

O solích kyseliny jodisté (VIII) Jodistany vápenaté a barnaté

M. DRÁTOVSKÝ, Z. TERNBACH

*Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university,
Praha*

Byly prostudovány trojné systémy: $\text{CaO—J}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ a $\text{BaO—J}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ při 30 °C. Bylo dokázáno, že kromě již známých jodistanů vápenatých a barnatých existují tři soli, o jejichž existenci v tuhém stavu není v literatuře zmínka: $\text{Ca}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{JO}_6)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ba}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tato práce navazuje na systematické studium solí kyseliny jodisté a látek s formálně šestimocným jodem [1—8]. Látka s formálně šestimocným jodem vzniká také při tepelném rozkladu jodistanu vápenatého $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [5] a podle předběžných výsledků i při tepelném rozkladu jodistanu barnatého $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Aby bylo možno zjistit, zda jsou tyto produkty chemickými individui nebo směsmi jodičnanu a jodistanu, je třeba uskutečnit průzkum odpovídajících fázových diagramů.

Experimentální část a výsledky

Použité chemikálie

Pro studium uvedených trojných izotermických soustav byly použity jako výchozí látky hydroxid barnatý $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, jodistan barnatý $\text{Ba}_3(\text{JO}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kysličník vápenatý, jodistan vápenatý $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a kyselina jodistá H_5JO_6 . Byl použit běžný hydroxid barnatý čistoty p. a. Kyselina jodistá byla připravována stejně jako v předchozích pracích [4].

Jodistan barnatý uvedeného složení je meziproduktem pro přípravu kyseliny jodisté [9] a získá se konverzí pevného dihydrojodistanu sodného ve vodné suspenzi mírně okyselené kyselinou dusičnou s roztokem dusičnanu barnatého.

Jodistan vápenatý byl připravován tak, že k roztoku jodistanu sodného $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ve zředěné kyselině dusičné byl přidán roztok dusičnanu vápenatého a tento výsledný roztok byl za stálého míchání postupně neutralizován hydroxidem sodným na metyloranž. Vyloučený jodistan vápenatý byl po promytí odsát, vysušen při 50 °C a analyzován.

Kysličník vápenatý byl získán vyžiháním čerstvě sráženého uhličitanu vápenatého v elektrické píce. Úplnost vyžihání byla kontrolována váhovým úbytkem. Analýzy výchozích preparátů jsou uvedeny v tab. 1.

Analýzy

Vápník a baryum byly stanovovány vázkově. Ve vodě nerozpustný jodistan vápenatý byl převeden několikanásobným odkouřením s kyselinou chlorovodíkovou na chlorid vápenatý, ten pak rozpuštěn ve vodě, srážen jako oxalát a vážen jako síran. Jodistan

Tabulka 1

Analýzy výchozích látek (nalezená množství jsou průměrem nejméně dvou stanovení)

	% OA	% J	% Ca, Ba	% H ₂ O	
Ba ₃ (JO ₅) ₂ · 2H ₂ O	12,41	28,44	47,70	4,50	nalezeno
	12,99	29,46	47,81	4,18	vypočteno
Ca ₂ J ₂ O ₉ · 9H ₂ O	17,41	40,60	12,23	26,12	nalezeno
	17,49	39,67	12,53	25,30	vypočteno
H ₅ JO ₆	24,21	55,01	—	20,78	nalezeno
	24,56	55,67	—	19,76	vypočteno
CaO	—	—	71,19	—	nalezeno
	—	—	71,48	—	vypočteno

barnatý byl rozpuštěn ve zředěné kyselině dusičné a srážen i vážen jako síran. Jod i aktivní kyslík byly stanovovány jako v předchozích pracích [1—8]. Voda byla dopočítávána do 100 %.

