

## 98. Schwerlösliche Kalium-Natrium-Dekavanadate

### Ein neues Fällungsmittel für Natrium

von G. Schwarzenbach und G. Geier

(7. III. 61)

Seit kurzem kennen wir die in den Lösungen der Alkalinanadate vorhandenen Anionen mit Sicherheit: Oberhalb  $\text{pH} = 14$  kommt das einfache Orthovanadat-Ion  $\text{VO}_4^{3-}$  vor, welches bei  $\text{pH} = 13$  ein Proton aufnimmt und in  $\text{HVO}_4^{2-}$  übergeht, das seinerseits mit dem Pyrovanadat-Ion  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  im Gleichgewicht steht<sup>1)</sup>. Bei  $\text{pH} = 8,2$  addiert sich ein zweites Proton und das dabei entstehende  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  steht mit dem Trivanadat-Ion<sup>2)</sup>  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$  im Gleichgewicht<sup>3)</sup>. Zudem enthalten die Lösungen zwischen  $\text{pH} 8$  und  $9$  noch kleine Mengen eines protonierten Pyrovanadats<sup>2)</sup>:  $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ . Alle diese Lösungen sind farblos und es können daraus farblose Orthovanadate  $\{\text{Me}_3\text{VO}_4, \text{aq}\}$ , Pyrovanadate  $\{\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_7, \text{aq}\}$  und Metavanadate  $\{\text{MeVO}_3, \text{aq}\}$  auskristallisiert werden ( $\text{Me} = \text{Alkali-Kation}$ ). Wir wollen diese Salze durch den Säuregrad  $a$  charakterisieren, der die Zahl der Äquivalente Säure angibt, die zum Orthovanadat hinzugefügt werden müssen, um zum betreffenden Salz zu gelangen. Die Differenz  $3-a$  gibt die Anzahl der Alkali-Ionen pro Vanadinatom in den Salzen an. Ortho-, Pyro- und Meta-Vanadate bekommen also die Säuregrade  $a = 0, 1$  und  $2$ .

Wenn man mehr als zwei Äquivalente Säure pro Orthovanadat zufügt, so werden die Lösungen gelb bis rot. Die in der Literatur beschriebenen orangefarbenen Kristallisate, die aus solchen Lösungen erhalten worden sind, erreichen die erstaunlich grossen Zahl von 10 Natrium- und 11 Kalium-Salzen mit  $a$ -Werten von 2,08 bis 2,78<sup>4)</sup>. Dieser verwirrenden Mannigfaltigkeit der Kristallisate steht eine grosse Einfachheit der Zusammensetzung der Lösungen gegenüber. Schon 1903 hatte DÜLLBERG<sup>6)</sup> ein einheitliches Hexavanadat vermutet. Die Einheitlichkeit des Kondensationsgrades in schwach sauren Lösungen wurde dann durch Diffusionsmessungen aus der Schule von JANDER<sup>7)</sup> bestätigt, welche ergaben, dass zwischen  $\text{pH} 3$  und  $6$  die Diffusionsgeschwindigkeit des Vanadiums konstant bleibt. Aus dem numerischen Wert des Diffusionskoeffizienten  $D$  wurde auf ein Pentavanadat geschlossen. Heute wissen wir aber, dass man sich auf die dabei angewandte Gleichung von RIECKE<sup>8)</sup>, wonach das Produkt  $D \cdot \sqrt{M}$  ( $M = \text{Ionengewicht des wandernden Teilchens}$ ) konstant sein soll, nicht

1) L. NEWMAN, W. J. LAFLEUR, F. J. BROUSAIDES & A. M. ROSS, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4491 (1958).

2) N. INGRI & F. BRITO, *Acta chem. scand.* **13**, 1971 (1959).

3) Nach andern Autoren handelt es sich um ein Tetravanadat-Ion: J. LEFEBVRE, *J. Chim. phys.* **54**, 567 (1957); K. F. JAHR & L. SCHOEPP, *Z. Naturforsch.* **14b**, 467 (1959); O. GLEMSEK & E. PREISLER, *Z. anorg. allg. Chem.* **303**, 303 (1960).

