

# THERMISCHE UNTERSUCHUNG VON EISEN(III)HYDROXYDNIEDERSCHLÄGEN

Von

L. ERDEY, G. LIPTAY, S. GÁL und F. PAULIK

Lehrstuhl für Allgemeine Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 7. März 1961)

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Eisen(III)ionen pflegt man das Eisen zumeist als Eisen(III)hydroxyd zu fällen und nach entsprechender Wärmebehandlung als Eisen(III)oxyd zu wiegen. Eine große Zahl von Forschern befaßte sich mit Versuchen, die auf eine Herabsetzung der zum Glühen erforderlichen hohen Temperaturen abzielten. Da aber die Struktur des Eisen(III)hydroxyds in hohem Maße von den Versuchsumständen abhängig ist, kann die geringste Änderung der Versuchsbedingungen statt zur Abscheidung des Niederschlages zum Ausfallen eines voluminösen, schlecht filtrierbaren Gels führen. Wir setzten uns das Ziel, das thermische Verhalten der nach verschiedenen Methoden gefällten Eisen(III)hydroxydniederschläge zu untersuchen, um auf Grund unserer Ergebnisse auf die Struktur und richtige Wärmebehandlung der einzelnen Niederschläge folgern zu können. Die Gewichtsbeständigkeit analytischer Niederschläge und somit auch die Gewichtsbeständigkeit einiger Eisen(III)hydroxydniederschläge wurde bereits von C. DUVAL und Mitarbeiter [1] untersucht. Da es diesen Forschern nur um die Ermittlung der Gewichtsbeständigkeit ging, genügte zu ihren Versuchen die thermogravimetrische Untersuchung der Niederschläge.

Wir führten unsere Versuche einerseits mit der derivierenden Thermowaage [2] aus, mit der sich die auch quantitativ auswertbaren thermogravimetrischen (TG-) Kurven und die die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung anzeigenden derivativthermogravimetrischen (DTG-) Kurven aufnehmen lassen, andererseits mit der differentialthermoanalytischen Vorrichtung aus, die die Ermittlung der die Enthalpieänderung der Probe anzeigenden Kurven gestattet. Aus den derart bestimmten Gewichts- und Enthalpieänderungen der untersuchten Niederschläge wünschten wir auf deren Struktur und Zusammensetzung zu schließen. Es ist zu bemerken, daß mit Hilfe des Derivatographen die erwähnten Kurven gleichzeitig und automatisch ermittelt werden können [3].

*Versuchsumstände* : Die Konstruktion und Arbeitsweise der bei unseren Versuchen verwendeten derivierenden Thermowaage und differentialthermoanalytischen (DTA-) Vorrichtung wurde in einer früheren Veröffentlichung [2]

bereits beschrieben. Wir führten unsere derivativthermogravimetrischen Untersuchungen mit etwa 0,5 g, die differentialthermoanalytischen dagegen mit etwa 1 g Substanzmenge durch. Die Aufheizungsgeschwindigkeit betrug in beiden Fällen 10 °C/Minute. Auf einen wesentlichen Unterschied in den Versuchsumständen muß aber schon jetzt hingewiesen werden. Die derivierende Thermowaage mißt nämlich die Temperatur des Ofenlufttraumes, die DTA-Vorrichtung hingegen die der Probe. Daraus erklärt sich die Tatsache, daß zwischen den charakteristischen Temperaturen der einzelnen Umwandlungen oft bedeutende Abweichungen zu beobachten sind [2]. Betont sei jedoch, daß der Derivatograph auch diesen methodischen Fehler vollständig beseitigt [3].

Die untersuchten Niederschläge wurden aus einer etwa 5% Salzsäure enthaltenden Eisen(III)chloridlösung gefällt. Die nach verschiedenen Methoden gefällten Eisen(III)hydroxydniederschläge wurden vorschriftsgemäß auf Glasfilter abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 40 °C getrocknet. Die lufttrockenen Niederschläge wurden in das Platingefäß der derivierenden Thermowaage eingewogen.

### Ergebnisse

Der Eisengehalt der einzelnen Niederschläge wurde aus den für die Versuchszwecke bereits vorbereiteten Proben ascorbinometrisch bestimmt [4]. Der Eisengehalt der eingewogenen Probe war demgemäß in jedem Falle bekannt. Vergleichshalber rechneten wir die auf der TG-Kurve erhaltenen Werte in der Weise um, daß der Eisengehalt 1000 mg entsprach. Dadurch ließen sich die Ergebnisse in einem und demselben Maßstab angeben und auch die gleichen stöchiometrischen Höhenstufen auf das Diagramm auftragen.

#### 1. Füllen mit Ammoniaklösung

Der Niederschlag wurde nach TREADWELL [5] aus warmer Lösung mit Ammoniak gefällt. Die Ergebnisse der thermischen Messungen sind in Abb. 1 aufgetragen. (Die obere Kurve ist die DTA-, die mittlere die DTG- und die untere die TG-Kurve.) Wie aus der thermogravimetrischen Kurve ersichtlich, gab der Niederschlag bis 480 °C seinen Wassergehalt größtenteils ab, der Rückstand setzte sich jedoch zu gewichtsbeständigem Eisen(III)oxyd erst bei einer Temperatur von über 860 °C um. Der Gewichtsverlust zwischen 480 und 860 °C beträgt nur etwa 0,3%. Wie aus der DTG-Kurve ersichtlich, entwich das Wasser in einer Stufe. Die DTA-Kurve zeigt einen ähnlichen Verlauf, doch meldet sich bei 460 °C eine exotherme Spitze, die sich bei den nach verschiedenen Methoden gefällten Eisen(III)hydroxyden im allgemeinen auffinden läßt und die auf eine strukturelle Umsetzung hinweist.

