

Thermisches Verhalten der Peroxidphosphate. I. Natriumperoxidphosphat und dessen Hydrate

B. MALIŇÁK und J. KOLÁŘOVÁ

*Institut für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der J. E. Purkyně-Universität, Brno*

Eingegangen am 20. April 1970

Durch das Studium der thermischen Eigenschaften des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8$ und dessen Hydrate nach der Methode der Derivationsthermographie wurde bestätigt, daß die DTA-Kurve bei diesen Stoffen durch einen exothermen Zersetzungseffekt unter Abspaltung von Aktivsauerstoff charakterisiert ist. Im Falle des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ wurde ein exothermer Effekt mit einem Maximum bei 300°C festgestellt.

Durch die Untersuchung der thermischen Zersetzung des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ und des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde die Existenz von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sichergestellt und wurden die genauen Bedingungen der Dehydratation ermittelt. Durch die thermische Abspaltung des Aktivsauerstoffs aus dem Monohydrat des Natriumperoxidphosphats entsteht die Verbindung $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die erst bei einer Temperatur von $490\text{--}500^\circ\text{C}$ das Wasser verliert. Aus dem UR-Spektrum dieses Stoffes kann man den Schluß ziehen, daß das Wassermolekül den Charakter von Kristallwasser aufweist.

The investigation of thermal properties of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8$ and its hydrates by the method of derivation thermography proved that the DTA curve of these substances is characterized by the exothermic decomposition effect to split off active oxygen. In the case of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ the exothermic effect was found to have maximum at 300°C .

By examination of the thermal decomposition of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ an existence of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was ascertained and the exact conditions of dehydration were determined. Thermal elimination of active oxygen from the monohydrate of the sodium peroxidiphosphate led to $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ which loses water at $490\text{--}500^\circ\text{C}$. The IR spectra of this substance let us suggest the molecule of water to be of crystalline character.

Mit dem Studium der thermischen Stabilität anorganischer peroxidischer Verbindungen mittels der DTA-Methode haben sich bereits eine Reihe von Autoren beschäftigt [1]. In der vorliegenden Arbeit haben wir dem thermischen Verhalten der Hydrate des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8$ und des wasserfreien Salzes unsere Aufmerksamkeit zugewandt, die nach der Methode der Derivationsthermographie [2, 3] bis zu einer Temperatur von 600°C untersucht wurden. Die Herstellung des Natriumperoxidphosphats wurde zuerst von *Simon* und *Richter* beschrieben [4].

Experimenteller Teil

Der Ausgangsstoff für die Herstellung des Natriumperoxodiphosphats, das Kaliumperoxodiphosphat, wurde elektrolytisch nach *Fichter* und *Gutzwiller* [5] mit einem Gehalt an 99% $K_4P_2O_8$ hergestellt. Durch Reaktion mit Natriumperchlorat gemäß [4] wurde nach der Filtration und Rekrystallisation das $Na_4P_2O_8 \cdot 20H_2O$ in einer Reinheit von 99,2–99,5% erhalten. Durch Dehydratation dieser Verbindung an der Luft bei Laboratoriumstemperatur, die binnen 4–5 Tagen quantitativ verläuft, wurde das Hexahydrat $Na_4P_2O_8 \cdot 6H_2O$ erhalten. Das thermische Verhalten dieser Verbindungen wurde mittels eines Derivatographen ungarischer Erzeugung [2, 3] untersucht. Es wurden verschiedene Einwaagen der Proben von 0,8–1,5 g verwendet, sowie verschiedene Empfindlichkeiten der DTA, DTG und TG in Luftatmosphäre. Das Anwachsen der Temperatur betrug stets 1,25°C/Minute. Der Vergleichsstoff war ausgeglühtes Al_2O_3 . Es wurde ein kleiner Standardtiegel benutzt. Die UR-Spektren wurden auf einem Gerät UR-10 (Zeiss, Jena) angefertigt. Die Suspensionen aus der Probe in Nujol wurden in Küvetten aus KBr gefüllt. Die Bestimmung des Natriums wurde mittels des Flammenphotometers Zeiss III durchgeführt. Die Bestimmung des Aktivsauerstoffs bei den Peroxodiphosphaten wurde jodometrisch durchgeführt. Phosphor wurde nach der üblichen Methode gravimetrisch bestimmt [4]. Die Bestimmung des Kristallwassers erfolgte thermogravimetrisch. Der Gewichtsverlust des Wassers wurde ebenfalls aus der Differenz der Gesamtgewichtsabnahme beim Erhitzen und der jodometrisch ermittelten Menge an Sauerstoff berechnet. Ferner wurde zur Identifikation der Peroxodiphosphate und der Produkte der thermischen Zersetzung die Papierchromatographie [6, 7] und RTG-Analysen nach dem Debye—Scherer-Verfahren nutzbar gemacht.