4) P. PASCAL, «Nouveau Traité de Chimie Minérale», Tome 12, Paris 1958, sowie 5).

5) J. BELTRAN & C. GUILLEM, *Anales Fis. Quim.* **1959**, 61.

6) P. DÜLLBERG, *Z. physikal. Chem.* **45**, 129 (1903).

7) G. JANDER & K. F. JAHR, *Z. anorg. allg. Chem.* **272**, 1 (1933).

8) E. RIECKE, *Z. physikal. Chem.* **6**, 564 (1890).

verlassen darf, da die Diffusionsgeschwindigkeit vom unbekanntem Hydratationsgrad abhängt. Das einheitlich wandernde Teilchen ist denn auch von anderen Seiten als Hexavanadat<sup>9)</sup> oder Dekavanadat<sup>10)</sup> bezeichnet worden.

Klarheit über den Kondensationsgrad brachte erst die exakte Gleichgewichtsstudie des Ehepaares ROSSOTTI<sup>11)</sup>. Darnach enthalten stark saure Lösungen des fünfwertigen Vanadiums ausschliesslich das Kation  $\text{VO}_2^+$ , welches je nach der Konzentration zwischen pH 1,5 und 2,5 in das Dekamere  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$  übergeht. Dieses verliert dann zwischen pH 3 und 4 ein erstes und zwischen pH 5 und 6 ein zweites Proton, wobei die Anionen  $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$  und  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  entstehen. Dass dem wirklich so ist, konnten wir mit der Strömungsapparatur zeigen<sup>12)</sup>. Das einheitliche, in den schwach sauren Lösungen vorhandene Teilchen kann damit nämlich acidimetrisch und alkalimetrisch titriert werden, bevor im sauren Gebiet der Zerfall in  $\text{VO}_2^+$  und im alkalischen Gebiet der Übergang in Metavanadat einsetzt, da das Zumischen des Titrationsmittels und die pH-Messung weniger als  $10^{-2}$  s beanspruchen. Für das Durchlaufen der Puffergebiete des Teilchens benötigt man dabei pro Vanadin exakt 0,1 Mol  $\text{H}^+$  bzw.  $\text{OH}^-$ , womit die letzten Zweifel, dass es sich um ein Dekameres handelt, beseitigt sind (nach ROSSOTTI beträgt der Polymerisationsgrad zwischen 9 und 11, so dass noch eine gewisse Unsicherheit bestand). Einzig diejenige Angabe ROSSOTTIS, wonach der Bereich, in welchem einzig und allein Dekavanadat anwesend ist, sich bis nach pH = 7 erstrecken soll, können wir nicht voll bestätigen, denn bereits ab pH = 5 beginnt in zunehmenden Mengen Metavanadat aufzutreten.

Auf Grund dieses Wissens um die Zusammensetzung der Lösungen sollte man lediglich drei orangerote Alkalinanate erwarten, nämlich  $\{\text{Me}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}\}$  mit  $a = 2,4$ ,  $\{\text{Me}_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28}\}$  mit  $a = 2,5$  und  $\{\text{Me}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}\}$  mit  $a = 2,6$ . Sicherlich sind mehrere der im alten Schrifttum beschriebenen Produkte keine chemisch einheitlichen Individuen gewesen oder fehlerhaft analysiert worden, denn eine systematische Studie von JANDER & JAHR, welche zu Metavanadatlösungen zunehmende Mengen Essigsäure bzw. Perchlorsäure gaben und die entstehenden Salze dann auskristallisieren liessen, lieferte lediglich ein einziges Natriumsalz<sup>13)</sup> mit  $a = 2,4$  und drei Kaliumsalze<sup>14)</sup> mit  $a = 2,40$ ,  $2,60$  und  $2,67$ .

Wir haben für die Untersuchungen in der Strömungsapparatur ebenfalls Dekavanadate präparativ hergestellt, und zwar Kaliumsalze. Dabei wurde von Lösungen des Kalium-ortho- oder -metavanadates ausgegangen und die notwendige Menge Säure in der Form eines Kationentauschers in der  $\text{H}^+$ -Form (Dowex 50) eingetragen. Das hat den Vorteil, dass dabei Vanadatlösungen ohne Fremdsalzgehalt entstehen, da einfach das  $\text{K}^+$  in der Lösung durch  $\text{H}^+$  ausgetauscht wird. Durch Ansäuern auf  $a = 2,4$  und Konzentrieren der entstehenden Lösung konnte derart leicht das Salz I

<sup>9)</sup> P. SOUCHAY & G. CARPÉNI, Bull. Soc. chim. France [5] 13, 160 (1946).

