

**Prom. Nr. 3319**

**Untersuchung  
von mono- und polynuklearen Vanadaten  
und Wolframaten  
mittels einer Strömungsapparatur**

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

**PROMOTIONSARBEIT**

vorgelegt von

**GERHARD GEIER**  
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.  
von Ramsen (Kt. Schaffhausen)

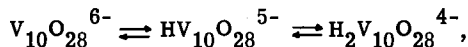
Referent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach  
Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

**Juris-Verlag Zürich**  
1962

#### IV. ZUSAMMENFASSUNG

##### A. VANADIUM

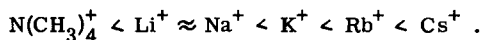
1. Die Existenz von Dekavanadationen, die schon von andern Autoren in den gelbroten Lösungen der Vanadate vermutet worden waren, konnte mit Hilfe der Strömungsapparatur endgültig bewiesen werden. Sie lassen sich als Einheiten protonieren und deprotonieren:



ohne in der kurzen, für die Messungen benötigten Zeit (etwa 5 Millisekunden) den Kondensationsgrad zu ändern.

2. Mit derartigen "Raschtitrationsen" lassen sich Vanadatlösungen auch analysieren und ihr Gehalt an Dekavanadat neben Metavanadat kann bestimmt werden.

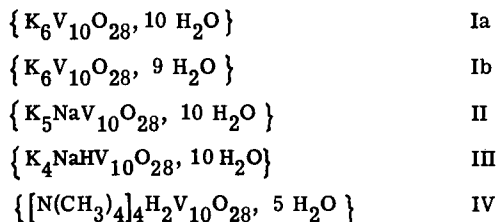
3. Vanadatlösungen vom Säuregrad  $a = 2, 5$  [die Differenz  $(3-a)$  ist gleichbedeutend mit der negativen Ladung des Vanadations pro Vanadiumatom] und einer totalen Vanadiumkonzentration von mindestens  $0, 5$  enthalten ausschliesslich Dekavanadat. Beim Verdünnen und beim Erhöhen des pH-Wertes verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten von Metavanadat. Mit Alkaliionen kann man dieses Gleichgewicht zugunsten von Dekavanadat verschieben, und zwar sind die schweren Alkaliionen wirksamer als die leichten:



4. Die Dekavanadationen bilden Alkalikomplexe erheblicher Stabilität, welche in folgender Reihenfolge ansteigt:



5. Folgende, feste Dekavanadate konnten in kristalliner Form gewonnen und mit Raschtitrationsen untersucht werden:



Ia und Ib sind altbekannte Verbindungen von hoher Wasserlöslichkeit. II und III sind hingegen auffallend wenig löslich, so dass sich auf deren Bildung ein Nachweis und eine Bestimmungsmethode für Natrium neben gewaltigen Ueberschüssen an Kalium gründen lässt.

Die auffallenden und schimmernden Blättchen von II und III sind in der Literatur schon mehrfach beschrieben worden (erstmalig von Berzelius), jedoch ist ihr Natriumgehalt nie bemerkt worden. Die im Schrifttum angegebene Zusammensetzung ist deshalb nicht richtig. Verbindung IV ist noch nie erhalten worden und ist wohl das einzige kristallin fassbare Dihydrogendekavanadat.

6. Durch Raschtitrationen konnten die pK-Werte der instabilen mononuklearen Vanadinsäure  $\text{H}_3\text{VO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{VO}_4^- \rightleftharpoons \text{HVO}_4^{2-}$  erhalten werden.

7. Das in sauren Vanadatlösungen vorkommende Vanadylion  $\text{VO}_2 \cdot \text{aq}^+$  ist kein tetraprotoniertes Orthovanadat  $\text{V}(\text{OH})_4^+$ .

## B. WOLFRAM

1. Mittels Raschtitration in der Strömungsapparatur konnte gezeigt werden, dass frische Lösungen von kristallisiertem Parawolframat  $\{5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3, \text{aq}\}$  (Säuregrad = 7/6) ein einheitliches Dodekawolframat enthalten, welches ohne Aenderung des Kondensationsgrades protonier- und deprotonierbar ist.

2. Gealterte Lösungen von kristallisiertem Parawolframat oder Lösungen von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , die mit 7/6 Mol Säure versetzt und dann während Wochen und Monaten äquilibriert wurden, enthalten neben dem "robusten" Dodekawolframat mindestens noch ein weiteres Kondensationsprodukt, welches sich beim Protonieren und Deprotonieren rasch verändert.

3. Frisch auf  $a = 7/6$  angesäuerte Lösungen von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  enthalten ein Teilchen, welches beim raschen Zumischen von Säure keine Protonen aufnimmt. Die rasche Deprotonierung zeigt, dass die Lösung mindestens zwei Teilchen enthält.

4. Metawolframat, welches den Säuregrad  $a = 1,5$  aufweist, ist innerhalb der pH-Werte 2 und 10 aprotisch und nimmt beim raschen Zumischen von Säure oder Alkali weder Protonen auf, noch gibt es solche ab.