Ergebnisse und Diskussion

Aus dem Derivatogramm des $Na_4P_2O_8 \cdot 20H_2O$ (Abb. 1) wird ersichtlich, daß der Kristallwasserverlust auf der DTA-Kurve durch zwei endotherme Effekte mit den Maxima bei etwa 40 und 88°C gekennzeichnet wird, von denen das erste Maximum der Auflösung des Salzes im Kristallwasser entspricht und das zweite Maximum den Verlust des Kristallwassers kennzeichnet. Die Gewichtsabnahme, auf der TG-Kurve gekennzeichnet, entspricht dem Verlust von 19 Wassermolekülen. Diese Abnahme ist bei etwa 100°C beendet und beim Anwachsen der Temperatur von 1,25°C/Minute verläuft sie in einer Stufe. Das exotherme Geschehen, das bei einer Temperatur von etwa 200°C beginnt, wird auf der DTA-Kurve durch ein scharfes Maximum bei einer Temperatur von 300°C markiert und bedeutet die Abspaltung des Aktivsauerstoffs. Quantitativ kommt dies durch einen Knick auf der TG-Kurve und durch einen entsprechenden Effekt auf der DTG-Kurve zum Ausdruck. Das endotherme Geschehen auf der DTA-Kurve bei einer Temperatur von 490–500°C mit einem Maximum bei etwa 494°C, zugleich mit einem entsprechenden Effekt auf der DTG-Kurve und einem Knick und Haltepunkt auf der TG-Kurve, bezeichnet den Verlust von 1 Wassermolekül. Analog verläuft das thermische Verhalten des $Na_4P_2O_8 \cdot 6H_2O$ mit dem Unterschied, daß bis zu einer Temperatur von etwa 100°C 5 Wassermoleküle abgespalten werden.

Die Feststellung, daß durch Erhitzen auf 100°C beim $Na_4P_2O_8 \cdot 20H_2O$ 19 Wassermoleküle und beim $Na_4P_2O_8 \cdot 6H_2O$ 5 Wassermoleküle abgespalten werden, zeigt, daß man auf thermischem Wege mühelos das Monohydrat $Na_4P_2O_8 \cdot H_2O$ herzustellen vermag. Es wurde durch ein allmähliches Erhitzen des Hexahydrats im Derivato-

graphen oder im Elektroofen auf 100–120°C gewonnen. In keinem Falle wurde dabei eine Abnahme von Aktivsauerstoff festgestellt. Es ist dies ein weißes kristallines Pulver, das über P_2O_5 aufbewahrt beständig ist. Während einer Dauer von 6 Monaten wurde analytisch weder eine Abnahme von Aktivsauerstoff noch eine Veränderung des Wassergehalts festgestellt.

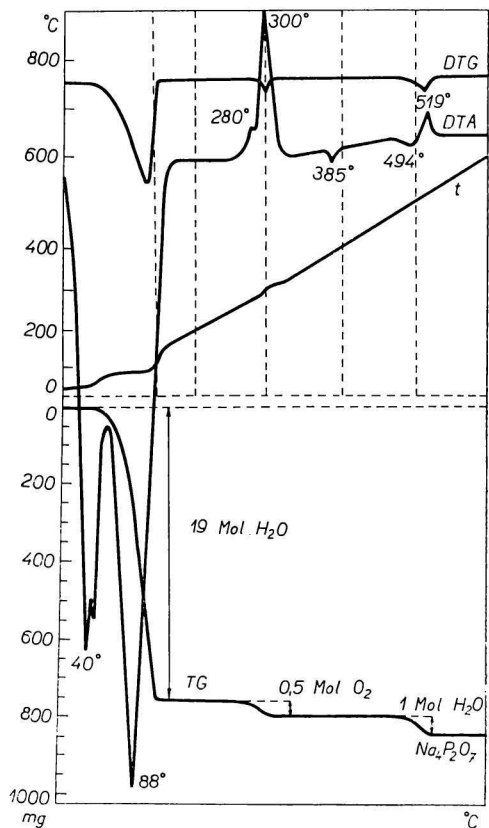


Abb. 1. Derivatogramm $Na_4P_2O_8 \cdot 20H_2O$.
Einwaage 1512 mg, $t = 600^\circ C$.
Empfindlichkeit DTA 1/15, TG 1000 mg,
DTG 1/7.

