

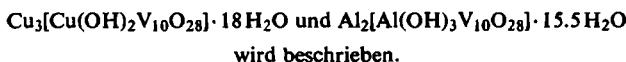
## KARL FRIEDRICH JAHR und FRITZ PREUSS

## Ein neues Verfahren zur Darstellung von Decavanadaten

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 3. April 1965)

Bei der Umsetzung von freier Decavanadinsäure mit Metallacetaten bilden sich Decavanadate in sehr reiner Form mit 0,4, 0,6, 0,8 und 0,9 Grammäquivalenten Kation pro Grammatom Vanadin. Es werden Salze des Cäsums, Silbers, Magnesiums, Bariums, Kupfers, Zinks, Cadmiums, Aluminiums und Lanthans, zum Teil erstmalig, dargestellt. — Die Bildung von zwei höherbasigen komplexen Decavanadaten der Formel



Die freie Decavanadinsäure existiert nur in wäßriger Lösung und ist als sechsbasige Säure  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  zu formulieren. Sie dissoziiert in drei Stufen und bildet die Anionen  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ ,  $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$  und  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ . Demnach sind nur Salze der Decavanadinsäure mit den „Base/Säure-Verhältnissen“  $\text{Me}^1\text{O}$  bzw.  $\text{Me}^{11}\text{O}$  bzw.  $1/3 \text{Me}^{11}\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$  wie 0,4:1, 0,5:1 und 0,6:1 zu erwarten. Es existieren jedoch auch Vanadate mit einem höheren Base/Säure-Verhältnis als 0,6:1, die aufgrund ihrer Farbe und Eigenschaften als Decavanadate anzusprechen sind, z. B. ein Bariumsalz  $4\text{BaO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ <sup>1)</sup> (1) und ein Natrium-Kupfersalz  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CuO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ <sup>2)</sup> (2).

Durch Leitfähigkeitstitrationen konnten *Jahr, Fuchs und Preuss*<sup>3)</sup> zeigen, daß Decavanadat-Ionen in Lösung Komplexe mit Kationen bilden. Die Komplexbildung ist dabei weitgehend abhängig vom Ionenradius und der Ladung der Kationen. Wir nehmen an<sup>3)</sup>, daß das Decavanadat-Ion in wäßriger Lösung etwa kugelförmigen Bau hat und einen Hohlraum besitzt, in den ein hydratisiertes Kation unter Bildung eines Einschlußkomplexes eindringen kann. Durch die Feldwirkung des umhüllenden sauerstoffreichen Polyanions wird Wasserstoff des Hydratwassers am Kation acid, so daß das Decavanadat-Ion Kationen über das Base/Säure-Verhältnis 0,6:1 hinaus unter Bildung von höherbasigen Salzen zu binden vermag. Die Verbindungen 1 und 2 lassen sich daher in Analogie zu den Verhältnissen in Lösung als höherbasige komplexe Decavanadate  $\text{Ba}_3[\text{Ba}(\text{OH})_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot \text{aq}$  und  $\text{Na}_2\text{Cu}_3[\text{Cu}(\text{OH})_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot \text{aq}$  formulieren.

*Evans jr., Swallow und Barnes*<sup>4)</sup> haben kürzlich die Struktur der festen Salze  $\text{K}_2^+\text{Zn}_2^{2+}\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}_3^{2+}\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  röntgenographisch untersucht und gefunden, daß das Decavanadat hier als äußerst kompaktes Polyanion vorliegt,

1) *G. Jander und K. F. Jahr, Z. anorg. allg. Chem.* **211**, 49 (1933).

2) *A. Morette und N. Strupler, C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **249**, 236 (1959); *Bull. Soc. chim. France, Mém.*, Sér. 5, **28**, 154 (1961).

3) *K. F. Jahr, J. Fuchs und F. Preuss, Chem. Ber.* **96**, 556 (1963).