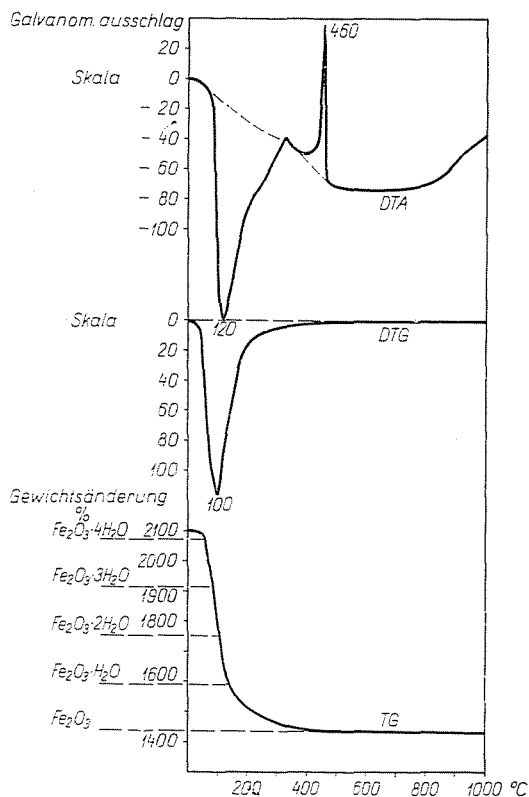


Abb. 1

## 2. Fällern mit Ammoniakgas

Durch die auf 70 °C erwärmte Lösung wurde langsam strömendes Ammoniakgas geleitet. Die thermoanalytischen Kurven des erhaltenen Niederschlages sind in Abb. 2 dargestellt. Die Kurven verlaufen ähnlich wie die thermoanalytischen Kurven des mit Ammoniaklösung gefällten Niederschlages. Die Wasserabgabe erfolgte auch hier in einer Stufe u. zw. mit maximaler Geschwindigkeit bei 100 °C. Obwohl bis 500 °C beinahe das gesamte Wasser entwichen war, konnte bis 860 °C noch ein weiterer, 0,6%iger Gewichtsverlust beobachtet werden. Auf der DTA-Kurve zeigte sich eine exotherme Spitze ohne Gewichtsänderung, die auf eine Umkristallisation hinweist.

## 3. Fällern mit Ammoniaklösung in alkoholischem Medium

Der Niederschlag wurde nach DAVIDSON [6] aus heißer, 50 Vol% Äthylalkohol enthaltender Lösung mit Ammoniaklösung gefällt. Das thermische Verhalten des Niederschlages ist in Abb. 3 graphisch dargestellt. Wie aus der