Měření rozpustnosti v trojných soustavách

Z technických důvodů se rozpustnost stanovovala v každé trojně soustavě odděleně pro kyselou a alkalickou oblast; byla tedy sledována rozpustnost ve čtyřech soustavách:

kysličník vápenatý—jodistan vápenatý—voda = soustava *I*
 jodistan vápenatý—kyselina jodistá—voda = soustava *II*
 hydroxid barnatý—jodistan barnatý—voda = soustava *III*
 jodistan barnatý—kyselina jodistá—voda = soustava *IV*

Měření bylo prováděno při stálé teplotě $30,0 \pm 0,2$ °C za stálého míchání v odměrných baňkách (500 ml baňka s objemem roztoku 300 ml pro soustavy *I* a *III* a 100 ml baňka s objemem roztoku asi 45 ml pro soustavy *II* a *IV*). Vzorky byly připravovány tak, že vodné roztoky jedné komponenty, jejichž koncentrace stoupala od velmi zředěných až po nasycené, byly syceny druhou komponentou až do vyloučení tuhé fáze. Při tom byly vzorky soustav *I* a *III* chráněny před vlivem vzdušného kysličníku uhličitého tak, že byly připravovány v proudě čistého dusíku, a rovněž odebírání vzorků k analýzám bylo prováděno v dusíkové atmosféře. Ustavení rovnováhy bylo kontrolováno analýzou kapalně fáze. Rovnováhy mezi tuhou a kapalnou fází bylo dosaženo během několika dnů. Po dosažení rovnováhy byla rozpustnost zjišťována stanovením aktivního kyslíku a kovu v kapalně fázi. Složení kapalně fáze bylo graficky znázorněno v diagramu rozpustnosti. Vzhledem k tomu, že rozpustnosti zkoumaných sloučenin se navzájem značně liší, není výhodné zobrazovat diagram rozpustnosti ve tvaru rovnostranného nebo pravouhelného rovnoramenného trojúhelníka, nýbrž je výhodnější nanášet do pravouhelného souřadného systému páté odmocniny koncentrací komponent, protože průběh křivky rozpustnosti je potom mnohem názornější. Tento způsob zobrazování rozpustnosti v trojných soustavách byl popsán v jiné práci [10].

Rentgenometrie

Ke kvalitativní identifikaci sloučenin bylo použito Debye—Scherrerovy práškové metody. Rentgenogramy jednotlivých preparátů byly snímány na přístroji zn. Mikrometa s kobaltovou anodou. Vzorky preparátů byly nalepovány na skleněnou tyčinku; průměr komůrky byl 57,3 mm. Získané snímky byly proměřovány vizuálně na měřicím stolku a intenzity čar byly odhadovány a číslovány od 4 (maximální) do 1 (minimální).

Rozpustnost v trojné soustavě CaO—J₂O₇—H₂O

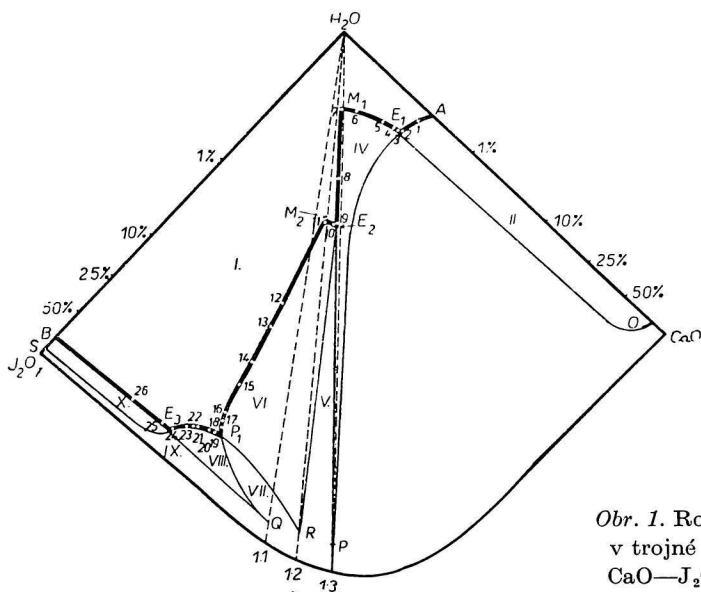
Nalezené hodnoty rozpustností při 30 °C jsou uvedeny v tab. 2. Průběh křivky roz-