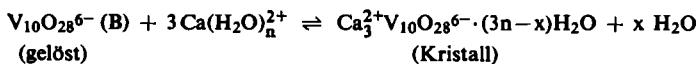
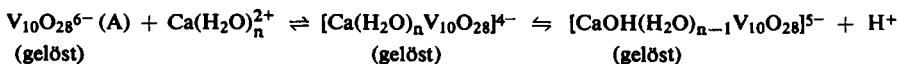
4) *H. T. Evans jr., A. G. Swallow und W. H. Barnes, J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4209 (1964).

das aus 10 miteinander über gemeinsame Kanten verbundenen  $\text{VO}_6$ -Oktaedern aufgebaut ist. Dieses Polyanion enthält nur zwei kleine tetraedrische Hohlräume, kann also die von uns in wäßriger Lösung immer wieder beobachtete Einschluß-Komplexbildung mit hydratisierten Kationen, die stets im Verhältnis



und oft unter Protonenabspaltung aus dem Hydratwasser des eingeschlossenen Kations erfolgt, nicht erklären.

Wir schließen daraus, daß das Decavanadat-Ion (A), das in wäßriger Lösung Kationenkomplexe bilden kann, völlig anders strukturiert sein muß als das Decavanadat-Ion (B), das in den oben genannten festen Decavanadaten röntgenographisch nachgewiesen worden ist. Das Decavanadat-Ion (A) steht nun einerseits, zusammen mit dem komplexbildenden Kation, im Gleichgewicht mit dem Kationenkomplex und den bei der Komplexbildung etwa freiwerdenden Wasserstoff-Ionen. Andererseits kann es sich reversibel in ein Isomeres (B) umlagern, das zusammen mit den Kationen Decavanadatkristalle zu bilden vermag, z. B.:



Prinzipiell könnte auch das lockerer aufgebaute Decavanadat-Ion (A) in ein Kristallgitter eintreten und dann, zusammen mit den Kationen, eine andere, polymorphe Modifikation bilden. Wenn es nicht dazu kommt, kann dies allein auf eine extrem geringe Keimbildungshäufigkeit zurückgeführt werden.

#### ALTE VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG VON DECAVANADATEN

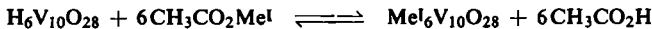
Alkalidecavanadate erhält man am besten aus Metavanadatlösungen durch Ansäuern mit der berechneten Menge Essigsäure oder Perchlorsäure. Auch führt die Neutralisation der freien Decavanadinsäure mit Alkalihydroxid bzw. Alkalicarbonat zu den entsprechenden Decavanadaten. Die Decavanadate der Erdalkalien<sup>1)</sup> und der übrigen Metalle lassen sich auf diesem Wege nicht darstellen, da die Metavanadate, Hydroxide und Carbonate dieser Elemente in Wasser kaum löslich sind. Diese Salze der Decavanadinsäure werden teilweise durch Umsetzung von Alkalidecavanadatlösungen mit Metallsalzlösungen gewonnen, wobei häufig keine reinen Verbindungen erhalten werden, sondern Doppelsalze<sup>2)</sup> mit den Alkalidecavanadaten oder Produkte, die wegen des in Decavanadatlösungen bestehenden Gleichgewichtes mit Metavanadat-Ionen durch Metavanadate und höherbasige Vanadate verunreinigt sind. Decavanadate organischer Basen lassen sich analog den Alkalosalzen darstellen. Nach Fuchs und Jahr<sup>3)</sup> bilden sich Decavanadate schwächer organischer Basen auch bei der Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart der Base.

5) Dissertation. R. Münzer, Techn. Hochschule Berlin 1921 (Manuskript), zitiert von A. Rosenheim, Z. anorg. allg. Chem. 220, 87 (1934).

6) J. Fuchs und K. F. Jahr, Chem. Ber. 96, 2460 (1963).