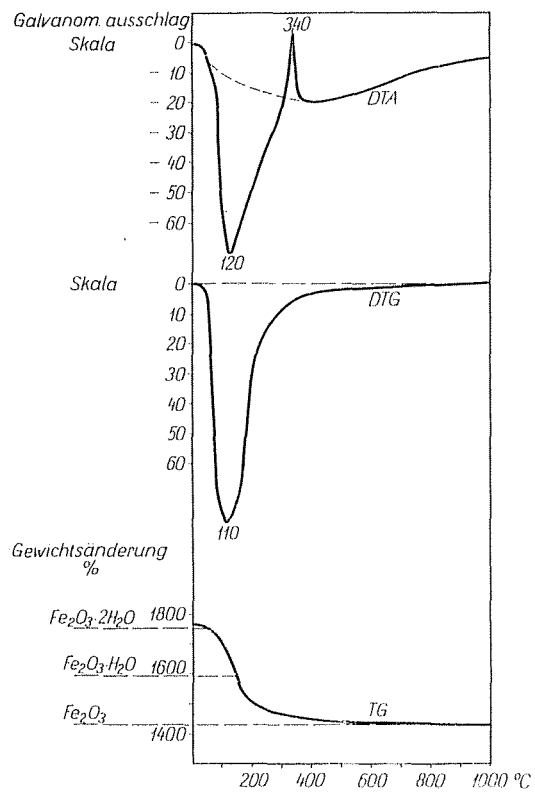


Abb. 2

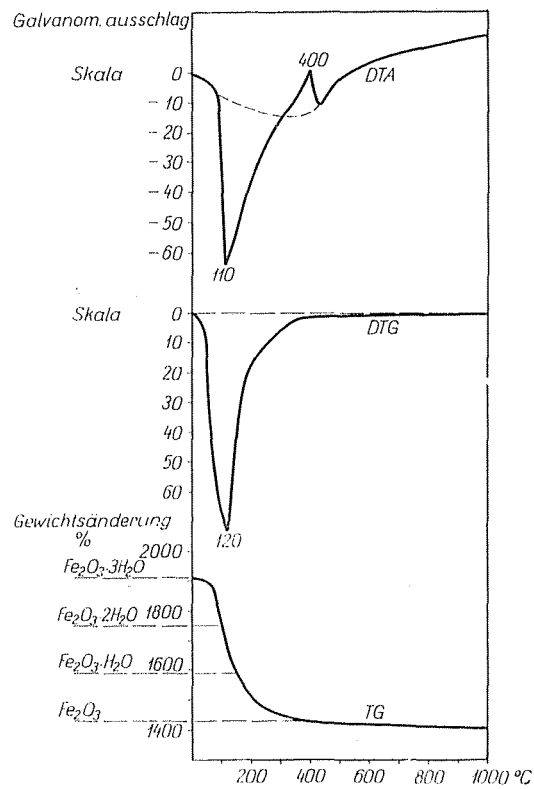


Abb. 3

TG-Kurve ersichtlich, enthielt der amorphe Niederschlag etwa 2 Mol Wasser. Der Niederschlag, dessen thermische Eigenschaften mit denjenigen der beiden bereits angeführten Niederschläge übereinstimmten, wurde bei einer Temperatur von über 900 °C gewichtsbeständig.

#### 4. Fälln mit Ammoniumnitrit

Der Niederschlag wurde gemäß SCHIRM [7] aus warmer Lösung mit Ammoniumnitrit gefällt. Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen gehen aus Abb. 4 hervor. Der Wassergehalt entwich in einer Stufe bis zu etwa

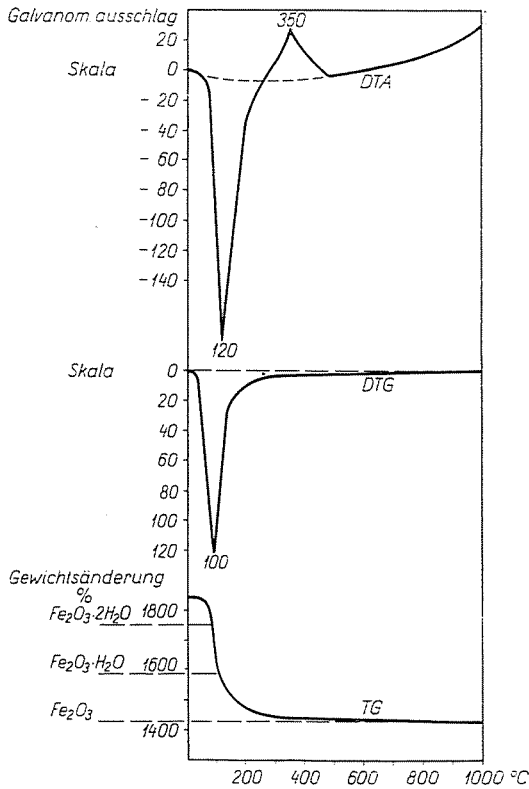


Abb. 4

320 °C, Eisen(III)oxyd von stöchiometrischer Zusammensetzung entstand jedoch erst bei 840 °C. Die die Umkristallisation andeutende exothermische Spitze auf der DTA-Kurve war auch in diesem Falle auffindbar.

## 5. Fälln mit Pyridin

Der Niederschlag wurde nach MENDEZ und PINTO [8] mit Pyridin gefällt. Er fiel mit etwa 3 Mol Wassergehalt aus. Die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen finden sich in Abb. 5. Wie die TG- und DTG-Kurven beweisen, entwich der größte Teil des Wassergehaltes in einer Stufe. Über 200 °C nahm die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung beträchtlich ab, der Nieder-

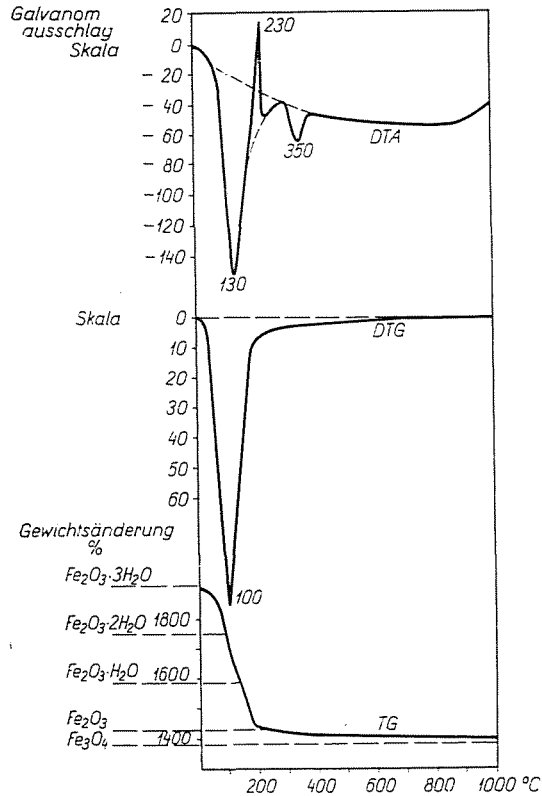


Abb. 5

schlag wurde nur bei etwa 800 °C gewichtsbeständig. Bei diesem Niederschlag zeigte sich eine strukturelle Umsetzung bei 230 °C. Dieser exotherme Vorgang setzte gegen Ende des endothermen Vorganges plötzlich ein, indem er sich auf die endotherme Kurve des Wasserverlustes superponierte. Mit Beendigung dieses exothermen Vorganges verläuft die Kurve wie zuvor in endothermischer Richtung. Mit einer Spitzentemperatur von 350 °C läßt sich noch ein weiteres endothermisches Maximum beobachten.

