O \cdot 2,5 V_2O_5$ (Polyvanadat), die sich in dieser Reihenfolge bei den pH-Werten 10 bzw. 7 bzw. 4,5 bilden. Es war nun von Interesse, ob ähnliche Schwermetallsalze auch infolge einer doppelten Umsetzung gefällt werden. Es wurde daher die Reaktion

¹³ R. S. Saxena und M. L. Mittal, Naturwiss. **51**, 1 (1964).

¹⁴ R. S. Saxena und O. P. Sharma, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 1881 (1966).

¹⁵ R. S. Saxena und M. L. Mittal, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **40**, 109 (1964).

zwischen Cadmiumsulfat und verschiedenen Alkalivanadaten, unter Berücksichtigung der auftretenden Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration, mittels amperometrischer Titrationsuntersucht.

Cadmium-orthovanadatbildung

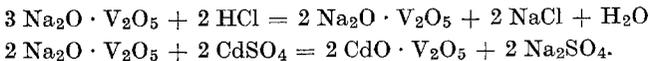
Zunächst wurden die pH-Werte von Cadmiumsulfat- und Natrium-orthovanadatlösungen bestimmt. Sie betragen im ersten Fall etwa 4, im zweiten Fall etwa 12. Bei der direkten Titration (Abb. 1, Kurve I) — hier wurde die Na_3VO_4 -Lösung als Titerlösung verwendet — liefert das VO_4^{3-} -Ion keinen meßbaren Diffusionsstrom. Bis zum stöchiometrischen Endpunkt beobachtet man daher bei der Zugabe des Cadmiumsulfats keine Änderung des Stroms. Bei weiterer Zugabe von Cadmiumsulfat nimmt aber der Diffusionsstrom infolge der steigenden Cd^{2+} -Konzentration zu. Bei der umgekehrten Titration (Abb. 1, Kurve II) nimmt der Diffusionsstrom der Cadmium(II)-Ionen bei Zugabe der Na_3VO_4 -Lösung langsam ab, erreicht beim Äquivalenzpunkt ein Minimum und bleibt dann konstant. Der scharfe Knick in den Titrationskurven tritt bei einem Molverhältnis $\text{Cd}^{2+} : \text{VO}_4^{3-} = 3 : 2$ auf, was der Bildung von Cadmium-orthovanadat, $3 \text{CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, im pH-Bereich 7,5—8,5 nach folgender Gleichung entspricht:



Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit dieser Titrationsverfahren ist ausgezeichnet. Die Fällung des Cadmium-orthovanadats ist quantitativ. Die Reaktion kann daher zur amperometrischen Bestimmung von Vanadium(V) herangezogen werden.

Cadmium-pyrovovanadatbildung

Die Alkali-pyrovovanadatlösung wurde, wie oben beschrieben, hergestellt. Bei der direkten Titration, bei der die CdSO_4 -Lösung zu einer $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ -Lösung gegeben wurde, blieb der Diffusionsstrom bis zum stöchiometrischen Endpunkt wieder konstant und stieg dann mit zunehmender Cd^{2+} -Konzentration linear an (Abb. 1, Kurve III). Bei der Zugabe der $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ -Lösung zu einer CdSO_4 -Lösung wurde das umgekehrte Phänomen beobachtet (Abb. 1, Kurve IV). Hier weisen die gut ausgeprägten Knicke der Titrationskurven auf die Bildung und Fällung von Cadmium-pyrovovanadat im pH-Bereich 6,5—7,5 hin. Die Reaktion kann folgendermaßen dargestellt werden:



Um die Reaktionen zwischen Cadmiumsulfat und anderen Alkalimetall- und -polyvanadaten zu untersuchen, wurden entsprechende Titrationsverfahren durchgeführt, ohne daß verlässliche Ergebnisse erhalten werden konnten.