Für $Na_4P_2O_8 \cdot H_2O$ (299,91) berechnet: 30,66% Na, 20,65% P, 5,34% O akt., 6,01% H_2O ; gefunden: 29,77% Na, 20,57% P, 5,35% O akt., 5,89% H_2O .

Das Monohydrat $Na_4P_2O_8 \cdot H_2O$ ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. *Simon und Richter* [4] geben zwar an, daß *Corbridge und Lowe* [8] das UR-Spektrum dieser Verbindung angefertigt haben, es handelt sich aber im Original der Arbeit der letzterwähnten Autoren nicht um das Monohydrat, sondern um die Verbindung $Na_4P_2O_8 \cdot xH_2O$. Das thermische Verhalten des Monohydrats entspricht allen Voraussetzungen, die aus dem Derivatogramm $Na_4P_2O_8 \cdot 20H_2O$ (Abb. 1) als gegeben erscheinen.

Außer den bereits klargestellten Effekten auf der DTA-Kurve werden auf eben dieser Kurve bei einer Temperatur von 280 und 385°C endotherme Effekte aufgezeichnet, die offensichtlich polymorphen Umwandlungen zugehören. Um fest-

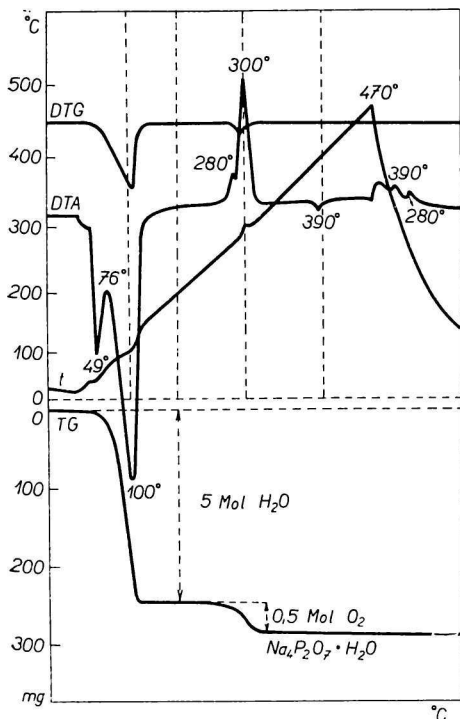


Abb. 2. Derivatogramm $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
Einwaage 1000 mg, $t = 470^\circ\text{C}$.
Empfindlichkeit DTA 1/15, TG 500 mg,
DTG 1/5.

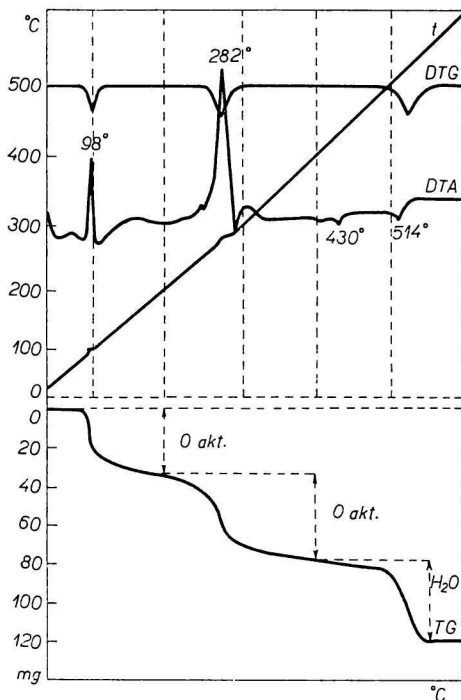


Abb. 3. Derivatogramm $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
(nach der Dehydratation im Vakuum
 $1,2 \cdot 10^{-4}$ Torr).
Einwaage 1000 mg, $t = 600^\circ\text{C}$.
Empfindlichkeit DTA 1/10, TG 200 mg,
DTG 1/5.

