

Studium des Einflusses von Temperatur, Vanadiumkonzentration und Säuerungsgrad der Lösung auf die Zusammensetzung der festen Produkte

IV. Bildung von Kalzium-vanadaten(V) aus dem System Natrium-metavanadat(V)—Kalzium-nitrat—Salpetersäure—Wasser

Č. GÖCZEOVÁ

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Komenský-Universität, 816 31 Bratislava*

Eingegangen am 27. Februar 1980

Zur Publikation angenommen am 28. Mai 1980

Hauptprodukt des Reaktionssystems $\text{NaVO}_3\text{—Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ bei Temperaturen von 20—60°C bildet $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 16\text{—}17$). In reinem Zustand kann es nur bei 20 und 40°C dargestellt werden. Bei niedrigerem Säuerungsgrad wird dieses Vanadat(V) durch $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bei höheren Säuerungswerten durch ein braunes Produkt verunreinigt. Hauptbestandteil der braunen Produkte ist $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bzw. $\text{NaHV}_6\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ein neues Doppelvanadat(V) der Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{CaV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ wurde dargestellt.

The main product of the reaction system $\text{NaVO}_3\text{—Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ at temperatures 20—60°C was $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 16\text{—}17$). In pure state it can be prepared at 20 and 40°C only. For lower acidification degrees it was contaminated by $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, for higher values of acidification by a brown substance. The main component of the brown products was $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and $\text{NaHV}_6\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, respectively. A new double vanadate(V) of the composition $\text{Na}_4\text{CaV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ was prepared.

Главным продуктом системы $\text{NaVO}_3\text{—Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при температурах 20—60°C является $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 16\text{—}17$). В чистом виде его можно приготовить только при 20 и 40°C. При более низкой кислотности в качестве примеси выделяется $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а при более высокой — коричневый продукт. Основным компонентом последнего является $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NaHV}_6\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Был синтезирован новый двойной ванадат состава $\text{Na}_4\text{CaV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$.

Auf Grund der gegenwärtigen Erkenntnisse kann konstatiert werden, daß die Zusammensetzung wäßriger Lösungen von Vanadaten(V) von der Gesamtkonzentration des Vanadiums, vom pH-Wert und von der Temperatur der Lösung abhängt. Es handelt sich hierbei um sehr komplizierte Systeme, bei denen sich in jedem pH-Bereich einige Vanadat(V)-Ionen in gegenseitigem Gleichgewicht befinden. Die Existenzbereiche der einzelnen vorherrschenden Arten von Vanadat(V)-Ionen in Abhängigkeit vom pH und der Konzentration des Vanadiums in Lösungen bei 25°C sind in Diagrammen aufgearbeitet [1, 2]. Bei der Darstellung fester Vanadate(V) aus Lösungen kommen zu den angeführten Faktoren noch weitere hinzu. Die Zusammensetzung des heterogenen Systems und des Gleichgewichtes darin werden hauptsächlich von der Löslichkeit der einzelnen festen Vanadate(V) des gegebenen Metalls beeinflußt. Die Zusammensetzung der Festkörper hängt auch von der Dauer ihrer Berührung mit der Mutterlauge ab.

Bekannt sind Arbeiten, die sich mit dem Studium des Einflusses der Vanadiumkonzentration, sowie des Säuerungsgrades auf die Zusammensetzung fester Kalzium-vanadate(V), die sich aus wäßrigen Lösungen bilden, befassen. Auf diese Art wurden folgende Systeme untersucht: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—KVO}_3\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ [3, 4], $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NaVO}_3\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ [5]. Für die Bildung von $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ werden in [5] die nachstehenden Bedingungen angegeben: $c_v = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{Ca} : \text{V} = 3 : 10$, $Z = 0,0\text{—}0,5$. Zum Ausfällen wurde Äthylalkohol verwendet. Die Bildungsbereiche der einzelnen Kalzium-polyvanadate(V) in Abhängigkeit vom pH und von der Vanadium- und Kalziumkonzentration in der Lösung wurden von Ivakin und Mitarbeitern [6] graphisch dargestellt.