Bestimmung der Löslichkeiten von Cadmium-polyvanadaten

Zur Bestimmung kleiner Cadmiummengen in Lösung wurde die „Methode der Standardzugabe“ herangezogen¹⁶. Um ihre Anwendbarkeit zu überprüfen, wurde eine Reihe von Polarogrammen mit Lösungen verschiedener Cadmiumsulfatkonzentrationen, in Gegenwart von 0,1*m*- KNO_3 und 0,001% Triton X-100, aufgenommen. Trug man die Werte von *i* gegen die Konzentration auf,

¹⁶ L. Meites, Polarographic Techniques, Interscience Publ. Inc., New York (1961), p. 178.

so ergab sich eine Gerade. Damit war die Anwendbarkeit dieser Methode in obigem Medium bewiesen.

Die gesätt. Lösungen von Cadmium-ortho- und -pyrovanadat wurden in einem Thermostaten bei $37 \pm 0,1^\circ \text{C}$ hergestellt. Um die Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Bodenkörper zu erleichtern, wurde in regelmäßigen Abständen umgeschüttelt. Die Lösungen wurden vom Bodenkörper durch Filtration getrennt, und das Polarogramm eines genau bekannten Volumens bei 37°C in Gegenwart von $0,1m\text{-KNO}_3$ und $0,001\%$ Triton X-100 aufgenommen. Nach Zugabe eines bekannten Volumens $m/250$ -Cadmiumsulfatlösung (1 ml einer $m/250\text{-CdSO}_4$ -Lösung, die $0,1m\text{-KNO}_3$ und $0,001\%$ Triton X-100 enthielt) wurde das Polarogramm wiederholt. Aus der Zunahme des Diffusionsstroms wurde die Konzentration der Cd^{2+} -Ionen in jeder der gesätt. Lösungen bestimmt und die Löslichkeit in g/l berechnet (Tab. 2). Das Löslichkeitsprodukt wurde nach der Gleichung

$$S_{A_p B_q} = [A^{q+}]^p \cdot [B^{p-}]^q$$

berechnet¹⁷. $S_{A_p B_q}$ ist das Löslichkeitsprodukt des Elektrolyten, und $[A^{q+}]^p$ sowie $[B^{p-}]^q$ sind die molekularen Konzentrationen der beteiligten Ionen nach der Ionisation. In Tab. 2 finden sich die Werte der Löslichkeiten und der Löslichkeitsprodukte für $3 \text{ CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ und $2 \text{ CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$.

Tabelle 2. Löslichkeiten und Löslichkeitsprodukte von $3 \text{ CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ und $2 \text{ CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ bei 37°C

Verbindungen	i_d vor Zugabe des Standards μA	i_d nach Zugabe des Standards μA	Konzentration der Cd-Ionen in der gesätt. Lösung	Löslichkeit, g/l	Löslichkeitsprodukt
$\text{Cd}_3(\text{VO}_4)_2$	1,975	5,55	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$4,55 \cdot 10^{-21}$
$\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$	3,575	7,05	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$4,10 \cdot 10^{-2}$	$3,26 \cdot 10^{-12}$

Es zeigt sich (Tab. 2), daß die Cadmium-polyvanadate schwer lösliche Verbindungen sind, und daß die Löslichkeit der Cadmiumvanadate mit steigender Aggregation der VO_4^{3-} -Ionen in der Verbindung zunimmt.

Die vorliegende Untersuchung bestätigt die Bildung und Fällung von Cadmiumorthovanadat, $3 \text{ CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, und -pyrovanadat, $2 \text{ CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, in den pH-Bereichen 7,5—8,5 bzw. 6,5—7,5. Die Fällung von Cadmium-orthovanadat ist nahezu quantitativ. Diese Reaktion kann daher zur quantitativen Bestimmung von Vanadium(V) herangezogen werden. Die Fällung wurde auch durch gravimetrische Analyse des Niederschlags, den man beim Endpunkt der Titration erhielt, überprüft. Diese analytischen Ergebnisse waren mit jenen der amperometrischen Titrations in Übereinstimmung.

Die Autoren sind der C. S. I. R., New Delhi, für die Vergabe eines Stipendiums an den einen von ihnen (*M. C. J.*) und Professor *R. M. Advani*, Rektor, Malaviya Regional Engineering College, Jaipur, für die Ermöglichung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

¹⁷ *A. I. Vogel*, Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, Green & Co., London (1961), p. 13.