zustellen, ob es sich um reversible polymorphe Umwandlungen handelt, wurde die Probe $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Derivatographen auf eine Temperatur von 470°C erhitzt, worauf die sich beim Erkalten der Probe abspielenden Vorgänge untersucht wurden. Der exotherme Effekt beim Abkühlen entspricht dem endothermen Effekt beim Erhitzen. Aus dem Derivatogramm (Abb. 2) wird offenkundig, daß diese Effekte den reversiblen polymorphen Umwandlungen entsprechen. Das Derivatogramm der abgekühlten Probe, die abermals auf eine Temperatur von 600°C erhitzt wurde, hat dies vollumfänglich bestätigt. Diese reversiblen polymorphen Umwandlungen können dem Monohydrat des Natriumdiphosphats zugesprochen werden, das bisher in der Literatur nicht beschrieben wurde. Das endotherme Geschehen (Abb. 1) bei einer Temperatur von $490\text{--}500^\circ\text{C}$, welches auf den Verlust eines Wassermoleküls des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kenntlich, das nach der thermischen Abspaltung des Aktivsauerstoffs aus dem $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht. Der folgende exotherme Vorgang bei einer Temperatur von $500\text{--}520^\circ\text{C}$ kann man mit einer Rekristallisation nach dem Abspalten des Wassermoleküls erläutern.

Für $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (293,91) berechnet: 32,39% Na, 21,82% P, 6,34% H_2O ; gefunden: 31,15% Na, 21,53% P, 6,15% H_2O .

Das Wassermolekül wurde ebenfalls gravimetrisch bestimmt. Die Einwaage der Probe des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde in einem Quarzgerät in einem Tiegelofen auf 600°C erhitzt. Das entweichende Wasser wurde mittels eines Röhrchens in eine Glasspirale, die mit einem Gemisch von Äthanol—festes CO_2 gekühlt wird, mäßig abgesaugt. Nach dem Temperieren wurde die Spirale abgewogen. Die festgestellte Wassermenge entsprach stets einem Wassermolekül. Das Monohydrat des Natriumdiphosphats kann man also durch Erhitzen des Hexahydrats des Natriumperoxodiphosphats auf eine Temperatur von $300\text{--}350^\circ\text{C}$ erhalten. Um die Möglichkeit ausfindig zu machen, das $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf andere Weise herzustellen, wurde aus dem Natriumhydrogenphosphat das Natriumdiphosphat und durch dessen Umkristallisieren aus wäßriger Lösung dessen Dekahydrat hergestellt. Mittels des Derivatogramms wurde festgestellt, daß $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ das gesamte Wasser bis zu 110°C verliert und daß auf der DTA-Kurve lediglich die polymorphe Umwandlung bei einer Temperatur von $390\text{--}400^\circ\text{C}$ sichtbar wird. Die Existenz des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde weiter durch das Chromatogramm, durch das Debye-Diagramm und durch das UR-Spektrum bestätigt.

In weiteren Versuchen waren wir auch bestrebt gewesen, das wasserfreie Salz des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8$ herzustellen. Zu diesem Zweck haben wir das $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in einer Vakuumpumpgarntur bei einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-4}$ Torr und $2 \cdot 10^{-5}$ Torr bei der Temperatur siedenden Methanols während einer Dauer von 8 Stdn. dehydratisiert. Das entweichende Wasser wurde mittels eines Gemisches aus Äthanol—festes CO_2 ausgefroren. Das wasserfreie Salz wurde nur im zweiten Falle in Form eines feinen Pulvers erhalten. Deren analytischen Daten sowie das Derivatogramm entsprechen der Zusammensetzung wasserfreien Salzes. Auf der DTA-Kurve wird nur der exotherme Effekt mit dem Maximum bei 300°C und die polymorphe Umwandlung im