<sup>10)</sup> H. T. S. BRITTON & R. A. ROBINSON, J. chem. Soc. 1932, 1955; J. F. HAZEL, W. M. McNABB & R. SANTINI, J. phys. Chem. 57, 681 (1953).

<sup>11)</sup> F. J. C. ROSSOTTI & HAZEL ROSOTTI, Acta chem. scand. 10, 957 (1956).

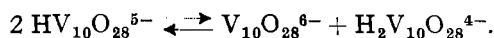
<sup>12)</sup> J. MEIER & G. SCHWARZENBACH, Chimia 12, 328 (1958). Die eingehende Beschreibung der Titration der Dekavanadate in der Strömungsapparatur soll demnächst in den Helv. veröffentlicht werden.

<sup>13)</sup> G. JANDER & K. F. JAHR, Z. anorg. allg. Chem. 211, 49 (1933).

<sup>14)</sup> G. JANDER & K. F. JAHR, Z. anorg. allg. Chem. 220, 201 (1934).

$\{K_6V_{10}O_{28}, 10H_2O\}$  erhalten werden. Bessere, nämlich nahezu quantitative Ausbeuten an I erreicht man aber, wenn man vorerst mit dem Ionentauscher auf den Säuregrad  $a = 2,5$  ansäuert, die Lösung dann bei niedriger Temperatur einengt und zu der konzentrierten Lösung nun wieder pro Vanadin 0,1 Formelgewicht KOH zugibt, worauf die Prismen von I sofort erscheinen. Die Ausbeuten sind bei dieser Arbeitsweise deshalb höher, weil eine Lösung vom Säuregrad  $a = 2,5$  mit dem pH-Wert von etwa 4,7 praktisch alles Vanadium als Dekavanadat enthält, während bei  $a = 2,4$  der pH-Wert um 6 liegt und noch wesentliche Mengen Metavanadat im Gleichgewicht vorhanden sind. Da sich das Gleichgewicht zwischen Deka- und Metavanadat nicht momentan einstellt, kann man durch rasches Alkalisieren beim Rückgehen von  $a = 2,5$  auf 2,4 grössere Konzentrationen von  $V_{10}O_{28}^{6-}$  in der Lösung erzeugen als dem Gleichgewicht Dekavanadat  $\rightleftharpoons$  Metavanadat entspricht, und man erhält dann auch grössere Mengen von I.

Wenn man die auf  $a = 2,5$  gebrachte Lösung, ohne KOH zuzugeben, weiter einengt, so kristallisiert kein Pentakaliumdekavanadat aus, obschon die 0,5  $K^+$  pro V enthaltende Lösung zweifellos die Hauptmenge des Vanadins in Form von  $HV_{10}O_{28}^{5-}$  enthält. Das beweist, dass  $\{K_5HV_{10}O_{28}\}$  eine sehr hohe Löslichkeit besitzt, so dass die Sättigungskonzentration nicht erreicht wird. An dessen Stelle scheiden sich wiederum Kristalle von I aus, dessen Anion dabei durch Disproportionierung entsteht:



Entsprechend dieser Disproportionierung muss beim Ausscheiden von I mit  $a = 2,4$  aus der Lösung vom Säuregrad  $a = 2,5$  der pH der Lösung absinken, was in der Tat leicht zu beobachten ist. Wenn man dann von I abfiltriert und weiter einengt, entsteht ein Gemisch zweier Kristallsorten, die nicht sauber getrennt werden konnten. Es handelt sich um orangerote Platten, wahrscheinlich  $\{K_4H_2V_{10}O_{28}\}$ , und braunrote Würfel, die nur noch sehr wenig Kalium enthalten. Das selbe Gemenge erhält man, wenn man direkt mit dem Ionentauscher auf  $a = 2,6$  ansäuert und dann einengt.

