

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum  
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

---

Richard Pastorek  
Vínany trojmocného chromu

*Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica*, Vol.  
11 (1971), No. 1, 395--400

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119958>

**Terms of use:**

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1971

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra anorganické chemie a metodiky chemie přírodov. fakulty  
Vedoucí katedry: doc. Alois Přidal*

## VÍNANY TROJMOCNĚHO CHROMU

RNDr. RICHARD PASTOREK

*(Předloženo dne 31. března 1970)*

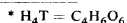
O vínanech trojmocného chromu nacházíme údaje jen ve starší literatuře. Existence kyselého vínanu chromitého o složení  $\text{Cr}(\text{H}_3\text{T})_3$  byla oznámena Schiffem [1], Baudran [2] pak uvádí existenci jeho trihydrátu, jenže ve formě kyseliny tritartaratochromité  $\text{H}_3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{T}_3)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  a její draselné soli  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{H}_2\text{T}_3)] \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . Isolován byl také normální [3]  $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{T}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  a zásaditý vínan chromitý  $\text{CrO}(\text{H}_3\text{T})$  [1]. Schiff [4] popisuje také izolaci sloučeniny o složení  $\text{K}[\text{CrT}(\text{OH}_2)]$ . V literatuře [5], jsou uváděny i jiné preparáty, např. sůl o složení  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_3\text{T} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , avšak jejich individuální charakter, stejně jako ve výše uvedených případech, nebyl bezpečně prokázán. Cílem předložené práce bylo pokusit se jednak o přípravu nových sloučenin, jednak o přípravu sloučenin dosud popisovaných. Isolované preparáty blíže charakterisovat pomocí přístupných fyzikálně-chemických metod.

### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Používaná zelená modifikace chloridu chromitého čistoty p. a. je výrobkem polské firmy „Ciech“. Ostatní používané chemikálie byly čistoty p. a. (fa Lachema). Chrom byl stanovován gravimetricky jako  $\text{BaCrO}_4$  po předchozí oxidaci trojmocného chromu na šestimocný peroxidem vodíku v alkalickém prostředí [6]. Vínanové ionty byly stanovovány manganometricky [7], draslík gravimetricky pomocí tetrafenylbornátria [8]. Termická analýza, RTG, IR-absorpční spektra byla dělána na stejných přístrojích jako v práci [9]. Nalezená maxima absorpce byla přiřazována dle klasifikace uvedené v pracích [10] a [11]. Intenzita absorpčních pásů byla hodnocena subjektivně jako 1–3.

### VÝSLEDKY

Normální vínan chromitý byl získán reakcí čerstvě vysraženého  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  v za studena nasyceném roztoku kyseliny vinné. Roztok byl přefiltrován a sražen ethanolom. Vyloučena šedá sraženina byla odsáta, promyta ethanolom a etherem a vysušena při 40 °C. Analýza pak potvrdila složení:





Modrošedá látka nerozpustná ani v horké vodě, rozpustná v minerálních kyselinách a loužích. Je rentgenograficky amorfni, výsledky termické analýsy uvádí tab. 1., IR-spektra tab. 2.

Tabulka 1

Termický rozklad studovaných látek

	DTA							GTA			
	Endoeфекt			Exoeфекt				Rozklad			Počátek plata
	P	V	K	P	1. V	2. V	K	P	Zpomal.	Zrychl.	
$\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	60	113—123	155	218	271	350	395	60	158	214	335
$\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60	90—117	155	210	247	—	305	60	143	230	290
$\text{CrHT} \cdot \text{H}_2\text{O}$	60	123	180	235	273	—	350	60	153	237	334
$\text{Cr}_4\text{T}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60	132	185	246	280	—	342	60	168	246	318

P ..... počátek

Všechny hodnoty jsou uvedeny ve °C.