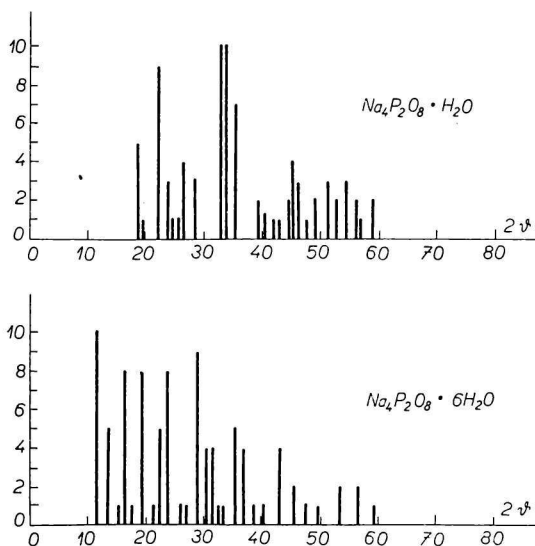


Abb. 4. Diffraktogramme $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Gebiet von 400°C verzeichnet, wogegen der endotherme Effekt bei 280°C, der auf sämtlichen Derivatogrammen der Hydrate des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8$ ersichtlich wird, nicht verzeichnet ist. Auf der TG- und DTG-Kurve wird lediglich die Abspaltung des Aktivsauerstoffs kenntlich gemacht.

Bei der Dehydratation des Hexahydrats unter einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-4}$ Torr und unter den oben angeführten Bedingungen bildet sich ein Stoff, welcher auf dem Derivatogramm (Abb. 3) eine sehr gegliederte DTA-Kurve mit zwei typischen exothermen Maxima bei ca. 98 und 282°C aufweist, die auf der TG- und DTG-Kurve mit den Gewichtsveränderungen, gekennzeichnert durch den Verlust an Aktivsauerstoff, korrespondieren. Der endotherme Effekt bei 500–520°C auf der DTA-Kurve, gemeinsam mit dem Knick und dem Haltepunkt auf der TG-Kurve und mit dem Effekt auf der DTG-Kurve bezeichnen die Abspaltung des Wassers. Es erscheint die Vermutung berechtigt, daß unter diesen Bedingungen zwei Modifikationen des Natriumperoxodiphosphats mit verschiedenen thermischen Eigenschaften entstehen.

Die Zersetzung des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei der thermischen Dehydratation gemäß [4] bei einer Temperatur von 40–58°C und einem Druck von 1,5 Torr läßt sich also mit der Entstehung der Modifikation *b*, welche instabil ist, nicht erklären. Die Zersetzung unter den gegebenen Bedingungen läßt sich mit größerer Wahrscheinlichkeit durch die Reinheit des Ausgangsstoffs $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ (95%) für die Herstellung des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ erklären. Es ist allgemein bekannt, daß die Stabilität peroxidischer Stoffe durch die Anwesenheit von Schwermetallverbindungen beträchtlich beeinflußt wird. Im Falle des $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ ist dies K_2CrO_4 , das man gemäß [5] notwendigerweise dem Elektrolyten als Depolarisator bei der elektrolytischen Herstellung einverleiben muß und das man aus dem $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ nur sehr mühsam entfernen kann.

Die neuen Verbindungen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden durch Debye-Diagramm charakterisiert. Auf Abb. 4 wird zum Vergleich das Diffraktogramm von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und auf Abb. 5 von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und

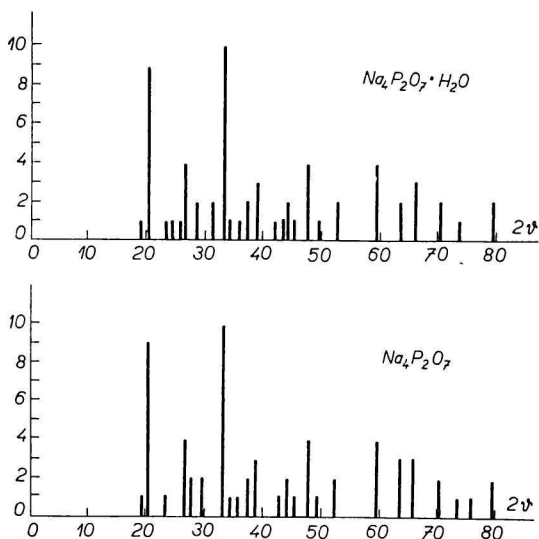


Abb. 5. Diffraktogramme $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ angeführt. Diese Diffraktogramme wurden auf dem Gerät Mikrometa (tschechoslowakischer Erzeugung) angefertigt, u. zw. in einer Kammera vom \varnothing 114,6 mm mit einer $\text{CuK}\alpha$ Strahlung unter Verwendung eines Ni-Filters bei einer Spannung von 28 kV und einer Intensität von 28 mA Belichtungszeit 20 Stdn.