Bei diesen präparativen Arbeiten beobachteten wir immer auch das Auftreten von auffallenden goldschimmernden Blättchen, die aber stets nur in so kleiner Menge entstanden, dass sie nur etwa 1% des angesetzten Vanadins enthielten. Solche Blättchen erschienen sowohl nach dem Ansäuern auf  $a = 2,4$  als auch auf  $a = 2,5$  beim Konzentrieren der Lösungen im Rotationsverdampfer. Ausserlich waren die Blättchen aus den beiden Lösungen gleichartig, sie zeigten aber verschiedene Debyeogramme und unterschieden sich namentlich im pH-Wert ihrer Aufschlammungen, der bei den Blättchen aus der alkalischeren Lösung ( $a = 2,4$ )  $pH = 7,5$  (Anfangswert, beim Stehen rasch absinkend) und bei den andern  $pH = 4,5$  (beim Stehen langsam und nur wenig fallend) betrug. Die beiden Kristallisate sollen deshalb alkalische Blättchen II und saure Blättchen III genannt werden.

Da sich diese Blättchen aus dem reinen Kaliumdekavanadat (I) nicht erzeugen liessen, vermuteten wir, dass sie ein noch unbekanntes Polyvanadat-Ion enthalten würden, das durch Titration in der Strömungsapparatur untersucht werden sollte. Die Herstellung grösserer Mengen von II und III war aber sehr zeitraubend, da die Ausbeuten immer ganz gering blieben. Immerhin musste nicht für jede Portion von neuen Vanadatlösungen ausgegangen werden, sondern wir fanden, dass immer wieder eine

neue kleine Menge der Blättchen entstand, wenn man das Filtrat der vorgehenden Portion wieder mit KOH versetzte und darauf diese Lauge wieder mit dem sauren Kationentauscher entfernte. Derart konnten im Verlauf einiger Wochen einige Gramme der Blättchen II und III erhalten und sauber analysiert werden. Das Verhältnis von  $K_2O:V_2O_5$  erwies sich bei II wie 5:10 und bei III wie 4:10, was Säuregraden von  $a = 2,5$  und  $a = 2,6$  entspricht.

Für die Untersuchung in der Strömungsapparatur erwies sich zunächst die sehr geringe Löslichkeit der Blättchen als Hindernis, das aber durch Zugabe von mit  $[(CH_3)_4N]^+$  beladenen Kationentauscher überwunden werden konnte. Wegen des Austausches des Alkali-Ions in der Flüssigkeit durch das Tetramethylammoniumion lösten sich die Blättchen rasch auf und man konnte mit der vom Tauscherharz abge-gossenen Lösung die Protonierung, bzw. Deprotonierung des Polyvanadat-Ions in der Strömungsapparatur ausführen. Das Resultat war überraschend: Es zeigte sich, dass die alkalischen Blättchen das Anion  $V_{10}O_{28}^{6-}$  und die sauren Blättchen das Anion  $HV_{10}O_{28}^{5-}$  enthalten, obschon die Analyse von II nur 5  $K^+$  und von III nur 4  $K^+$  pro 10 V aufzeigte. Die Blättchen II und III mussten also noch ein Kation enthalten, und es zeigte sich bald, dass es sich um  $Na^+$  handelt. Rein analytisch war das Fehlen eines Bestandteils kaum zu finden, da die Summe von  $K_2O + V_2O_5 + H_2O$  bei II 97,7 und bei III 97,6% ausmacht, so dass die Diskrepanz zu 100% auf Fehler in den Einzelbestimmungen zurückgeführt werden konnte. Auch war es nicht naheliegend, auf einen Natriumgehalt zu schliessen, da dieses Element bei der Herstellung nicht zugegeben worden war! Es stammte lediglich aus einer geringen Verunreinigung des verwendeten KOH.