Tabulka 2

Rozpustnost v trojné soustavě CaO—J₂O₇—H₂O při 30 °C

Bod č.	Složení fáze				Sloučenina v tuhé fázi
	kapalné		tuhé		
	% CaO	% J ₂ O ₇	% O _A	% Ca	
A	0,152	—	—	54,03	Ca(OH) ₂
1	0,108	0,00018	0,001	53,95	„
2	0,099	0,00024	0,100	53,01	Ca(OH) ₂
3	0,085	0,00030	15,99	17,35	Ca ₃ (JO ₆) ₂ · 9H ₂ O
4	0,078	0,00041	16,08	17,39	
5	0,031	0,001	16,06	17,25	
6	0,005	0,002	16,12	17,20	
7	0,002	0,005	16,10	17,32	
8	0,046	0,099	16,01	17,32	
9	0,193	0,400	16,07	17,28	Ca ₃ (JO ₆) ₂ · 9H ₂ O
10	0,193	0,405	17,48	12,48	Ca ₂ J ₂ O ₉ · 9H ₂ O
11	0,121	0,470	17,35	12,45	
12	0,340	4,80	17,52	12,48	
13	0,399	8,16	17,49	12,47	
14	0,531	15,00	neanalyzováno		
15	0,688	22,81	neanalyzováno		
16	0,991	36,39	17,54	12,45	
17	1,130	40,84	17,60	12,47	
18	1,188	43,74	17,90	12,41	Ca ₂ J ₂ O ₉ · 9H ₂ O
19	1,207	46,05	20,74	7,47	Ca(JO ₄) ₂ · 6H ₂ O
20	0,991	47,02	neanalyzováno		
21	0,701	50,01	20,68	7,45	
22	0,638	51,39	20,63	7,42	
23	0,542	53,82	20,70	7,49	
24	0,389	67,21	20,98	7,49	Ca(JO ₄) ₂ · 6H ₂ O
25	0,311	68,82	23,82	0,05	H ₅ JO ₆
26	0,059	71,67	23,96	0,02	„
B	—	75,02	24,55	—	H ₅ JO ₆
<i>Vypočteno pro:</i>					
	Ca(OH) ₂		—	54,12	
	Ca ₃ (JO ₆) ₂ · 9H ₂ O		16,08	17,28	
	Ca ₂ J ₂ O ₉ · 9H ₂ O		17,49	12,53	
	Ca(JO ₄) ₂ · 6H ₂ O		21,13	7,56	
	H ₅ JO ₆		24,56	—	

pustnosti je znázorněn na obr. 1. Z průběhu křivky rozpustnosti a z analýz tuhé fáze je patrné, že ve studované soustavě existují 3 soli: $\text{Ca}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (sůl 1), $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (sůl 2), $\text{Ca}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sůl 3). Křivka rozpustnosti se skládá ze 7 větví: AE_1 , E_1M_1 , M_1E_2 , E_2M_2 , M_2P_1 , P_1E_3 , E_3B . Větev AE_1 odpovídá rozpustnosti hydroxidu vápenatého v různě koncentrovaných roztocích soli 1, větev E_1M_1 rozpustnosti soli 1 v různě koncentrovaných roztocích hydroxidu vápenatého, větev E_2M_1 odpovídá rozpustnosti soli 1 v různě koncentrovaných roztocích soli 2, větev E_2M_2 odpovídá rozpustnosti soli 2 v roztocích soli 1, větev M_2P_1 rozpustnosti soli 2 v roztocích soli 3, větev P_1E_3 rozpustnosti soli 3 v roztocích kyseliny jodisté a větev E_3B odpovídá rozpustnosti kyseliny jodisté v roztocích soli 3.



Obr. 1. Rozpustnost v trojné soustavě $\text{CaO}-\text{J}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ při 30 °C.

Bod A zobrazuje rozpustnost hydroxidu vápenatého, bod B rozpustnost kyseliny jodisté, body E_1 , E_2 , E_3 jsou eutonické body, bod P_1 je bod peritonický. Body M_1 a M_2 označují maxima na křivce rozpustnosti (tj. minimální rozpustnost soli 1 a 2). Přímkami spojující tato maxima s počátkem souřadného systému zobrazují stechiometrický poměr $\text{J}_2\text{O}_7 : \text{CaO} = 1 : 3$, resp. $1 : 2$. Bod O zobrazuje složení $\text{Ca}(\text{OH})_2$, bod P složení $\text{Ca}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, bod R složení $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, bod Q složení $\text{Ca}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a bod S složení H_5JO_6 .