## 6. Fällen mit Natriumazetat

Der Niederschlag wurde nach BORCK [9] aus einer 5% Essigsäure enthaltenden Lösung mit Natriumazetat gefällt und die niederschlaghaltige Lösung aufgeköcht. Wie aus Abb. 6 ersichtlich, entwich das Gelwasser des Niederschlages schon bei etwa 150 °C, wonach bei 220 °C ein weiterer Zerfallsvorgang einsetzte. Von 300 °C an war die Gewichtsänderung nur geringfügig

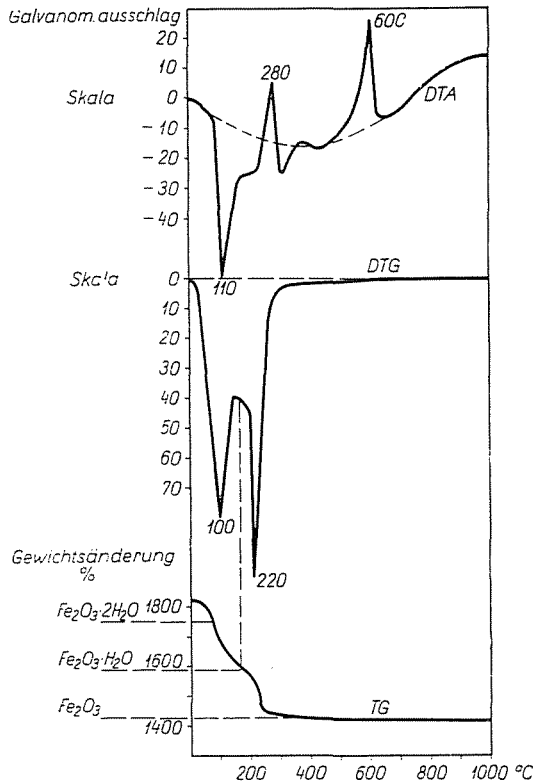
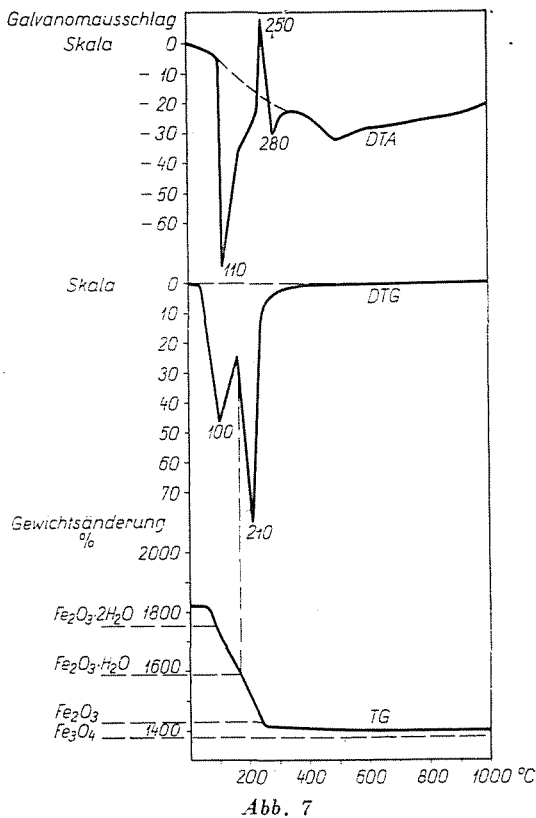


Abb. 6

und das restliche Eisen(III)oxyd wurde erst bei einer Temperatur von über 750 °C gewichtsbeständig. Auch auf der DTA-Kurve zeigten sich zwei endothermische Spitzen, da sich aber auf letztere der exotherme Vorgang der Umkristallisation superponierte, läßt sich durch Kurvenaddition nur eine kleine Einbuchtung beobachten. Bei 600 °C meldete sich noch ein weiterer exothermer, mit Gewichtsänderung praktisch nicht verbundener Vorgang.

## 7. Fälln mit Natriumformiat

Der Niederschlag wurde nach FUNK [10] durch Fällung mit Natriumformiat und durch nachträgliches Aufkochen der Lösung bereitet. Das Thermogramm dieses Niederschlages ist demjenigen des mit Natriumazetat gefällten



Niederschlages sehr ähnlich und unterscheidet sich davon nur insofern, als sich der zweite mit Gewichtsverlust nicht verbundene Vorgang nicht auffinden läßt (Abb. 7). Der Niederschlag wurde über 750 °C gewichtsbeständig.