## EINE NEUE DARSTELLUNGSMETHODE

Decavanadate lassen sich in sehr reiner Form gewinnen, wenn man freie Decavanadinsäure mit äquivalenten Mengen eines Acetats umsetzt, das in Wasser und verdünnten Säuren löslich ist, z. B.:



Nach Zugabe des Acetats stellt sich der pH-Wert der Lösung je nach zugesetztem Kation in einem Bereich von 3 – 5 ein, da die Acetat-Ionen die von der mittelstarken Decavanadinsäure abdissoziierten  $\text{H}^+$  wegpuffern unter Bildung von schwach dissoziierter Essigsäure, wodurch das Gleichgewicht weitgehend auf die Seite des Decavanadates verschoben wird. Dieses Puffergebiet bewirkt, daß auch bei Zusatz von nicht äquivalenten Mengen Acetat nur ein einziges Salz der gleichen Zusammensetzung aus der Lösung isoliert werden kann.

Es werden Decavanadate mit verschiedenen Base/Säure-Verhältnissen von folgenden Kationen dargestellt:

Base/Säure-Verhältnis	Kation
0.4 : 1	$\text{Cs}^+$
0.6 : 1	$\text{Ag}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{La}^{3+}$
0.8 : 1	$\text{Cu}^{2+}$
0.9 : 1	$\text{Al}^{3+}$

Salze des Wismuts und Thoriums lassen sich wegen der Unlöslichkeit ihrer basischen Acetate in Decavanadinsäurelösungen nicht gewinnen. Die Umsetzung der freien Decavanadinsäure mit Metallsalzen von Mineralsäuren, z. B. Sulfaten, führt nicht zur Bildung von Decavanadaten, da die bei der Reaktion gebildete Schwefelsäure im Gegensatz zur schwach dissoziierten Essigsäure die Decavanadatlösung zu sauer und infolgedessen instabil macht. Aus solchen Lösungen scheidet sich schon nach kurzer Zeit Vanadinpentoxid-hydrat ab.

## KRISTALLISIERTE HÖHERBASIGE KOMPLEXE DECAVANADATE

Die Reaktion von freier Decavanadinsäure mit Kupfer(II)-acetat bzw. basischem Aluminiumacetat führt zu zwei weiteren höherbasigen komplexen Decavanadaten der Formel  $\text{Cu}_3[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (3) bzw.  $\text{Al}_2[\text{Al}(\text{OH})_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 15.5\text{H}_2\text{O}$  (4). Die den Verbindungen 3 und 4 zugrundeliegenden komplexen Anionen  $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{n-2}\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  und  $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{n-3}\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  konnten von Jahr und Mitarbeitern<sup>3)</sup> durch Leitfähigkeitstitrationen auch in Lösung nachgewiesen werden. Bei der Umsetzung von freier Decavanadinsäure mit Bariumacetat kristallisiert aus der Lösung nur das normale Decavanadat  $\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{aq}$ , während das höherbasige komplexe Bariumdecavanadat 1 nur aus Lösungen mit einem höheren pH erhalten wird, wie er sich durch die Pufferwirkung des in der Lösung vorhandenen Natriumacetats einstellt. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen überein, die gezeigt haben, daß die freie Decavanadinsäure mit Erdalkali-Kationen keine Komplexe bildet und daß die Komplexbildung in Decavanadatlösungen mit kleiner werdender  $[\text{H}^+]$  zunimmt.

Ergebnisse präparativer Arbeiten über weitere Decavanadate des Kupfers und Lanthans mit einem höheren Base/Säure-Verhältnis als 0.6:1 werden wir in Kürze mitteilen.