Rozpustnost v trojné soustavě $\text{BaO}-\text{J}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$

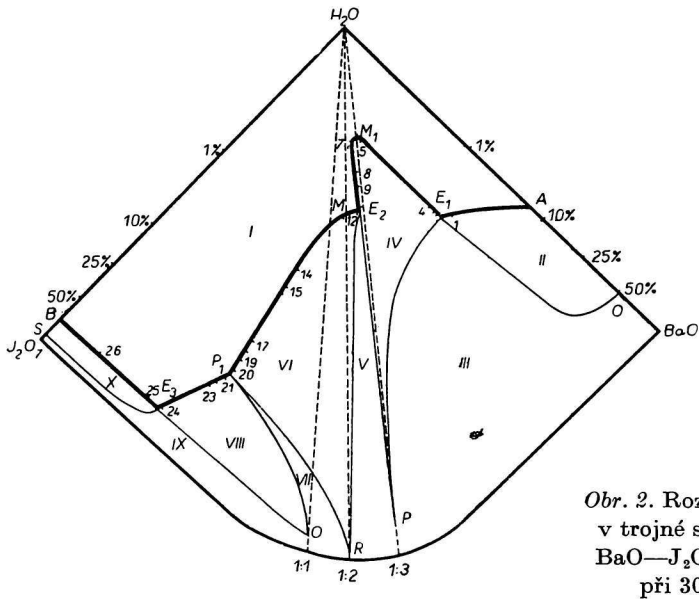
Nalezené hodnoty rozpustností při 30 °C jsou uvedeny v tab. 3. Průběh křivky rozpustnosti je znázorněn na obr. 2. Z průběhu křivky rozpustnosti a z analýz tuhé fáze je patrné, že ve studované soustavě existují 3 soli: $\text{Ba}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sůl 1), $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sůl 2) a $\text{Ba}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sůl 3). Křivka rozpustnosti se skládá ze sedmi větví: AE_1 , E_1M_1 , M_1E_2 , E_2M_2 , M_2P_1 , P_1E_3 , E_3B . Větev AE_1 odpovídá rozpustnosti hydroxidu

Tabulka 3

Rozpustnost v trojné soustavě BaO—J₂O₇—H₂O při 30 °C

Bod	Složení fáze				Sloučenina v tuhé fázi
	kapalné		tuhé		
	% BaO	% J ₂ O ₇	% Ba	% O _A	
A	7,246	—	48,59	—	Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O
1	2,437	0,005	47,09	0,100	Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O
2	1,814	0,009	47,30	12,80	Ba ₃ (JO ₅) ₂ · 2H ₂ O
3	1,614	0,009	47,20	12,75	
4	1,426	0,009	neanalyzováno		
5	0,038	0,011	neanalyzováno		
6	0,027	0,012	47,21	12,80	
7	0,027	0,014	46,90	12,90	
8	0,100	0,063	47,78	12,93	
9	0,157	0,085	47,56	12,76	
10	0,308	0,146	47,42	12,80	Ba ₃ (JO ₅) ₂ · 2H ₂ O
11	0,308	0,163	35,20	14,15	Ba ₂ J ₂ O ₉ · 6H ₂ O
12	0,224	0,224	35,10	14,20	
13	0,225	0,321	35,15	14,35	
14	0,263	2,32	neanalyzováno		
15	0,302	3,85	neanalyzováno		
16	0,297	4,46	neanalyzováno		
17	0,470	13,88	neanalyzováno		
18	0,502	15,80	neanalyzováno		
19	0,555	18,35	34,99	14,10	
20	0,656	22,58	34,22	14,22	Ba ₂ J ₂ O ₉ · 6H ₂ O
21	0,595	25,99	23,80	17,92	Ba(JO ₄) ₂ · 6H ₂ O
22	0,535	30,56	23,90	17,98	
23	0,501	33,29	24,07	17,64	
24	0,256	66,36	23,90	17,98	Ba(JO ₄) ₂ · 6H ₂ O
25	0,135	68,25	0,40	24,20	H ₅ JO ₆
26	0,002	70,18	—	24,50	
B	—	74,93	—	24,53	H ₅ JO ₆
Vypočteno pro:					
	Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O		43,56	—	
	Ba ₃ (JO ₅) ₂ · 2H ₂ O		47,81	12,99	
	Ba ₂ J ₂ O ₉ · 6H ₂ O		35,19	14,34	
	Ba(JO ₄) ₂ · 6H ₂ O		21,90	18,51	
	H ₅ JO ₆		—	24,56	