Alle angeführten Systeme wurden bei der Temperatur von 22°C untersucht. Arbeiten die außer der Vanadiumkonzentration, dem Säuerungsgrad der Lösung auch den Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung der aus der Lösung sich bildenden festen Kalzium-vanadate(V) in Betracht gezogen hätten, werden in der Literatur nicht genannt. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Lösung dieses Problemgebietes liefern.

Experimenteller Teil

Natrium-metavanadat(V) wurde nach [7] dargestellt und durch Rekristallisierung aus der wäßrigen Lösung gereinigt. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $\text{NaVO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die übrigen Chemikalien waren tschechoslowakische Erzeugnisse von p. a. Reinheit. Für die Bereitung der Lösungen wurde überkochtes, redestilliertes Wasser verwendet.

Vanadat(V) und Vanadat(IV) wurden volumetrisch mittels 0,2 M- FeSO_4 -Lösung [8], bzw. 0,01 M- KMnO_4 -Lösung [8] bestimmt, während Ca komplexometrisch ermittelt wurde, mit Eriochromschwarz T als Indikator [9, 10]. Zur Bestimmung von Natrium wurde Flammenphotometrie [11] angewandt und ein Flammenphotometer Modell III (Zeiss, Jena) bei 591 nm Wellenlänge benützt. Für Kalibrierungszwecke wurde die entsprechende Menge

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zu den Standardlösungen hinzugefügt. Die Röntgen-Pulveraufnahmen wurden mit einem Diffraktographen Philips samt Goniometer PW 1058, bei CuK_α -Strahlung angefertigt. Für die Messung der UR-Spektren wurde ein UR-20 Apparat (Zeiss, Jena) und ein Spectromaster (Grubb Parsons, England) verwendet. Die Proben wurden in Nujol-Suspension bereitet. Die pH-Werte wurden mit einem pH-Meter PHM 22 (Radiometer, Kopenhagen) gemessen. Eine Glaselektrode G 202 C diente als Indikations- und während als Referenzelektrode eine gesättigte Kalomelektrode verwendet wurde.

Die Ausgangslösungen des Natrium-metavanadats(V) hatten eine Konzentration von 0,3 und 0,4 (bzw. 0,2) mol dm^{-3} . Der Säuregrad Z bewegte sich in der Spanne von 0,3—0,6. ($Z =$ das Verhältnis der Stoffmengen von $n_{\text{HNO}_3} : n_{\text{NaVO}_3}$.) Mit niedrigeren Konzentrationen konnten höhere Z -Werte erhalten werden. Aus höher konzentrierten NaVO_3 -Lösungen entstehen bei höheren Z -Werten feste Natrium-hexa- bzw. Hydrogenhexavanadate(V). Die Reaktionen verliefen bei den Temperaturen von 20, 40 und 60°C.

In Vanadat(V)-Lösungen stellt sich das Gleichgewicht nur sehr langsam ein. Deshalb wurde als Gleichgewichtskriterium die Stabilisierung von pH-Werten der Lösung gewählt. Sobald in den angesäuerten NaVO_3 -Lösungen das pH (pH_1) sich stabilisierte, wurde eine solche Menge $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung hinzugefügt, damit das Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Ca}} : n_{\text{V}} = 3 : 10$ im Reaktionssystem erreicht wird. Danach wurde das pH (pH_2) im System wieder zum Stabilisieren stehen gelassen; die Stabilisierung von pH_2 dauerte 6 Tage bei 20°C, bei 40 und 60°C waren es 24 Stunden. Nachdem sich unter den gegebenen Bedingungen keine Festkörper bildeten, wurde die Reaktionslösung isothermisch zur Kristallisierung eingedickt. Zur Eindickung der Lösungen wurde bei 20°C ein Vakuumverdampfer, bei 40 und 60°C Wasserbad verwendet. Nach Ausscheidung der festen Phase waren die Volumen der Mutterlauge sehr klein, so daß es nicht möglich war, ihr pH zu messen. Die Produkte wurden separiert, mit Kaltwasser gewaschen und bei Labortemperatur getrocknet. In einigen Fällen wurden aus dem Filtrat noch weitere Fraktionen gewonnen (Tabelle 1, $c_{\text{V}} = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$).