Dass die Blättchen in der Tat Natrium enthalten, konnte nun leicht damit bewiesen werden, dass sie durch dessen Zusatz in beliebigen Mengen entstehen. Blättchen II fallen sofort aus, wenn man zu der Lösung des Hexakaliumdekavanadats I ein Natriumsalz, z. B. NaCl, hinzufügt. Analogerweise entstehen die sauren Blättchen III, wenn man Ortho- oder Metavanadatlösungen auf  $a = 2,5$  ansäuert, equilibriert, eventuell konzentriert und dann ebenfalls  $Na^+$  hinzufügt. Die Zusammensetzung entspricht folgenden Formeln:

II. alkalische Blättchen:  $\{K_5NaV_{10}O_{28}, 10H_2O\}$  (1356,0)  
 Gef. K 14,3 Na 1,71 V 37,2  $H_2O$  13,9%  
 Ber. „ 14,4 „ 1,70 „ 37,6 „ 13,3%

III. saure Blättchen:  $\{K_4NaHV_{10}O_{28}, 10H_2O\}$  (1317,9)  
 Gef. K 12,1 Na 1,74 V 38,3  $H_2O$  14,0%  
 Ber. „ 11,9 „ 1,75 „ 38,7 „ 13,7%

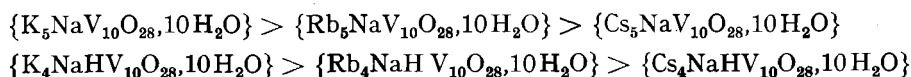
Besonders bemerkenswert an diesen Blättchen ist die Tatsache, dass sehr grosse Löslichkeitsunterschiede bestehen zwischen dem reinen Kalium- bzw. Natrium-Salz einerseits und dem Doppelsalz andererseits. Sowohl I als auch das entsprechende Natriumsalz  $\{Na_5V_{10}O_{28}, aq\}$  sind spielend leicht lösliche Verbindungen, während II, die alkalischen Blättchen, nur wenig löslich sind. Noch grösser ist der Löslichkeitsunterschied bei den das Hydrogendekavanadat enthaltenden Salzen, da weder  $\{K_5HV_{10}O_{28}\}$  noch  $\{Na_5HV_{10}O_{28}\}$  wegen ihrer grossen Löslichkeit kristallin erhältlich sind, währenddem das Doppelsalz III recht schwerlöslich ist. Die Blättchen fallen in genau stöchiometrischer Zusammensetzung mit  $K:Na = 5:1$  bei II und  $4:1$  bei III aus, auch

wenn die Konzentrationsverhältnisse der Alkali-Ionen in der Lösung extrem sind, wie  $K^+ : Na^+ = 10000:1$ . Die Verhältnisse bei der Entdeckung dieser Doppelsalze und bei der mühsamen erstmaligen Herstellung der Blättchen werden damit verständlich. Das KOH, das zur Herstellung der Vanadate diente (Analar- und MERCK-Produkte), enthielt kleine Mengen Natrium von nur wenigen Promillen. Dieses wurde dann aber quantitativ in Form der Blättchen gefällt und der geringe Natriumgehalt des KOH bedingte die kleine Ausbeute. Neue Mengen konnten nur dadurch erzeugt werden, dass mit neuen Mengen KOH wieder Natrium in die Lösungen gebracht wurde, wobei man das zugesetzte KOH mit dem sauren Ionentauscher natürlich wieder zu entfernen hatte, um zur richtigen Säurestufe  $a = 2,4$  oder  $a = 2,5$  zurück zu gelangen.

Da diese Doppelsalze wegen ihrer Schwerlöslichkeit sehr leicht erhalten werden, wäre es verwunderlich, wenn man sie nicht schon früher beobachtet hätte. Sie werden in der Tat bereits von BERZELIUS<sup>15)</sup> beschrieben, der davon besonders grosse Ausbeuten erhielt, weil die von ihm benutzte kaustische Pottasche viel Na enthielt. In der Folge tauchen die goldschimmernden Blättchen in der Literatur immer wieder auf. Auch JANDER & JAHR<sup>14)</sup> haben sie erhalten und in neuester Zeit wiederum BELTRAN & GUILLEM<sup>5)</sup>. Von niemandem sind sie aber als Doppelsalze erkannt worden. JANDER & JAHR behaupten, dass sie nicht stöchiometrisch zusammengesetzt seien. Andere Autoren geben wechselnde Verhältnisse von  $K_2O : V_2O_5$  an, was begreiflich ist, da manchmal der Alkaligehalt indirekt als Differenz bestimmt oder als Summe von KCl + NaCl ausgewogen wurde, wobei man wegen der Unkenntnis des Natriumgehaltes dieses Gemisch als KCl rechnete. Dieser Umstand erklärt also sicherlich einiges von der Mannigfaltigkeit der im Schrifttum verzeichneten orangeroten Vanadate.