Tabelle 1

 Gegenüberstellung der UR-Spektren von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$		$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [9]	Zuordnung
434	s	435	s				
438	s	442	s				
498	st	498	st	485	m	465 s Ra*	$\delta_s(\text{PO}_3)$
527	st	528	st	500	m	515 s Ra*	
540	m	541	m				
560—570	ssst	568—574	ssst				
580	ssst	581	ssst	560—650	ssst	600 sst	$\delta_{as}(\text{PO}_3)$
640	m	630	m				
739	st	743	st	728	m	730 st	$\nu_s(\text{POP})$
		866	ss	820	s		
		926	ssst	912	m	915 st	$\nu_{as}(\text{POP})$
		942	ssst	948	st		
905—925	ssst	995	st	1009	s	986 m	$\nu_s(\text{PO}_3)$
997	st	1035	st	1032	s	1024 m	
1035	st	1134	ssst	1106	ssst	1122 sst	
1127	ssst	1163	ssst	1111—1145	ssst	1135 sst	$\nu_{as}(\text{PO}_3)$
1130—1175	ssst	1177	ssst			1150 sst	
1178	ssst	1621	ss	1618	ss		
1625	ss	1640—1700	ss	1670—1690	m		$\delta(\text{HOH})$
		3280—3530	s	3160—3540	ssst		$\nu_s(\text{OH}_2)$
		3530—3640	s	3560—3590	ssst		$\nu_{as}(\text{OH}_2)$

*Aus dem Raman-Spektrum.

ss - sehr schwach, s - schwach, m - mittel, sst - sehr stark, st - stark.

Die chromatographische Analyse der Peroxidphosphate und deren Zersetzungsprodukte wurde gemäß [4, 5] nach der aufsteigenden Methode auf Papier Whatman Nr. 4 durchgeführt. Es wurde das saure Lösungsmittel II benutzt. Die Lagen der Flecken der Peroxidphosphate und deren Zersetzungsprodukte wurden mit der Lage der Flecken einer Testsubstanz verglichen. Die Lagen der Flecken der Peroxidphosphate zeigen, daß sich das Ion $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ in der mobilen Phase ohne Zersetzung zwischen das Triphosphat und das Diphosphat bewegt. Das Produkt der thermischen Zersetzung war stets chromatographisch reines Diphosphat.

Die Gegenüberstellung der UR-Spektren des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 1) zeigt die absolute Übereinstimmung in der Lage jener Absorptionsbanden, die den Valenz- und Deformationsschwingungen der PO_3 -Gruppen zugehörig sind, und in der Lage jener Absorptionsbanden, die den Schwingungen der $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ zugehören. Im Spektrum des Monohydrats und Dekahydrats kommen außerdem die Deformations- und Valenzschwingungen des Wassers zum Ausdruck. Aus deren Lage $\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ zwischen $1640-1700\text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{OH})$ $3280-3530\text{ cm}^{-1}$ und $3530-3640\text{ cm}^{-1}$ kann man gemäß [9] schließen, daß das Wassermolekül im

Monohydrat des Natriumdiphosphats den Charakter von Kristallwasser aufweist. Überraschend ist die Tatsache, daß es zur Abspaltung dieses Wassers aus $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erst bei einer Temperatur von 490—500°C kommt. Der Erklärung für diese Tatsache wird auch weiterhin Aufmerksamkeit zugewendet werden.

Herrn RNDr. J. Toužín, dem Fachassistenten des Instituts, sei an dieser Stelle für die Anfertigung und Auswertung der UR-Spektren unser Dank ausgesprochen.

Literatur

1. Volnov I. I., *Usp. Chim.* **34**, 211 (1965).
2. Paulik F., Paulik J., Erdey L., *Z. Anal. Chem.* **160**, 241 (1958).
3. Paulik F., Paulik J., Erdey L., *Chem. Tech. (Berlin)* **14**, 533 (1962).
4. Simon A., Richter H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **302**, 165 (1969).
5. Fichter F., Gutzwiller F., *Helv. Chim. Acta* **11**, 325 (1928).
6. Grunze H., Thillo E., *Sitzungsber. d. Deutsch. Akad. d. Wiss.*, 2. Auflg., Berlin 1955.
7. Schenk P. W., Vietzke H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **326**, 152 (1963).
8. Corbridge D. E. C., Lowe E. I., *J. Chem. Soc. (London)* **1954**, 4555.
9. Bues W., Gehrke W. H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **288**, 291 (1956).

Übersetzt von K. Ullrich