

## I. Elektrokémiai eljárások – katódos redukció.

### Ammónium-vanádium-timsó ( $\text{NH}_4\text{V}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) és

### diammónium-vanádium(II)-diszulfát ( $(\text{NH}_4)_2\text{V}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) előállítása

#### 1. BEVEZETÉS

Az ötödik oszlopba tartozó átmenetifém-atomok (V, Nb, Ta)  $ns^2$  külső elektronjaik mellett már három  $(n-1)d$  elektronjuk is van. Ennek az összesen öt vegyértékelektronnak az energiája azonban elég közel esik egymáshoz, sőt a nióbium külső elektronkonfigurációja valójában  $4d^45s^1$ . A vegyértékelektronok, azaz a kovalens kötés kialakítására képes elektronok közel azonos energiaszintje következtében az ötödik csoport átmenetifém-atomjainak oxidációs foka 0 és +5 között változhat. Különösen fontos ez a vanádium esetében, melynek – főként komplex vegyületeiben – alacsony oxidációs számú alakjai is stabilisak lehetnek. Erre láthatunk példát az ammónium-vanádium-timsó és a diammónium-vanádium-diszulfát előállítása során, ahol a vanádium oxidációs száma +3, illetve +2

Az ammónium-vanádium-timsó előállítása ammónium-metavanadát ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) kénsavas oldatának részben kémiai, részben elektrolitikus redukciójával történik. Első lépésben a V(V)-öt  $\text{SO}_2$  gáz segítségével V(IV)-gyé redukáljuk, majd a V(III) állapotot ólomelektrodok közötti elektrolízissel hozzuk létre.

Hasonlóan járunk el diammónium-vanádium(II)-diszulfát előállítása során is azzal a különbséggel, hogy az elektrolízist hosszabb ideig folytatjuk, valamint a V(II) vegyület oxigénérzékenysége miatt inert atmoszférában dolgozunk.

A redukció előrehaladtát mindkét esetben permanganometriás titrálással ellenőrizzük.

#### 2. ELVÉGZENDŐ FELADAT

- Ammónium-vanádium-timsó előállítása – 3 óra
- Diammónium-vanádium(II)-diszulfát előállítása – 4 óra

#### 3. KÍSÉRLETI BERENDEZÉS

100  $\text{cm}^3$ -es Erlenmeyer lombik, csiszolatos gázfejlesztő készülék, 200  $\text{cm}^3$ -es főzőpohár, mázatlan agyag diafragma, üvegszűrő, osztott pipetta, buretta, vákuum-exszikkátor, 2 db ólomelektrod, tolóellenállás, árammérő.

#### 4. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BALESETVÉDELMI TUDNIVALÓK

anyag	móltöm.	$\rho$ ( $\text{gcm}^{-3}$ )	op., fp ( $^{\circ}\text{C}$ )	felhasznált (mmol)	bemérendő ( $\text{g, cm}^3$ )	R kódok	S kódok
$\text{NH}_4\text{VO}_3$	116,98	2,326		42,8	5 g	23/24/25-36/37-41-40	45-26-36/37/39-28
$\text{ccH}_2\text{SO}_4$	98,08	1,84			50 $\text{cm}^3$	35	26-30-45
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	126,04	2,630			kb. 15 g	22-36/38-40	22-26-36
0,1n $\text{KMnO}_4$ old.	158,04					23/24/25-36/37/38	26-27-36/37/39
$\text{CO}_2$ gáz	44,01		-78,5				38

- *A gyakorlat során végig fülkében dolgozzunk!*
- *Feltétlenül tartsuk be a tolóellenálláson feltüntetett maximális áramerősség értéket!*
- *A cellára ne kapcsoljunk feszültséget addig, amíg az összeállítást nem mutattuk meg a gyakorlatvezetőnek!*

## 5. A GYAKORLAT MENETE

### **Ammónium-vanádium-timsó előállítása**

Egy 100 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárban kétszeresére felhígítunk 10 cm<sup>3</sup> tömény kénsavat. Az oldatban – SO<sub>2</sub> gáz folyamatos bevezetése mellett – kis részletekben oldjunk fel 5 g ammónium-metavanadátot (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>). A gázt csiszolatos gázfejlesztőben nátrium-szulfit vizes pépjére csepegtetett tömény kénsavval állítjuk elő. A vanádium(V)-tartalmú narancssárga oldat a redukció hatására megkékül. Az utolsó részlet feloldása után várjuk meg, amíg az oldat tiszta mélykék színű lesz. Ha az adagolást nem kellően lassan végezzük, a képződő vanádiumsav dehidratálódhat, és a kiváló vanádium-pentoxid gél csak nagyon nehezen redukálódik. A redukció befejeztével a SO<sub>2</sub> feleslege CO<sub>2</sub> bevezetésével és enyhe melegítéssel üzhető el.

Egy 200 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárba mázatlan agyaghenger diafragmát állítunk. A diafragma külső fala köré helyezük az ólom katódot, míg belsejébe a szintén ólomból készült anódot. A katódtérbe (a diafragmán kívülre) a fent leírt módon elkészített oldatot öntjük, míg az anódtérbe 33%-os kénsavval töltjük fel úgy, hogy a két folyadék szintje azonos legyen.

A cellát sorba kötött tolóellenállás segítségével kapcsoljuk rá az egyenfeszültségű hálózatra. A katód felületét és a maximális elérhető áramerősséget alapul véve állítsunk be 0,08–0,1 A/cm<sup>2</sup> áramsűrűségnek megfelelő áramerősséget.