## 8. Fälln mit Ammoniaklösung und Hydrazin

Die Fällung wurde nach SCHIRM [11] in heißer Lösung durchgeführt. Der Niederschlag enthielt etwa 1,5 Mol Wasser. Wie aus Abb. 8 ersichtlich, entwichen 0,5 Mol Wasser leicht aus dem Niederschlag, worauf nach einem gut beobachtbaren Knickpunkt auch das restliche 1 Mol Wasser abgegeben wurde. Die vollständige Gewichtsbeständigkeit stellte sich sehr schwierig,



nur bei etwa 1000 °C ein. Die DTA beweist ebenfalls, daß der Wasserverlust in zwei Stufen verlief. Die exotherme Spitze der Umkristallisation läßt sich nicht oder nur kaum beobachten, da sie von der endothermen Spitze des Wasserverlustes überdeckt wird.

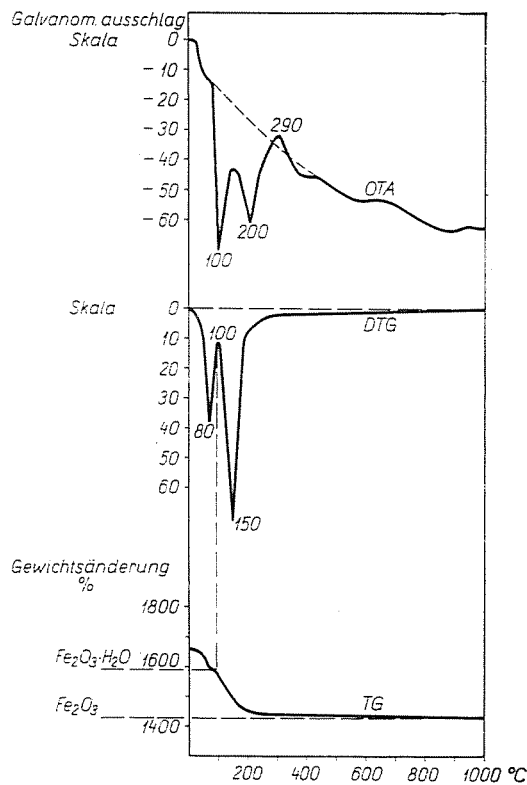


Abb. 8

### 9. Fälln mit Kaliumjodid-Kaliumjodat

Der Niederschlag wurde nach MOODY [12] und GLABMANN [13] aus warmer Lösung mit einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat gefällt. Der Niederschlag enthielt mehr als 3 Mol Wasser. Wie aus Abb. 9 ersichtlich, meldet sich in diesem Fall auf der DTG-Kurve auch eine dritte Spitze. Nach Entweichen des Gelwassers bei 100 °C wurde bei etwa 220 °C das lose gebundene und sodann erst bei 640 °C das stärker gebundene Konstitutionswasser u. zw. in einer Menge von je etwa 1 Mol abgegeben.

Dieselben Änderungen zeichnen sich auch auf der DTA-Kurve ab. Die exotherme Spitze der Umkristallisation läßt sich auch in diesem Fall beobachten. Der restliche Niederschlag wird erst bei 1000 °C gewichtsbeständig.

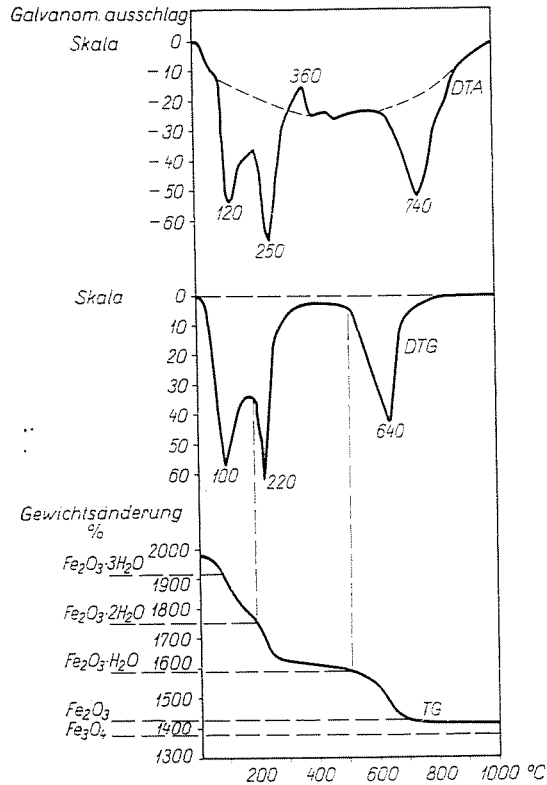


Abb. 9

### 10. Fälln mit Hexamethylentetramin

Der Niederschlag wurde nach RAY und CHATTOPADHYA [14] aus heißer Lösung mit Hexamethylentetramin gefällt. Die Struktur dieses Niederschlages glich derjenigen des im vorherigen Abschnitt beschriebenen. Wie aus Abb. 10 ersichtlich, verlief die Wasserabgabe in drei Stufen. Auf der DTA-Kurve läßt sich die zweite endotherme Stufe der Wasserentweichung nicht deutlich erkennen, weil sie durch den gleichzeitig verlaufenden exothermen Vorgang der Umkristallisation verdeckt wird. Die dritte Spitze verschob sich infolge der Verschiedenheit der Versuchsumstände. Der Niederschlag ist von 1000 °C gewichtsbeständiges Eisen(III)oxyd.