Die erhaltenen Festkörper wurden mittels chemischer Analyse, UR-Spektroskopie und Röntgen-Phasenanalyse unter Benützung veröffentlichter Daten [12—17] identifiziert. Im Fall der Doppeldécavanadate(V) wurden die Angaben in unserem Labor gewonnen.

Ergebnisse und Diskussion

Das Hauptprodukt der Synthese ($c_{\text{V}} = 0,3—0,4 \text{ mol dm}^{-3}$) bei 20°C und $Z = 0,3—0,5$ war $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 16—17$) (Tabelle 1). Rein dargestellt wurde es bei $Z = 0,4$ und 0,45. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Dieser Bereich der Bildung von reinem Trikalzium-décavanadat(V) ist enger als in der Literatur angegeben wird [5].

Trikalzium-décavanadat(V) das sich bei niedrigeren Z -Werten bildet (0,3—0,35), ist durch $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bei höheren Z -Werten (0,5) durch ein rotbraunes bis dunkelbraunes Produkt verunreinigt.

Aus NaVO_3 -Lösung der Konzentration von 0,4 mol dm^{-3} , bei $Z = 0,4$ und 0,45 als Ausgangssubstanz, entstand Trikalzium-décavanadat(V). Nach dessen Abtren-

Tabelle 1

Die Synthesenergebnisse für das System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NaVO}_3\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ bei 20°C

$c_v = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$				$c_v = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$				$c_v = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$			
Z	pH ₁	pH ₂	Produkt	Z	pH ₁	pH ₂	Produkt	Z	pH ₁	pH ₂	Produkt
0,3	6,59	6,39	A + B	0,3	6,48	6,16	A + B	0,55	4,38	4,02	C
0,35	6,49	6,25	A + B	0,4	6,25	5,90	A	0,65	2,72	2,68	C
0,4	6,32	5,86	A				D + A				
0,45	6,11	6,08	A				D + A				
0,5	5,56	5,09	A + C	0,45	6,05	5,65	A				
0,55	4,18	3,90	C				D + A				
0,6	3,26	3,04	C				D + A				
				0,5	5,47	4,93	A + C				

pH₁ — pH der NaVO₃-Lösung nach Einstellung des Gleichgewichtes.pH₂ — pH der Lösung vor deren Eindickung.A — $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 16\text{—}17$).B — $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

C — braunes Produkt.

D — Doppeldecavanadat(V).

nung und weiterem Eindicken der Lösung zur Kristallisierung bildete sich als Hauptprodukt $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, verunreinigt durch Spuren von Trikalzium-decavanadat(V), das nur mittels Röntgen-Phasenanalyse identifiziert werden konnte. Durch die Röntgen-Phasenanalyse wurde die Anwesenheit von Kristallhydraten des Natrium-decavanadats(V) und von $\text{Na}_4\text{CaV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ausgeschlossen. Soweit uns bekannt ist, wurde Doppel-dinatrium-dikalzium-decavanadat(V) bis nun nicht dargestellt.

Aus stark saueren Lösungen bei niedrigeren Vanadiumkonzentrationen ($c_v = 0,3$ – $0,2$, $Z = 0,55$, $0,6$, $0,65$) werden rotbraune bis dunkelbraune Substanzen gebildet.