barnatého v různě koncentrovaných roztocích soli 1, větev E_1M_1 rozpustnosti soli 1 v roztocích hydroxidu barnatého, větev M_1E_2 rozpustnosti soli 1 v roztocích soli 2, větev E_2M_2 odpovídá rozpustnosti soli 2 v roztocích soli 1, větev M_2P_1 rozpustnosti soli 2 v roztocích soli 3, větev P_1E_3 rozpustnosti soli 3 v roztocích kyseliny jodisté a větev E_3B rozpustnosti kyseliny jodisté v roztocích soli 3. Bod A zobrazuje rozpustnost hydroxidu barnatého, bod B rozpustnost kyseliny jodisté, body E_1 , E_2 , E_3 jsou body eutonické, bod P_1 je bod peritonický. Body M_1 a M_2 označují maxima na křivce rozpustnosti (tj. minimální rozpustnost soli 1 a 2). Přímkou spojující tato maxima s počátkem souřadného systému zobrazují stechiometrický poměr J₂O₇ : BaO = 1 : 3, resp. 1 : 2. Bod O



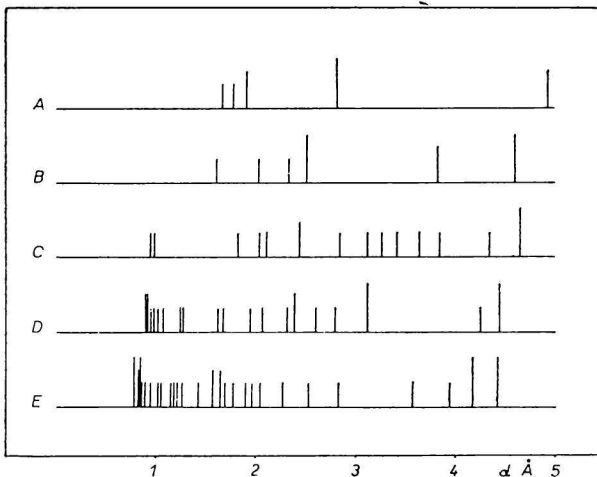
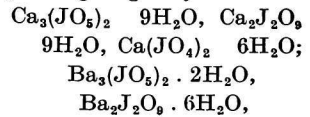
Obr. 2. Rozpustnost
v trojné soustavě
BaO—J₂O₇—H₂O
při 30 °C.

zobrazuje složení Ba(OH)₂ · 8H₂O, bod P složení Ba₃(JO₅)₂ · 2H₂O, bod R složení Ba₂J₂O₉ · 6H₂O, bod Q složení Ba(JO₄)₂ · 6H₂O a bod S složení H₅JO₆.

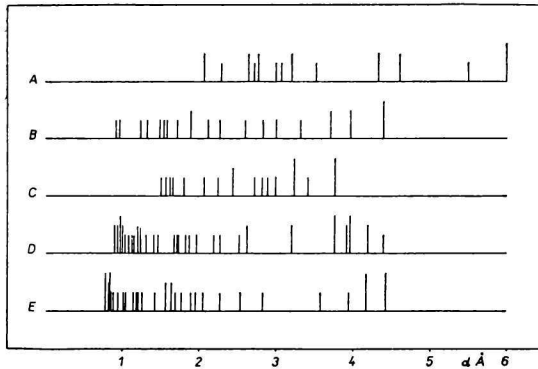
Krystalizační oblasti nejsou v diagramech omezeny přímkami, neboť koncentrace nejsou nanášeny na osách v lineárním, nýbrž odmocninovém měřítku; v takovém případě přecházejí v křivky všechny přímky, kromě přímek rovnoběžných se souřadnými osami a přímek procházejících počátkem.