### 11. Fälln mit Karbamid

Die auf Hydrolyse beruhende Fällung des Eisen(III)hydroxyds wurde nach WILLARD und TANG [15] aus heißer Lösung mit Karbamid durchgeführt.

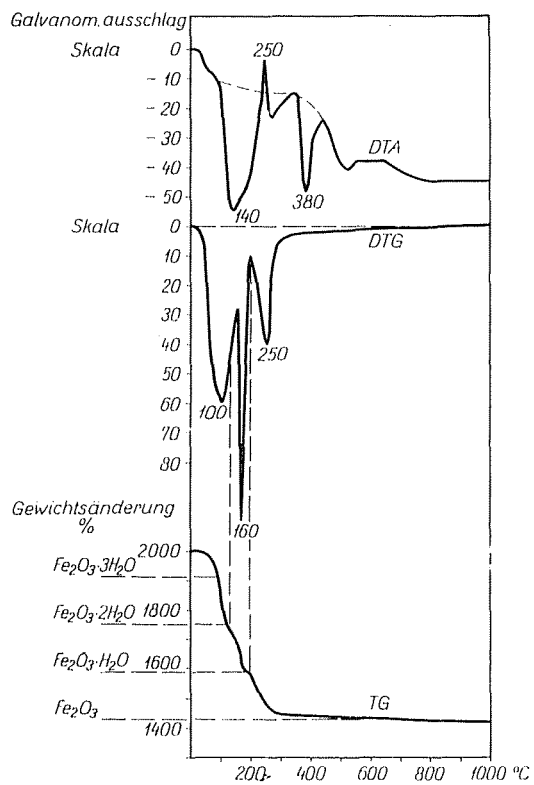


Abb. 10

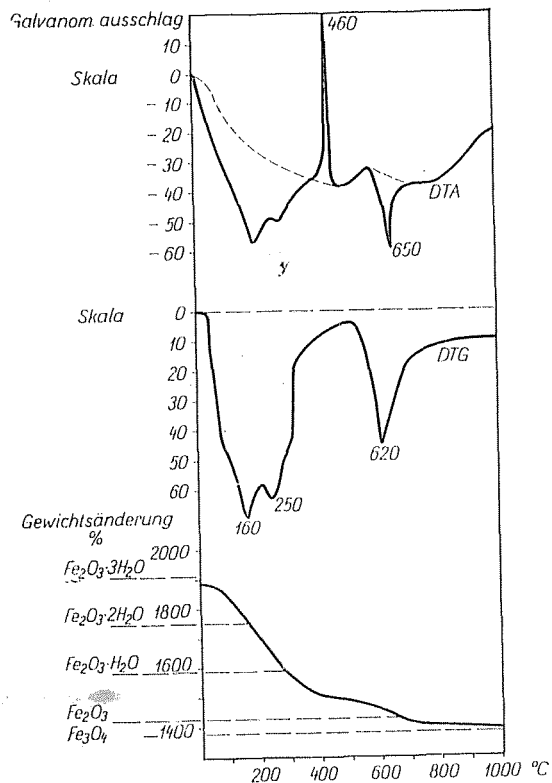


Abb. 11

Wie auf Abb. 11 zu sehen ist, verlief die bei niedrigeren Temperaturen erfolgende Wasserabgabe in einer längeren, verzögerten Stufe. Das restliche 0,5 Mol Wasser entwich erst nach dem exothermen Vorgang der Umkristallisation, zwischen 500 und 700 °C. Das Eisen(III)oxyd wurde bei einer Temperatur über 900 °C gewichtsbeständig.

## 12. Fälln mit Kohlendioxyd aus Kaliumferratlösung

Konzentrierte Kaliumkarbonatlösung wurde unter Umrühren tropfenweise mit Eisen(III)chloridlösung versetzt. In die entstandene, auf 50 °C erwärmte Kaliumferratlösung wurde langsam strömendes Kohlendioxydgas

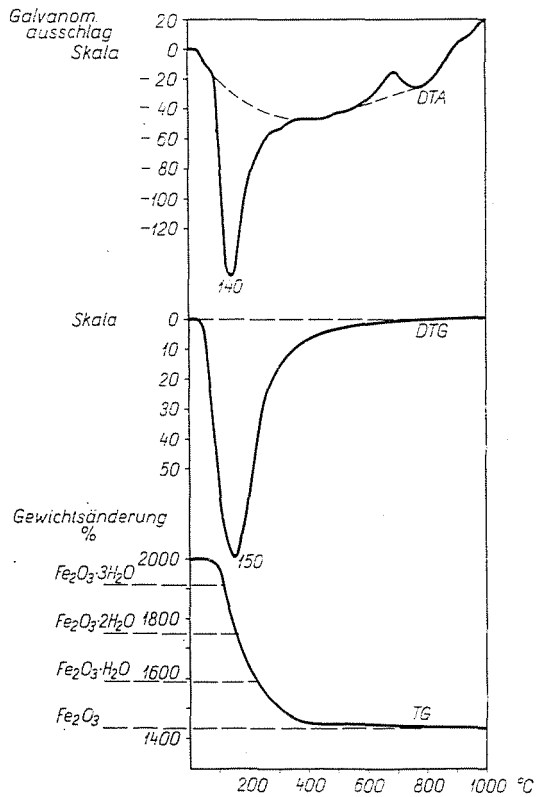


Abb. 12

geleitet. Wie aus Abb. 12 hervorgeht, entwich der Wassergehalt des Gels in einer Stufe. Der Gewichtsverlust dauerte jedoch bis 1000 °C an. An der DTA-Kurve zeigte sich diesmal die exotherme Spitze der Umkristallisation nicht.