Das Hauptprodukt der Synthese bei 40°C war ebenfalls $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 16$ – 17) (Tabelle 2). Rein wurde es bei beiden Vanadiumkonzentrationen bei $Z = 0,4$ gewonnen, bei höheren Vanadiumkonzentrationen auch bei $Z = 0,45$. Bei $Z < 0,4$ erschien das Trikalzium-decavanadat(V) vermischt mit Kalzium-metavanadat(V) und bei $Z \geq 0,45$ war eine rotbraune Substanz beigemischt. Bei dieser Temperatur bildeten sich keine Doppeldecavanadate(V) mehr. Wahrscheinlich steigt ihre Löslichkeit stark mit der Temperatur. Bei $Z = 0,55$ wurde bei beiden Vanadiumkonzentrationen ein braunes Produkt erhalten.

Tabelle 2

Die Synthesenergebnisse für das System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — NaVO_3 — HNO_3 — H_2O bei 40°C

$c_v = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$				$c_v = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$			
Z	pH ₁	pH ₂	Produkt	Z	pH ₁	pH ₂	Produkt
0,3	5,99	5,73	A + B	0,3	5,99	5,68	A + B
0,4	5,79	5,49	A	0,35	5,90	5,57	A + B
0,45	5,59	5,24	A + C	0,4	5,75	5,45	A
0,5	4,90	4,47	A + C	0,45	5,60	5,27	A
0,55	4,01	3,64	C	0,5	4,93	4,48	C + A
				0,55	3,91	3,53	C

Bei 60°C (Tabelle 3) ist der Hauptbestandteil der sich bildenden Gemische ebenfalls Trikalzium-decavanadat(V). Diese Tatsache ist überraschend, da unter ähnlichen Bedingungen bei 60°C bis nun keine Bildung von Decavanadaten(V) beobachtet wurde. Rein wurde es allerdings bei dieser Temperatur nicht gewonnen. Bei niedrigeren Z -Werten ($0,3$ – $0,35$) war es durch eine Beimengung von Kalzium-metavanadat(V) verunreinigt und bei $Z \geq 0,35$ war bereits die braunrote Substanz vorhanden. Diese Substanz entstand als Hauptsyntheseprodukt bei 60°C nur bei $c_v = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, $Z = 0,55$.

Tabelle 3

Die Synthesenergebnisse für das System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NaVO}_3\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ bei 60°C

$c_v = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$				$c_v = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$			
Z	pH ₁	pH ₂	Produkt	Z	pH ₁	pH ₂	Produkt
0,3	5,50	5,22	A + B	0,55	4,12	3,69	C
0,35	5,45	5,30	A + B + C				
0,4	5,34	5,05	A + C				
0,45	5,21	4,88	A + C				
0,5	4,82	4,43	C + A				

Um das im gegebenen System bei 20°C sich bildende Doppeldecavanadat(V) zu identifizieren, wurde eine Serie von Synthesen gestartet. Das Verhältnis der Stoffmengen von $n_{\text{Na}} : n_{\text{Ca}}$ wurde variiert. Bei NaVO_3 -Konzentration von $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ und dem Stoffmengenverhältnis von $n_{\text{Na}} : n_{\text{Ca}} : n_{\text{V}} = 1,5 : 0,15 : 1$ wurde eine neue Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung auf Grund ausgeführter Analysen der Formel $\text{Na}_4\text{CaV}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 18\text{—}19$) entsprach.

Für $\text{Na}_4\text{CaV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ berechnet: 35,58% V, 2,80% Ca, 6,42% Na, 23,91% H_2O ; gefunden: 35,33% V, 2,98% Ca, 6,34% Na, 23,90% H_2O .