Dass nur gerade ein einziges  $Na^+$  pro Dekavanadat in die Kristallgitter eintritt, beweist, dass für dieses Alkali-Ion eine besonders passende Koordinationsenklave vorhanden sein muss. Man kann dieses  $Na^+$  nicht durch  $Li^+$  ersetzen, denn ein Zusatz von LiCl zum Kaliumdekavanadat I liefert keine analogen Fällungen. Hingegen lässt sich das  $K^+$  durch  $Rb^+$  und  $Cs^+$  ersetzen, wobei die Löslichkeit abnimmt:

Löslichkeit:



Eine RÖNTGEN-kristallographische Untersuchung wird leider durch den Umstand erschwert, dass die Doppelsalze zur Zwillingsbildung neigen und triklin kristallisieren. Bei den sauren Blättchen III gelang das Herauslösen eines kleinen nicht verzwilligten Bezirkes, mit dem die Elementarzelle röntgenographisch mit folgendem Ergebnis bestimmt wurde<sup>16)</sup>:

*Saure Blättchen III:*  $\{K_4NaHV_{10}O_{28}, 10H_2O\}$ . – Triklin:  $a = 8,59 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,36 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,01 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 110^\circ 55'$ ,  $\beta = 86^\circ 45'$ ,  $\gamma = 114^\circ$ . Zellvolumen =  $831 \text{ \AA}^3$ . Experimentelle Dichte =  $2,66 \text{ g/ml}$ , was auf eine Formeleinheit pro Elementarzelle stimmt (ber. RÖNTGEN-Dichte =  $2,63$ ). Die Elementarzelle, die etwa so hoch und so breit wie tief ist, wird wohl weitgehend durch das grosse Anion  $HV_{10}O_{28}^{5-}$  ausgefüllt, so dass dieses ein annähernd kugeliges Gebilde sein muss.

<sup>15)</sup> J. BERZELIUS, Pogg. Ann. Physik 22, 1 (1831).

<sup>16)</sup> Herrn DIETER SCHWARZENBACH (Institut Prof. LAVES) danken wir für die Ausführung dieser Bestimmung.

Es ist klar, dass man die Schwerlöslichkeit dieser Doppelsalze für den Nachweis und die Bestimmung von Natrium auswerten kann. Der Umstand, dass bei der Fällung offenbar beliebige Überschüsse von Kalium anwesend sein dürfen, ist dabei besonders bemerkenswert.

In einigen systematischen Versuchen wurden die Blättchen III aus Lösungen, in denen das Verhältnis K:Na variiert wurde, ausgefällt (von K:Na = 4:1 bis 575:1) und dabei Niederschläge erhalten, deren Gehalt an Kalium und Natrium innerhalb der Genauigkeit der photometrischen Bestimmung das konstante Verhältnis von 4:1 aufwies. Stöchiometrisch zusammengesetzt waren auch die Blättchen, für welche das Natrium lediglich aus der Verunreinigung der Chemikalien stammte. Für die Anwendung dieser Doppelsalze bei gravimetrischen Natriumbestimmungen ist es günstig, dass sie nur 1,7% Na enthalten. Da sich das Vanadium exakt massanalytisch bestimmen lässt, kann man die Fällungen auch titrieren, wobei wegen des Verhältnisses von Na:V = 1:10 besonders exakte Resultate zu erhalten sein sollten.