## 13. Aufschluß mit Natriumkarbonat

Festes Eisen(III)chlorid wurde mit wasserfreiem Natriumkarbonat vermengt und in einem Nickeltiegel aufgeschlossen. Nach Abkühlen der Schmelze wurde sie in kaltem Wasser aufgelöst und der pulverartige Niederschlag abfiltriert. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wurde der Niederschlag bei 40 °C getrocknet. Abb. 13 zeigt die Ergebnisse der thermischen Untersuchung.

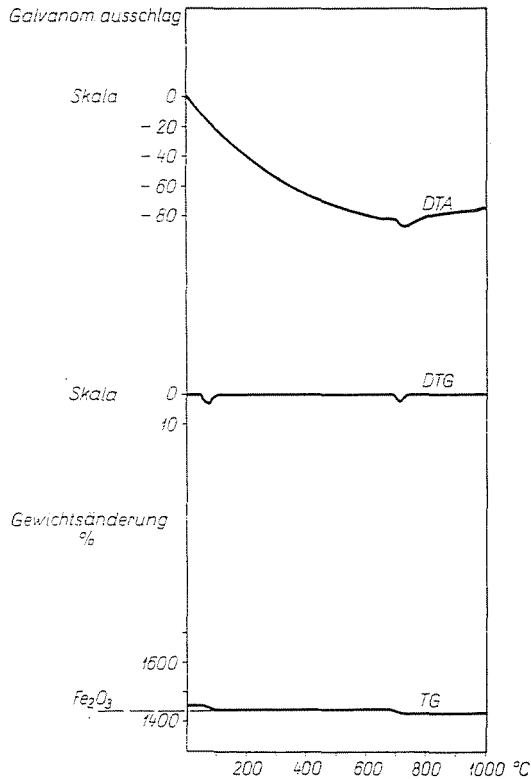


Abb. 13

laut welcher sich der Niederschlag als Eisen(III)oxyd erwies. Es konnte festgestellt werden, daß der Gewichtsverlust zwischen 20 und 1000 °C nur etwa 1% betrug. Das Eisen(III)oxyd enthielt also nur unbedeutende Mengen Wasser. Auf der DTA-Kurve läßt sich bei 70 °C eine kleine Spitze beobachten, die das Entweichen der Feuchtigkeit anzeigt. Bei 720 °C erscheint eine weitere kleine Spitze.

## 14. Untersuchung von röntgenreinem Goethit (Nadeleisenerz)

Nach der Untersuchung von Eisen(III)hydroxydniederschlägen wurde das natürliche  $\alpha$ -Eisenhydroxyd, der Goethit gleichfalls einer thermischen Analyse unterworfen. Auf Abb. 14 sind die thermoanalytischen Kurven des aus Izamajor (Ungarn) stammenden röntgenreinen Goethits zu sehen. Nach Entweichen des adsorptiv gebundenen Feuchtigkeitsgehaltes, setzte bei etwa

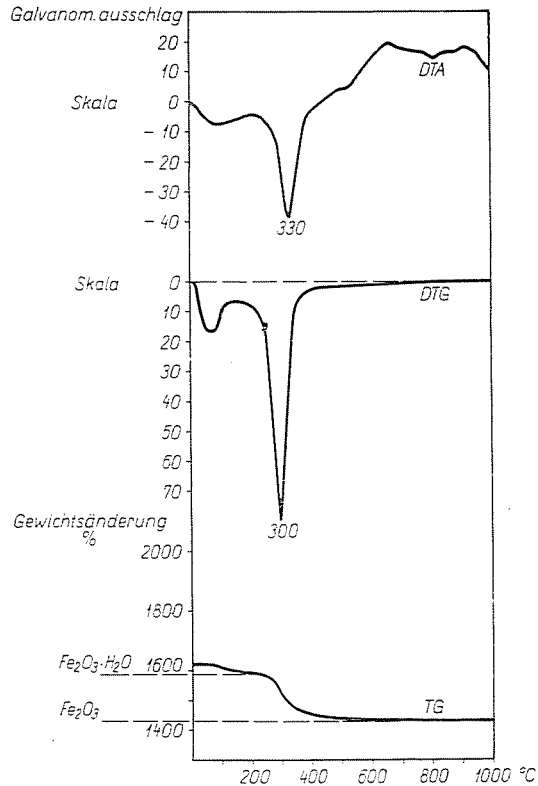


Abb. 14

200 °C das Entweichen des Konstitutionswassers ein, welches den TG- und DTG-Kurven gemäß bei 290 °C mit maximaler Geschwindigkeit verlief. Die DTA-Kurve zeigte denn auch nur eine endothermische Umwandlung mit einer Spitzentemperatur von 330 °C an. Auf weitere Steigerung der Temperatur meldete sich die für die Eisen(III)hydroxydniederschläge so charakteristische exotherme Umkristallisation nicht. Laut Literaturangaben zeigt das natürliche  $\gamma$ -Eisenhydroxyd, der Lepidokrokit im Laufe seiner thermischen Behandlung gleichfalls keine exotherme Umkristallisation, sein thermischer