Rentgenometrie

Debye—Scherrerovou práškovou metodou byly pořízeny rentgenogramy sloučenin:



Obr. 3. Čárový diagram
rentgenogramů.
A. Ca(OH)₂; B. Ca₃(JO₅)₂ ·
· 9H₂O; C. Ca₂J₂O₉ · 9H₂O;
D. Ca(JO₄)₂ · 6H₂O;
E. H₅JO₆.
Na diagramu nejsou uváděny
čáry o nejslabších
intenzitách.



Obr. 4. Čárový diagram rentgenogramů.

A. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; B. $\text{Ba}_3(\text{JO}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; C. $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; D. $\text{Ba}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
E. H_5JO_6 .

Na diagramu nejsou uváděny čáry o nejslabších intenzitách.

$\text{Ba}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; pro snímání bylo použito tuhých fází ze vzorků 7, 11 a 22 soustavy $\text{CaO}-\text{J}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ a tuhých fází ze vzorků 7, 13 a 23 soustavy $\text{BaO}-\text{J}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$. Kromě toho byly vyhledány hodnoty mezivířkových vzdáleností d pro kyselinu jodistou [11], hydroxid vápenatý [12] (str. 481) a hydroxid barnatý [12] (str. 450) a tyto hodnoty porovnány s hodnotami d příslušných solí (obr. 3 a 4).

Diskuse

Z údajů v literatuře vyplývá, že dosud byly v tuhém stavu připraveny reakcemi ve vodném prostředí různě hydratované jodistany vápenaté typu $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a různě hydratované jodistany barnaté typu $\text{Ba}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [13—17].

Námi provedený systematický výzkum jodistanů barnatých metodou rozpustnosti při konstantní teplotě 30°C a metodou rentgenometrickou prokázal, že kromě jodistanu o atomovém poměru $\text{Ba} : \text{J} = 3 : 2$ a $1 : 1$ je možno ve vodném prostředí připravit ještě jodistan o atomovém poměru $\text{Ba} : \text{J} = 1 : 2$, jenž při teplotě 30°C má složení $\text{Ba}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Průběh křivky rozpustnosti (obr. 2) ukazuje, že jde o sloučeninu inkongruentně rozpustnou, což současně snad vysvětluje, proč dosud nebyla připravena v tuhém stavu. Z roztoků, které mají složení odpovídající atomovému poměru $\text{Ba} : \text{J} = 1 : 2$, se při zahušťování vylučuje sůl o poměru $\text{Ba} : \text{J} = 1 : 1$; pro přípravu soli o poměru $\text{Ba} : \text{J} = 1 : 2$ je třeba zahušťovat roztok značně kyselejší.

Obdobný výzkum jodistanů vápenatých prokázal, že kromě jodistanů o atomovém poměru $\text{Ca} : \text{J} = 1 : 1$, je možné připravit ještě jodistany o pomě-

ru $\text{Ca} : \text{J} = 1 : 2$ a $3 : 2$, které mají při teplotě 30°C složení $\text{Ca}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ca}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, jodistan $\text{Ca}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je stejně jako analogická sůl barnatá ve vodě inkongruentně rozpustný.

Vzhledem k tomu, že nebyla dosud zjišťována struktura studovaných jodistanů a způsob vazby vody v nich, formulujeme všechny tyto látky sumárním vzorcem, tj. s veškerou vodou vázanou hydraticky.

СОЛИ ИОДНОЙ КИСЛОТЫ (VIII) ПЕРИОДАТЫ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ

M. Drátovský, Z. Ternbach

Кафедра неорганической химии Естественного факультета, Карлов университет,
Прага

Чтобы получить представление о периодатах кальция и бария, определялась растворимость тройных систем $\text{CaO}-\text{J}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaO}-\text{J}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ при 30°C . Изотермические тройные диаграммы этих систем были получены так, что на оси прямоугольной системы координат наносились корни пятой степени концентраций J_2O_7 и BaO (или CaO). Кроме уже описанных в литературе периодатов, были найдены еще три, до сих пор неизвестные: $\text{Ca}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Периодаты типа $\text{Me}^{\text{II}}(\text{JO}_4)_2 \cdot a\text{q}$ не были до сих пор обнаружены, вероятно, потому, что эти соединения инконгруентно растворимы и из водных растворов выделяются только при значительном избытке иодной кислоты в растворе. Если в растворе присутствуют оба компонента в молярном отношении $\text{MeO} : \text{J}_2\text{O}_7 = 1 : 1$, то при испарении из раствора выделяются периодаты типа $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{J}_2\text{O}_9 \cdot a\text{q}$, а не вещества типа $\text{Me}^{\text{II}}(\text{JO}_4)_2 \cdot a\text{q}$. Химическая природа полученных соединений была также подтверждена рентгенографически.

Preložila T. Dillingrová

ÜBER DIE SALZE DER ÜBERJODSÄURE (VIII) CALCIUM- UND BARIUMPÉRJODATE

M. Drátovský, Z. Ternbach

Lehrstuhl für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der
Karlsuniversität, Praha

Es wurde die gegenseitige Löslichkeit einzelner Komponenten in ternären Systemen $\text{CaO}-\text{J}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaO}-\text{J}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ bei 30°C bestimmt. Die isothermischen Zustandsdiagramme dieser Dreistoffsysteme wurden derart dargestellt, dass in rechtwinkligem Koordinatensystem die fünfte Wurzel der Konzentrationswerte von J_2O_7 und BaO (bzw. CaO) aufgetragen wurde. Ausser den in der Literatur schon beschriebenen Perjodaten konnten drei bisher unbekannte Verbindungen festgestellt werden: $\text{Ca}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Perjodate vom Typus $\text{Me}^{\text{II}}(\text{JO}_4)_2 \cdot a\text{q}$ konnten bisher wahrscheinlich deshalb nicht nachgewiesen werden, da es sich um inkongruent lösliche Verbindungen handelt, die nur im Falle eines grossen Überschusses an Überjodsäure aus wässrigen Lösungen abgeschieden werden. Enthält die Lösung beide

Komponenten im Molverhältnis $\text{MeO} : \text{J}_2\text{O}_7 = 1 : 1$, so scheiden sich beim Konzentrieren der Lösung Perjodate des Typus $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{J}_2\text{O}_6 \cdot a\text{q}$ und nicht Verbindungen des Typus $\text{Me}^{\text{II}}(\text{JO}_4)_2 \cdot a\text{q}$ ab. Die chemische Individualität der neu beobachteten Verbindungen wurde röntgenographisch bestätigt.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Drátovský M., *Collection Czech. Chem. Commun.* **24**, 2340 (1959).
2. Drátovský M., Turnwald J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **25**, 2503 (1960).
3. Drátovský M., *Collection Czech. Chem. Commun.* **26**, 636 (1961).
4. Drátovský M., Prejzková J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 1280 (1963).
5. Drátovský M., *Ž. neorg. chim.* **8**, 1792 (1963).
6. Drátovský M., *Ž. neorg. chim.* **8**, 2434 (1963).
7. Drátovský M., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tisku).
8. Drátovský M., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tisku).
9. Brauer G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 254. F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.
10. Drátovský M., Ternbach Z., *Chem. zvesti* **18**, 289 (1964).
11. Prejzková J., *Diplomová práce*. Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty KU, Praha 1961.
12. Mirkin A. I., *Spravočnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov*, 450, 481. Fizmatgiz, Moskva 1961.
13. Rammelsberg C., *Chem. Ber.* **1**, 70 (1868).
14. Rammelsberg C., *J. prakt. Chem.* **104**, 434 (1868).
15. Blomstrand C. W., *Chem. Ber.* **3** (1870).
16. Partington J. R., Bahl R. K., *J. Chem. Soc.* **2**, 1771 (1934).
17. Bahl R. K., Lal N., *J. Ind. Chem. Soc.* **17**, 395 (1940).

Do redakcie došlo 26. 11. 1963

Adresa autorov:

RNDr. Milan Drátovský, C. Sc., Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty KU, Praha, Albertov 2030.

Prom. chemik Zdenko Ternbach, Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí n. Labem.