Tabelle 4

Interplanare Entfernungen in $\text{Na}_4\text{CaV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$

d/nm	I_{rel}	d/nm	I_{rel}	d/nm	I_{rel}
0,971	ssst	0,330	s	0,219	s
0,902	ss	0,325	ss	0,214	s
0,829	st	0,304	ss	0,211	ss
0,792	m	0,300	s	0,201	s
0,756	ss	0,295	ss	0,200	ss
0,541	ss	0,277	st	0,197	s
0,495	m	0,272	ss	0,194	ss
0,450	ss	0,266	s	0,182	ss
0,418	ss	0,258	ss	0,178	ss
0,413	ss	0,252	ss	0,175	ss
0,397	ss	0,245	ss	0,171	ss
0,374	ss	0,239	ss	0,169	ss
0,366	ss	0,232	ss	0,166	ss
0,350	ss	0,230	ss	0,164	ss
0,342	ss	0,224	ss	0,159	ss

ssst — sehr sehr stark; st — stark; m — mittel; s — schwach; ss — sehr schwach.

Die interplanaren Entfernungen sind in Tabelle 4 enthalten. Im UR-Spektrum dieser Verbindung wurden Valenzvibrationen $\nu(\text{V—O})$ bei 734, 812, 840, 943, 954 und 990 cm^{-1} beobachtet. Die Valenzvibrationen $\nu(\text{OH})$ wurden als breite Bande im Bereich von $3000\text{—}3600\text{ cm}^{-1}$ mit dem Maximum bei 3230 cm^{-1} gefunden. Die Deformationsvibration $\delta(\text{H—O—H})$ kommt bei 1620 cm^{-1} vor.

Wie aus obigem folgt, bilden sich aus dem untersuchten System bei höheren Säuerungsgraden, bei jeder Temperatur rotbraune bis dunkelbraune Vanadate(V). Sie enthalten außer Vanadium(V) Kalzium und Natrium und eine kleine Menge (maximal 1%) Vanadium(IV). Der Großteil dieser Produkte bildete sich erst nach Eindickung der Systeme auf kleine Volumen. Der Natriumgehalt in den erhaltenen Substanzen betrug 3—5,5%, Kalzium ungefähr 3%, Vanadium(V) 40,0—45,5%. Die veränderliche Zusammensetzung weist auf ein Verbindungsgemisch.

Das Produkt der Zusammensetzung von 45,57% V^{V} , 5,5% Na und 3,12% Ca (20°C , $Z=0,55$, $c_v=0,3$ zweite Fraktion) wies ein UR-Spektrum auf, das mit dem von $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [17] identisch war. In seinen Röntgen-Diffraktogrammen sind alle interplanaren Entfernungen vom Dinatrium-hexavanadat(V) vorhanden [17]. Der Hauptbestandteil dieses Produktes ist $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, während die zweite Komponente als $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ identifiziert wurde.

Auf Grund der UR-Spektren und der Röntgen-Diffraktogramme kann auch von den übrigen braunen Substanzen konstatiert werden, daß ihr Grundbestandteil $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist.

Nur in einem Fall ($c_v=0,3\text{ mol dm}^{-3}$, 20°C , $Z=0,55$) bildete sich das dunkelbraune Produkt aus der Ausgangslösung, ohne deren Eindickung. Seine Zusammensetzung war: 44,95% V^{V} , 3,23% Ca, 1,38% Na. Aus den UR-Spektren und den Röntgen-Diffraktogrammen kann $\text{NaHV}_6\text{O}_{16}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ eindeutig nachgewiesen werden [17]. Als zweite Komponente kann berechtigterweise eine Substanz der Zusammensetzung von $\text{Ca}_{(1-0,5x)}\text{H}_x\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ angenommen werden [16]. Die Röntgen-Phasenanalyse schließt das Vorhandensein von Natrium- bzw. Kalzium-hexa- und Decavanadaten(V) aus. Dieses dunkelbraune Produkt ist ein Gemisch von Hydrogenhexavanadaten(V).