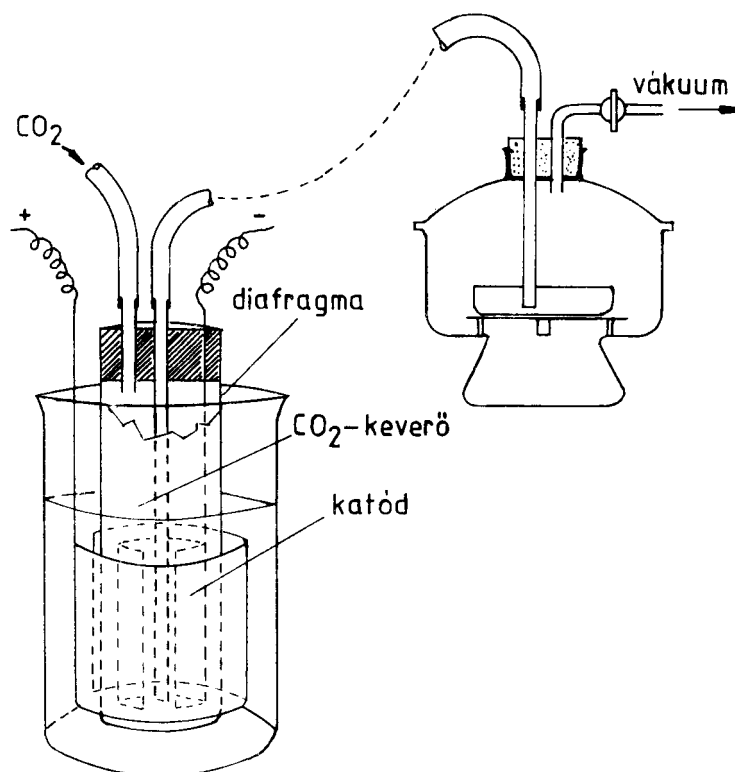
Elektrolízis közben időnként titrálással ellenőrizzük a reakció előrehaladtát. Néhány tized cm<sup>3</sup> mintát veszünk a katódtérből, vízzel felhígítjuk, majd 0,1 n KMnO<sub>4</sub> oldattal megtitráljuk (a vanádium így V(V)-ig oxidálódik). A megtitrált oldatot ezután kén-dioxid bevezetéssel V(IV) állapotig visszaredukáljuk, gondosan SO<sub>2</sub>-mentesítjük, majd újra megtitráljuk. A redukció akkor ment végbe teljesen V(III) állapotig, ha a két fogyás aránya eléri a 2:1 értéket. Ekkor az elektrolízist abbahagyjuk.

A katódtér tartalmát jéggel hűtött főzőpohárba öntjük, az oldatot izomorf timsókristállyal beoltjuk, és a zöld színű vanádium-timsót kikristályosítjuk. A kristályokat üvegszűrőn szűrjük, kevés jéghideg desztillált vízzel mossuk, majd levegőn szárítjuk.

### **Diammónium-vanádium(II)-diszulfát előállítása**

Az elektrolizáló cella összeállításáig a vanádium-timsónál leírtak szerint járunk el. A V(II) állapot erős oxigénérzékenysége miatt azonban a diafragmán belüli rész lesz a katód, míg a külső térrész az anód. Így belülre töltjük a V(IV) tartalmú oldatot, kívülre a 33%-os kénsavat. A katódtérbe a diafragmába dugott átfúrt gumidugóval látjuk el, melyben a furatok biztosítják az ólomelektrod rögzítését, és a CO<sub>2</sub> védőgáz be- és kivezetését. A katód felületét, és a tolóellenálláson megengedett maximális áramerősséget figyelembe véve max. 0,1 A/cm<sup>2</sup>-es áramsűrűséggel elektrolizálunk. A redukció előrehaladtát ismét KMnO<sub>4</sub>-os titrálással ellenőrizzük. 3:1-es fogyásnál kevés (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ot adunk az elektrolithoz, és még néhány percig folytatjuk az elektrolízist.

Az áram kikapcsolása után a berendezést inert atmoszférában hagyjuk lehűlni, majd a V(II) tartalmú oldatot az I./1. ábrán látható összeállítás segítségével vákuum exsikkátorba juttatjuk. A kivált kristályokat oxigénmentes atmoszférában szűrjük és szárítjuk, majd leforrasztott ampullában tároljuk.



I./1. ábra Az oxigén érzékeny V(II)-tartalmú oldat vákuum-exszikkátorba juttatása

## 6. A TERMÉK AZONOSÍTÁSA

Az ammónium-vanádium timsó színe a vanádium pontos oxidációs állapotától függően különböző zöld árnyalatú lehet. Op. = 49 °C (kristályvizében megolvad). 20 °C-on 100 cm<sup>3</sup> víz 28,45 g kristályt old.

## 7. KÉRDÉSEK

1. Írja fel a V(V) kén-dioxiddal történő redukciójának rendezett reakcióegyenletét!
2. Írja fel a permanganátos titrálás rendezett reakcióegyenletét!
3. Miért éppen ólomelektrodot alkalmazunk a gyakorlat során?
4. Soroljon fel néhány izomorf timsót! Mi a szerkezeti feltétele az izomorfriának?
5. Mik a *Tutton*-sók, és mi a jelentőségük?