Wir danken herzlich für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch die Gewährung von ERP-Mitteln.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Decavanadinsäure* ( $H_6V_{10}O_{28}$ )<sup>7)</sup>: 3.64 g reinstes *Vanadinpentoxid* (1/50 Mol) werden unter Zusatz von 50 ccm  $H_2O_2$ -Lösung (30-proz.) in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1000 ccm aufgefüllt. Nach mehreren Tagen endet die Sauerstoffentwicklung, und es resultiert eine *Decavanadinsäure*-Lösung, die 0.004 m an  $H_6V_{10}O_{28}$  ist.

2. *Tetracäsiump-dihydrogendifcavanadat-5-Wasser* ( $Cs_4H_2V_{10}O_{28} \cdot 5H_2O$ ): 3.91 g *Cäsiump-carbonat* (3/250 Mol) werden in wenig Wasser gelöst und mit 1.45 g *Eisessig* (6/250 Mol) versetzt. Die Lösung wird zur Vertreibung des Kohlendioxids gekocht, abgekühlt und anschließend tropfenweise unter Rühren zu 1000 ccm 0.004 m  $H_6V_{10}O_{28}$  gegeben. Nach Einengen bei Raumtemperatur im Rotations-Vakuumverdampfer auf ein kleines Volumen werden die orangefarbenen Kristalle abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet. In kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leicht lösliche Kristalle.

$Cs_4H_2V_{10}O_{28} \cdot 5H_2O$  (1581.2) Ber. Cs 33.62 V 32.22 Gef. Cs 34.06 V 32.33

3. *Hexasilberdecavanadat-4-Wasser* ( $Ag_6V_{10}O_{28} \cdot 4H_2O$ ): 4.01 g *Silberacetat* (6/250 Mol) werden in der Hitze in 500 ccm Wasser gelöst, abgekühlt und langsam unter kräftigem Rühren zu 1000 ccm 0.004 m  $H_6V_{10}O_{28}$  zugesetzt, wobei sofort ein rotorangefarbener Niederschlag ausfällt. Nach Stehenlassen über Nacht und Absaugen wird die Substanz dreimal gründlich mit Wasser gewaschen, auf einer Tonkachel abgepreßt und über Blaugel getrocknet. Rotbraune Verbindung, in kaltem und heißem Wasser unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren nur nach längerem Kochen unter Zersetzung löslich.

$Ag_6V_{10}O_{28} \cdot 4H_2O$  (1676.8) Ber. Ag 38.60 V 30.38 Gef. Ag 38.65 V 30.43

4. *Trimagnesiumdecavanadat-20-Wasser* ( $Mg_3V_{10}O_{28} \cdot 20H_2O$ )<sup>8,9)</sup>: 2.57 g *Magnesiumacetat-4-Wasser* (3/250 Mol) werden in wenig Wasser gelöst und unter Rühren zu 1000 ccm 0.004 m  $H_6V_{10}O_{28}$  gegeben. Die klare Lösung wird bei Raumtemperatur auf 100 ccm im Rotations-Vakuumverdampfer eingeengt und langsam unter Schütteln mit 100 ccm Aceton versetzt. Scheidet sich hierbei die Verbindung als feiner Niederschlag aus, so wird sie mit wenig Wasser gerade wieder gelöst und durch Zusatz von wenig Aceton zur Kristallisation gebracht. Die Verbindung wird einmal unter Zugabe von Aceton aus wenig kaltem Wasser umkristallisiert, abgesaugt, mit Aceton gewaschen und über Blaugel getrocknet. Prächtige, orangefarbene Kristalle, in Wasser sehr leicht löslich.

$Mg_3V_{10}O_{28} \cdot 20H_2O$  (1390.8) Ber. Mg 5.25 V 36.63 Gef. Mg 5.22 V 36.69

5. *Tribariumdecavanadat-19-Wasser* ( $Ba_3V_{10}O_{28} \cdot 19H_2O$ )<sup>10)</sup>: 3.07 g *Bariumacetat* (3/250 Mol) werden in wenig Wasser gelöst und unter Rühren zu 1000 ccm 0.004 m  $H_6V_{10}O_{28}$  gegeben. Die Lösung beginnt sich langsam zu trüben, wird nach einiger Zeit filtriert und über Nacht stehengelassen, wobei Kristalle in reichlicher Menge ausfallen. Sie werden abgesaugt, mit

7) K. F. Jahr, Naturforsch. Med. Dtschl. 1939 – 1946, Band 25, S. 176ff.