Abschließend kann zusammengefaßt werden, daß als Hauptprodukt aus dem untersuchten System im ganzen Temperaturbereich von $20\text{—}60^{\circ}\text{C}$ $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ gebildet wird. Rein kann es allerdings nur bei 20 und 40°C dargestellt werden. Bei niedrigerem Säuerungsgrad ist es durch $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ verunreinigt, während bei höheren Säuerungswerten die Verunreinigung durch ein braunes Produkt geschieht. Die braunen Produkte sind Gemische von $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Nur in einem Fall bildete sich eine braune Substanz, die sich als Gemisch von Hydrogenhexavanadaten(V) erwies. $\text{CaV}_6\text{O}_{16}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurde aus dem gegebenen System nicht gewonnen. Aus Lösungen mit großem Natriumüberschuß gegenüber dem Kalziumgehalt entstanden Doppeldecavanadate(V). Ein neues Doppeldecavanadat(V) in der Form von

$\text{Na}_4\text{CaV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ wurde dargestellt. Ein weiteres Doppeldecavanadat(V) ging ebenfalls aus dem Reaktionssystem hervor, nämlich $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, das jedoch nur als ein Gemischbestandteil nachgewiesen wurde.

Das Studium des angeführten Systems ergab, daß die Temperatur hauptsächlich die Reinheit der dargestellten Stoffe beeinflusste. Reine Kalzium-vanadate(V) werden nur bis zu einer Temperatur von 40°C gebildet. Bei 60°C entstehen nur Gemische.

Die Autorin dankt Doz. RNDr. L. Žůrková, CSc., für viele wertvolle Ratschläge bei der Lösung der gegebenen Problematik.

Literatur

1. Schiller, K. und Thilo, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 310, 261 (1961).
2. Pope, M. T. und Dale, B. W., *Quart. Rev., Chem. Soc.* 22, 527 (1968).
3. Nachodnova, A. P. und Kovgan, L. N., *Neorg. Mat.* 8, 724 (1972).
4. Kovgan, L. N., Nachodnova, A. P. und Ivanova, T. V., *Materialy I. Vsesojuz. sovešč. chim. technol. primenjenja sojedinenij vanadija*, S. 345, Perm 1974.
5. Antipova, Ž. A., Bezrukov, I. J. und Zolotavin, V. L., *Materialy I. Vsesojuz. sovešč. chim. technol. primenjenja sojedinenij vanadija*, S. 341, Perm 1974.
6. Ivakin, A. A., Čufarova, I. G. und Petunina, N. I., *Zh. Neorg. Khim.* 22, 1470 (1977).
7. Jahr, K. F. und Preuss, F., *Chem. Ber.* 99, 1602 (1966).
8. Tomiček, O., *Kvantitativní analyza. (Quantitative Analyse.)* Státní zdravotnické nakladatelství. (Staatlicher Verlag für Gesundheitswesen.) Prag 1958.
9. Přibíl, R., *Komplexony v chemické analyse. (Komplexone in der chemischen Analyse.)* Nakladatelství Československé akademie věd. (Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften.) Prag 1957.
10. Sajó, I., *Komplexometria. Müszaki könyvkiadó, Budapest* 1973.
11. Herrman, R., *Plameňová fotometria. (Flammenphotometrie.)* Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry. (Slowakischer Verlag der technischen Literatur.) Bratislava 1961.
12. Sivák, M. und Žůrková, L., *Chem. Zvesti* 27, 756 (1973).
13. Frederikson, L. D., *Anal. Chem.* 35, 818 (1963).
14. Vargová, Č., Žůrková, L. und Dillinger, M., *Acta Fac. Rerum Natur. Univ. Comenianae (Chimia)* 22, 11 (1975).
15. Göczeová, Č., unveröffentlichte Ergebnisse.
16. Tkáč, T. und Žůrková, L., *Chem. Zvesti* 33, 6 (1979).
17. Suchá, V. und Žůrková, L., *Chem. Zvesti* 34, 452 (1980).

Übersetzt von T. Guttmannová