V ..... vrchol

K ..... konec

V případě molárních poměrů komponent 1 : 2 : 6 : 1 : 2 : 8 ; 1 : 2 : 10 ; 1 : 3 : 7 ; 1 : 3 : 8 ; 1 : 3 : 9 se z preparačních roztoků vyloučil nejprve jen slabý zákal, který byl odfiltrován. Preparační roztoky pak byly sráženy a vysušovány methanolem. Analýsou takto izolovaných preparátů bylo pro poměry 1 : 2 : 6 a 1 : 3 : 7 zjištěno složení  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{HT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , pro poměry 1 : 2 : 8 a 1 : 2 : 10  $\text{K}_4\text{CrHT}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a pro

Tabulka 2

IR-absorpční spektra studovaných látek

	C—O val. alkohol.	COO <sup>-</sup> sym. val.	COO <sup>-</sup> asym. val.	OH...O val.
$\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1 080 (1); 1 128 (1)	1 368—1 375 (2)	1 605 (3)	3 380 (3)
$\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1 080 (1); 1 132 (1)	1 366 (2); 1 435 (2)	1 580 (3); 1 624 (3)	3 400 (3)
$\text{CrHT} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1 075 (1); 1 125 (1)	1 371 (2)	1 616 (3)	3 420 (3)
$\text{Cr}_4\text{T}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 060 (1); 1 126 (1)	1 370 (2)	1 615 (3)	3 420 (3)

Intenista: (1) slabá

(2) = střední

(3) = silná

poměr 1 : 3 : 9  $K_2Cr(HT)_3 \cdot 3 H_2O$ . Individuální charakter těchto isolátů však nebyl doposud plně prokázán.

Neúspěšný byl pokus o přípravu sloučeniny typu  $CrH_2TCl$  rozpuštěním  $Cr_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$ ,  $CrHT \cdot H_2O$  nebo  $Cr_4T_3 \cdot 6 H_2O$  ve 20 % HCl.

#### DISKUSE

Normální vlnany typu  $Cr_2(H_2T)_3 \cdot xH_2O$  ( $x = 5; 1$ ) je možno považovat za chemická individua, třebaže formálně by mohly odpovídat směsi terciárního vnanu a kyseliny vinné ( $2 \cdot CrHT + H_4T$ ). Přítomnost  $H_4T$  je však vyloučena, jelikož izolované látky neobsahují ve svém IR-spektru absorpční maximum volné COOH skupiny, které je u kyseliny vinné pozorovatelné při 1 754 a 1 768  $cm^{-1}$ . Dále pak je volná  $H_4T$  krystalická [12], kdežto oba izolované hydráty amorfni. Navíc byly oba hydráty izolovány srážením ethanolem, v němž je  $H_4T$  dobře rozpustná a nesráží se.

Preparáty typu  $CrHT \cdot H_2O$  a  $Cr_4T_3 \cdot 6 H_2O$  byly při osolaci promývány vodou a je tedy vyloučena přítomnost rozpustných látek, stejně jako látek krystalických, jelikož oba jsou rentgenograficky amorfni. Formálně bychom je mohli považovat za směsi  $Cr(OH)_3 + Cr_2(H_2T)_3 \cdot xH_2O$ .  $CrHT \cdot H_2O$  se ale vyloučil z roztoku samovolně, kdežto normální vlnany musely být izolovány pomocí ethanolu.  $Cr_4T_3 \cdot 6 H_2O$  byl izolován odpařením řídkého roztoku k suchu a následujícím loužením odpadku.  $Cr(OH)_3$  by se, jako málo rozpustná látka, musel během odpařování vyloučit. Individuální charakter obou izolovaných preparátů potvrzují též výsledky termické analýsy a IR-spekter.

Výsledky studia pomocí GTA ukazují, že odštěpování vody probíhá spojitě u všech čtyř studovaných preparátů a že konec dehydratace se překrývá s rozkladem vnanové složky. Dehydratace se na DTA křivkách projevuje endoefekty, rozklad vnanové složky je doprovázen exoefekty. Konečným produktem rozkladu je ve všech případech  $Cr_2O_3$ , což bylo prokázáno jednak odečtením váhových úbytků na GTA křivkách, jednak rentgenograficky, porovnáním debyegramů konečných produktů s debyegramem  $Cr_2O_3$ , připraveného vyžháním  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ .

IR-spektra nevykazují absorpční pásy volných karboxylových skupin. Mluví to dle literárních údajů [10] pro skutečnost, že vodíky v COOH skupinách jsou nahra-

	Váhový úbytek v %		Konečný produkt
	teoretický	praktický z GTA	
$Cr_2(H_2T)_3 \cdot 5H_2O$	76,19	75,50	$Cr_2O_3$
$Cr_2(H_2T)_3 \cdot H_2O$	73,16	73,38	$Cr_2O_3$
$CrHT \cdot H_2O$	65,01	65,08	$Cr_2O_3$
$Cr_4T_3 \cdot 6H_2O$	59,71	59,10	$Cr_2O_3$

zeny chromem. V případě preparátu CrHT . H<sub>2</sub>O je možno tvrdit, že se jedná o monohydrát terciárního vlnanu chromitého a nikoliv o zásaditý vlnan chromitý CrOH<sub>3</sub>T, jak byl formulován Schiffem [1]. Kdyby byla Schiffova formulace správná, musel by preparát v oblasti okolo 1 700 cm<sup>-1</sup> vykazovat absorpční pás. U preparátů, které mají v oblasti okolo 1 600 cm<sup>-1</sup> pouze jeden pás asymetrické valenční vibrace COO<sup>-</sup> je možno na základě práce [10] usuzovat, že COO<sup>-</sup> jsou v těchto sloučeninách vázány na chrom rovnocenně, kdežto v Cr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>T)<sub>3</sub> . H<sub>2</sub>O, který obsahuje v uvedené oblasti pásy dva, nerovnocenně. V souvislosti s prací [13] je možno diskutovat také charakter vazby chrom – ligand. Autoři uvedené publikace totiž usuzují, že látky, u nichž leží maximum asymetrické valenční vibrace COO<sup>-</sup> při vlnočtu nižším než 1 600 cm<sup>-1</sup>, je nutno považovat za iontové sloučeniny. Vyslovili předpoklad, že s klesajícím vlnočtem této funkční skupiny vzrůstá iontový charakter vazby kov – ligand. K obdobnému závěru došli autoři v práci [14], když vyslovili předpoklad, že vazba je kovalentní, je-li uváděné absorpční maximum v intervalu 1 625 – 1 650 cm<sup>-1</sup>.

#### SHRNUTÍ

Byly izolovány vlnany trojmocného chromu o složení Cr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>T)<sub>3</sub> . 5 H<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>T)<sub>3</sub> . H<sub>2</sub>O, CrHT . H<sub>2</sub>O a Cr<sub>4</sub>T<sub>3</sub> . 6 H<sub>2</sub>O. Tyto preparáty byly blíže studovány pomocí termické analýzy, RTG a IR-spekter.

#### LITERATURA

- [1] Schiff H.: Ann. Chem. **125**, 145 (1863)
- [2] Baudran G.: Ann. Chim. Phys. [7] **19**, 536 (1900).
- [3] Werner E. A.: J. Chem. Soc. **85**, 1 438/51, 1 446 (1904).
- [4] Schiff H.: Lieb. Ann. **120** [1861], 207/11.
- [5] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie S. N. 52, Tl. B, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- [6] Tomiček O.: Kvantitativní analýza, Státní zdravotnické nakladatelství, Praha 1954.
- [7] Frej V.: Čs. farm. **11**, 397 (1962).
- [8] Raff P., Brotz W.: Z. anal. Chem. **133**, 241 (1951).
- [9] Pastorek R.: Mh. Chem. **99**, 676 (1968).
- [10] Ševčenko L. L.: Usp. chim. **32**, 457 (1963).
- [11] Juchněvič G. V.: Usp. chim. **32**, 1 397 (1963).
- [12] Pastorek R.: Vlnany prvků vzácných zemin, Rigorózní práce, Olomouc 1968.
- [13] Sawyer D. T., Kinnie J. M.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 4 191 (1960).
- [14] Busch D. H., Bailar J. C. Jr.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 716 (1956).

Резюме

ТАРТАРАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

РИХАРД ПАСТОРЕК

Были выделены тартаратные соединения трехвалентного хрома состава  $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrHT} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_4\text{T}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Эти вещества были точнее характеризованы при помощи термического анализа, рентгенографии и инфракрасных спектров.

Zusammenfassung

TARTRATE DES DREIWEITIGEN CHROMS

RICHARD PASTOREK

Es wurden Tartrate des dreiwertigen Chroms mit Zusammensetzung  $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrHT} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cr}_4\text{T}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  isoliert. Diese wurden näher untersucht mit Hilfe von Thermoanalyse, Röntgenstreuung und IR-Absorptionsspektren.

Summary

THE Cr(III)-TARTRATES

RICHARD PASTOREK

The Cr(III)-tartrates  $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrHT} \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cr}_4\text{T}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were isolated. These compounds were investigated on the way of thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and I. R. spectroscopy.