8) Vgl. H. Baker und R. Sugiura, J. chem. Soc. [London] 35, 715 (1879).

9) Vgl. O. Manasse, Liebigs Ann. Chem. 240, 23 (1887).

10) Vgl. A. Rosenheim, Z. anorg. allg. Chem. 96, 139 (1916).

kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet. Orangerote Kristalle, in Wasser schwer löslich.

$\text{Ba}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  (1711.9) Ber. Ba 24.07 V 29.76 Gef. Ba 24.30 V 29.72

6. *Tetrakupfer(II)-decavanadat-19-Wasser* (3): 3.19 g *Kupfer(II)-acetat-1-Wasser* ( $\frac{4}{250}$  Mol) werden in wenig Wasser gelöst und unter Rühren zu 1000 ccm 0.004 m  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  gegeben. Nach einiger Zeit wird die Lösung filtriert, bei Raumtemperatur im Rotations-Vakuumverdampfer auf 70 ccm eingeengt, noch einmal filtriert und langsam mit 120 ccm Aceton versetzt. Der feine Niederschlag wird mit Aceton gewaschen, auf einer Tonkachel abgepreßt und über Blaugel getrocknet. Gelbgrüne Substanz, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in sehr verdünnter Essigsäure.

$\text{Cu}_3[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (1570.0) Ber. Cu 16.19 V 32.45 Gef. Cu 16.13 V 32.28

7. *Trizinkdecavanadat-16-Wasser* ( $\text{Zn}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ): 2.63 g ( $\frac{3}{250}$  Mol) *Zinkacetat-2-Wasser* werden in wenig Wasser gelöst und unter Rühren zu 1000 ccm 0.004 m  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  gegeben. Die klare Lösung wird bei Raumtemperatur im Rotations-Vakuumverdampfer auf 70 ccm eingeengt und unter kräftigem Schütteln mit 150 ccm Aceton versetzt. Der feine Niederschlag wird mit Wasser gerade wieder in Lösung gebracht. Nach Zusatz von wenig Aceton werden Kristalle erhalten, die mit Aceton gewaschen und über Blaugel getrocknet werden. Goldgelb-orange gefarbene Kristalle, in Wasser leicht löslich, lichtempfindlich im trockenen Zustand, färben sich dabei (vermutlich durch Reduktion zu niedrigeren Wertigkeitsstufen des Vanadins) hellgrün.

$\text{Zn}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (1441.9) Ber. Zn 13.60 V 35.34 Gef. Zn 13.59 V 35.12

8. *Tricadmiumdecavanadat-15-Wasser* ( $\text{Cd}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ): Es werden 3.20 g *Cadmiumacetat-2-Wasser* ( $\frac{3}{250}$  Mol) eingesetzt; es wird analog der Vorschrift 7. verfahren. Gelb-orange gefarbene Kristalle, leicht löslich in Wasser.

$\text{Cd}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (1565.0) Ber. Cd 21.55 V 32.56 Gef. Cd 21.58 V 32.56

9. *Trialuminiumdecavanadat-15.5-Wasser* (4): 1.66 g *basisches Aluminiumacetat* mit ca. 13% Al ( $\frac{2}{250}$  Mol) werden in wenig Wasser aufgeschlämmt und mit 1000 ccm 0.004 m  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  versetzt. Die Mischung wird zwei Tage tagsüber kräftig gerührt, wobei der größte Teil des basischen Aluminiumacetats in Lösung geht. Nach Filtration wird die klare Lösung bei Raumtemperatur im Rotations-Vakuumverdampfer auf 70 ccm eingeengt und unter Schütteln mit 130–150 ccm Aceton versetzt. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen; die Kristalle werden mit wenig Wasser, anschließend mit Aceton, gewaschen und über Blaugel getrocknet. Orange gefarbene Kristalle, in kaltem und heißem Wasser wenig löslich, in verdünnter Essigsäure dagegen sehr leicht löslich.