**Experimentelles.** - *Hexakaliumdekanadat (I).* 0,1 Formelgewichte Ammoniummetavanadat  $\{\text{NH}_4\text{VO}_3\}$  wurden in etwa 1 l Wasser aufgeschlämmt und mit 0,2 Fg. KOH versetzt. Durch Kochen unter Einleiten von  $\text{N}_2$  wurde das gebildete  $\text{NH}_3$  ausgetrieben und die Lösung wieder auf 1 l aufgefüllt. Nun wurden 0,15 Äquivalent Säure in Form des Kationentauschers Dowex 50 (H<sup>+</sup>-Form) zugefügt, 2 Stunden geschüttelt, vom Tauscherharz abgegossen, die gelbrote Lösung einige Tage stehengelassen und dann im Rotationseindampfer bei 40° auf 30–40 ml eingengt. Dabei bildet sich eine kleine Menge von sauren Blättchen. Diese werden abfiltriert und dann 0,01 Fg. KOH zugegeben, wobei  $\{\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}, 10\text{H}_2\text{O}\}$  auszukristallisieren beginnt. Durch Zusatz von Alkohol erhält man fast quantitative Ausbeuten. Das mit Alkohol ausgefällte Produkt wurde im Vakuum vom Alkohol befreit und dann über 20-proz. Schwefelsäure aufbewahrt, wobei wieder Wasser aufgenommen wurde und das Nonahydrat entstand:  $\{\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}, 9\text{H}_2\text{O}\}$ . Wenn die nachträglich zugefügte KOH etwas  $\text{Na}^+$  enthält, so entsteht noch eine kleine Menge alkalischer Blättchen.

*Saure Blättchen III.* Die oben erwähnte Lösung wird nach dem Einengen im Rotations-eindampfer mit 0,01 Fg. NaCl versetzt, wobei man einen dicken Niederschlag der goldschimmernden Blättchen der Zusammensetzung  $\{\text{K}_4\text{NaHV}_{10}\text{O}_{28}, 10\text{H}_2\text{O}\}$  erhält.

*Alkalische Blättchen II.* Die oben erwähnte Lösung wird nach dem Eindampfen mit einem Gemisch von 0,01 Fg. KOH und 0,01 Fg. NaCl versetzt, wobei das Doppelsalz  $\{\text{K}_5\text{NaV}_{10}\text{O}_{28}, 10\text{H}_2\text{O}\}$  sich in glitzernden Blättchen auszuscheiden beginnt.

*Analyse.* Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bei 180° ermittelt. Für das Vanadium wurden die Salze in 2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, mit  $\text{SO}_2$  das Metall zu  $\text{V}^{\text{IV}}$  reduziert und nach Wegtreiben des überschüssigen  $\text{SO}_2$  mit  $\text{KMnO}_4$  titriert. Die Alkaligehalte wurden flammenphotometrisch in der Lösung ermittelt, nachdem man diese mit  $\text{NH}_3$  versetzt und dann durch einen Anionentauscher geschickt hatte, womit sich das Vanadat leicht entfernen liess.

*Analytische Verwendung der Doppelsalze.* Insbesondere die sauren Blättchen  $\{\text{K}_4\text{NaHV}_{10}\text{O}_{28}, 10\text{H}_2\text{O}\}$  kann man für den Nachweis und die Bestimmung von Natrium verwenden. Das Reagenz stellt man sich zweckmässigerweise aus Ammoniummetavanadat (58 g) her, indem man zu dessen Aufschlämmung (500 ml) 1 Fg. KOH (56 g) zugibt, unter Kochen und Durchleiten von  $\text{N}_2$  das Ammoniak vertreibt, dann in der Kälte mit Salzsäure (750 ml 1M HCl) ansäuert. Die entstandene Lösung lässt man einige Tage stehen und konzentriert sie dann im Vakuum ( $\rightarrow$  200 ml; zu konzentrierte Lösungen scheiden beim Stehen braune Krusten aus). Meistens bildet sich dabei ein geringer Niederschlag der Blättchen III, da die Reagenzien nicht frei von Natrium sind. Nach dem Filtrieren ist das Reagenz bereit. Sowohl für den Nachweis als auch für die quantitative Bestimmung von Na soll es stets im Überschuss angewandt werden. Ein Gehalt an KCl ist dabei zweckmässig, da dessen Anwesenheit die Löslichkeit des ausfallenden  $\{\text{K}_4\text{NaHV}_{10}\text{O}_{28}, 10\text{H}_2\text{O}\}$  erniedrigt. Man kann durch weitere Zugaben von KCl und Abkühlen die Vollständigkeit der Natriumfällungen noch erhöhen. Der Niederschlag erscheint meist erst einige Minuten nach der Zugabe des Natriums, ist dafür aber stets gut kristallin.