$\text{Al}_2[\text{Al}(\text{OH})_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 15.5\text{H}_2\text{O}$  (1368.7) Ber. Al 5.91 V 37.23 Gef. Al 5.97 V 37.17

10. *Dilanthandecavanadat-18-Wasser* ( $\text{La}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ): 2.75 g *Lanthanacetat-1.5-Wasser* ( $\frac{2}{250}$  Mol) werden unter Erwärmen in 100 ccm Wasser gelöst und nach dem Erkalten zu 1000 ccm 0.004 m  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  gegeben. Nach einiger Zeit wird die trübe Lösung filtriert und bei Raumtemperatur im Rotations-Vakuumverdampfer auf 30 ccm eingeengt. Die Kristalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet. Orangerote Kristalle, in Wasser nur mäßig löslich.

$\text{La}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (1559.6) Ber. La 17.81 V 32.67 Gef. La 17.74 V 32.63

*Analysenmethoden:* Der Wassergehalt wird rechnerisch ermittelt aus der Differenz der Summe von basischem und saurem Oxid zu 100%.

Die Bestimmung des Vanadins erfolgt mit FeII-Lösung durch Titration unter Verwendung von *N*-methyl-diphenylamin-*p*-sulfonsaurem Natrium als Redoxindikator<sup>11, 12)</sup>. Ag<sup>+</sup> und Cu<sup>2+</sup> stören die Titration; sie werden aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch abgeschieden und ausgewogen. Das in der Lösung verbleibende Vanadin wird nach Oxydation mit Perhydrol bei einem pH von 5.2<sup>13)</sup> durch ferrometrische Titration bestimmt. Die Cäsium-Bestimmung erfolgt mit Kalignost (Natrium-tetraphenylboranat)<sup>14, 15)</sup>. Magnesium wird aus citronensäurehaltiger Lösung als Mg(NH<sub>4</sub>)PO<sub>4</sub> gefällt und in Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> übergeführt. Barium gelangt als BaSO<sub>4</sub> zur Auswaage. Zink wird, nach Füllung des Vanadins aus stark schwefelsaurer Lösung mit Cupferron (Nitroso-phenylhydroxylamin-ammonium), über das Zn(NH<sub>4</sub>)PO<sub>4</sub> als Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bestimmt. Cadmium wird als CdS abgeschieden und in CdSO<sub>4</sub> übergeführt. Zur Bestimmung des Aluminiums wird zuvor das Vanadin aus weinsäurehaltiger Lösung, die 5 Vol.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, mit Cupferron abgeschieden; anschließend wird das Aluminium als Oxinat<sup>16)</sup> bestimmt. Lanthan wird als Oxalat gefällt und zum La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verglüht.

<sup>11)</sup> J. Knop und M. Knopova, Z. analyt. Chem. **122**, 183 (1941).

<sup>12)</sup> Vgl. E. Blasius und G. Wittwer, in „Neuere maßanalytische Methoden“, herausgegeben von G. Jander, „Die chemische Analyse“, Bd. 33, S. 272, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1956.

<sup>13)</sup> H. H. Willard und F. Fenwick, J. Amer. chem. Soc. **45**, 91 (1923).

<sup>14)</sup> P. Raff und W. Brotz, Z. analyt. Chem. **133**, 241 (1951).

<sup>15)</sup> W. Geilmann und W. Gebauhr, Z. analyt. Chem. **139**, 161 (1953).

<sup>16)</sup> J. Kolthoff und E. B. Sandell, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1900 (1928).