## SUMMARY

Solutions with pentavalent vanadium contain between pH 3 and 5,5 only decavanadate ions in the forms of  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ ,  $HV_{10}O_{28}^{5-}$ , and  $V_{10}O_{28}^{6-}$ . The crystallized sodium – as well as the potassium decavanadates containing the ions  $V_{10}O_{28}^{6-}$  and  $HV_{10}O_{28}^{5-}$  – are highly soluble salts. The double salts  $\{K_5NaV_{10}O_{28}, 10H_2O\}$  and  $\{K_4NaHV_{10}O_{28}, 10H_2O\}$  on the other hand are so sparingly soluble that they can be used for the quantitative precipitation of sodium. Even from solutions with a ratio  $K:Na = 10000:1$  the precipitates obtained have an exact stoichiometric composition.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule

### 99. Chemische Verschiebungen in der kernmagnetischen Resonanz von $^{17}O$ in organischen Verbindungen<sup>1) 2)</sup>

von H. A. Christ<sup>3)</sup>, P. Diehl<sup>3)</sup>, HR. Schneider<sup>4)</sup> und H. Dahn<sup>4)</sup>

(7. III. 61)

Von den drei stabilen Sauerstoff-Isotopen besitzt nur  $^{17}O$  ein magnetisches Moment. Da dieses Isotop eine natürliche Häufigkeit von nur 0,037% hat, sind die Kernresonanzlinien ohne künstlichen Anreicherung äusserst schwach. Sie können nur beobachtet werden, wenn die Probe genügend Sauerstoff enthält, d. h. vor allem in kleinen Molekeln, und auch dann nur mit besonders rauscharmen Spektrometern. Daher kommt es, dass trotz der Wichtigkeit von Sauerstoff für die Chemie bisher wenig über die  $^{17}O$ -Kernresonanz (NMR) in der organischen Chemie bekannt geworden ist. ALDER & YU<sup>5)</sup> wiesen als erste die Kernresonanz von  $^{17}O$  nach und fanden eine chemische Verschiebung zwischen Wasser und Essigsäure. WEAVER, TOLBERT & LA FORCE<sup>6)</sup> massen 1955 die chemischen Verschiebungen von 10 organischen und 5 anorganischen Verbindungen; 1959 erweiterten DHARMATTI, SUNDARA RAO & VIJAYARAGHAVAN<sup>7)</sup> diese Liste um 10 weitere organische Stoffe. Neuerdings sind ausserdem Arbeiten über Verschiebungen der Resonanzlinien von Hydratwasser in anorganischen Salzen erschienen<sup>8)</sup>; dabei wurde erstmals angereichertes  $H_2^{17}O$  verwendet.

<sup>1)</sup> Aus den Dissertationen H. A. CHRIST, Basel 1961, und H. R. SCHNEIDER, Basel 1962.

<sup>2)</sup> Auszugsweise vorgetragen an der Jahresversammlung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft am 8. Mai 1960 in Winterthur: H. A. CHRIST, *Helv. physica Acta* **33**, 572 (1960).

<sup>3)</sup> Physikalische Anstalt der Universität Basel.

<sup>4)</sup> Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel; neue Adresse: Ecole de Chimie de l'Université, Lausanne.

<sup>5)</sup> F. ALDER & F. C. YU, *Physic. Reviews* **81**, 1067 (1951).

<sup>6)</sup> H. E. WEAVER, B. M. TOLBERT & R. C. LA FORCE, *J. chem. Physics* **23**, 1956 (1955).

<sup>7)</sup> S. S. DHARMATTI, K. J. S. RAO & R. VIJAYARAGHAVAN, *Nuovo Cimento* **11**, 656 (1959).

<sup>8)</sup> R. G. SHULMAN & B. J. WYLUDA, *J. chem. Physics* **30**, 335 (1959); R. E. CONNICK & R. E. POULSON, *ibid.* **30**, 759 (1959); J. A. JACKSON, J. F. LEMONS & H. TAUBE, *ibid.* **32**, 553 (1960.)