Zerfall liegt jedoch bei einer niedrigeren Temperatur als der des Goethits. Dies läßt sich damit erklären, daß sich im Goethit das Wasserstoffatom zwischen den Sauerstoffatomen als ein Kation verhält, während sich im Lepidokrokot selbständige OH-Gruppen befinden. Letztere Struktur ist weniger stabil und demgemäß erfolgt ihr Zerfall bei etwas niedrigerer Temperatur.

### Diskussion

Es läßt sich feststellen, daß sämtliche der hergestellten Eisenhydroxydniederschläge Gelwasser in großen Mengen enthielten. Ihrem thermischen Verhalten nach lassen sich unter den untersuchten Eisen(III)hydroxydniederschlägen drei Gruppen unterscheiden.

Die erste Gruppe faßt diejenigen Niederschläge zusammen, die nur Gelwasser enthalten. Diese amorphen Niederschläge (1–5, 12) können eigentlich als Eisenhydroxyde angesehen werden, die über keine bestimmte Kristallstruktur verfügen. Obwohl sie bei 40 °C getrocknet wurden und äußerlich pulverartig und trocken erschienen, hatten sie einen beträchtlichen Wassergehalt.

Zur zweiten Gruppe gehören die mit Hilfe der Verfahren 6–8 hergestellten Niederschläge, bei denen nach Entweichen des Gelwassers noch ein weiterer mit Gewichtsverlust verbundener Vorgang zu beobachten war. Dieser Gewichtsverlust entsprach etwa 1 Mol Wasser und stammt vermutlich aus dem Entweichen von Konstitutionswasser. Man kann jedoch auch annehmen, daß der Niederschlag durch basisches Salz verunreinigt war. Der einem Mol Wasser entsprechende Gewichtsverlust macht allerdings die ersterwähnte Möglichkeit wahrscheinlich.

Bei den zur dritten Gruppe gehörenden Niederschlägen (9–11) verlief der Wasserverlust in drei Stufen. Nach Entweichen des Gelwassers gibt die Substanz das durch kleinere Kräfte gebundene Konstitutionswasser ab. Der in der dritten Stufe erfolgende Wasserverlust deutet dagegen ausgesprochen auf Konstitutionswasser hin, das mit stärkeren chemischen Kräften gebunden ist. Der Wasserverlust sowohl in der zweiten als auch in der dritten Stufe entspricht je 1 Mol Wasser.

Es ist zu bemerken, daß der Dispersitätsgrad der zu den beiden letzten Gruppen gehörenden Niederschläge sehr hoch ist, weshalb sie in Gelform abscheiden und eine beträchtliche Wassermenge binden. Aus dem annähernd stöchiometrischen Wassergehalt zu schließen kann man jedoch vermuten, daß sich die Kristallstruktur innerhalb der Mizellen bereits ausgebildet hat. Bei der Herstellung dieser Niederschläge lag wahrscheinlich eine geringfügige relative Übersättigung der abscheidenden Ionen vor, die die Ausbildung der Kristallstruktur förderte.

Im Falle des mit Natriumkarbonat durchgeführten Aufschlusses enthielt das nach dem Auslagern gewonnene Präparat weder Gel- noch Konstitutionswasser. Seine Zusammensetzung entsprach demgemäß der des Eisen(III)oxyds.

Bei der thermischen Behandlung der meisten Eisen(III)hydroxydniederschläge läßt sich mit steigender Temperatur bei verschiedenen Temperaturwerten eine exotherme Spitze beobachten. Da die TG- und DTG-Kurven in diesem Temperaturgebiet keine wesentliche Gewichtsänderung anzeigen und diese exotherme Spitzen sich gewöhnlich erst nach dem Entweichen des Gel- und Konstitutionswassers melden, läßt sich vermuten, daß sich das im Zerfallsprozeß entstandene amorphe Eisenoxyd bei diesen Temperaturen zu Eisen(III)oxyd umkristallisiert. Bei den natürlichen Eisenhydroxyden (z. B. Goethit) läßt sich diese exotherme Umwandlung nicht beobachten.

Prüft man das Verhalten der auf verschiedene Weise gefällten Eisen(III)-hydroxydniederschläge vom analytischen Gesichtspunkt aus, läßt sich feststellen, daß die Niederschläge mit Gelstruktur bei niedrigeren Temperaturen, etwa bei 850–900 °C gewichtsbeständig werden. Niederschläge, die Konstitutionswasser enthalten, erreichen die Gewichtsbeständigkeit erst bei etwa 1000 °C. Die Vermutung, daß es genügt, die zwecks Eisenbestimmung gefällten Niederschläge bei niedrigeren Temperaturen als 1000 °C zu glühen, ist daher nicht in jedem Fall begründet.

Es war weiterhin zu beobachten, daß im Falle des aus chloridhaltiger Lösung gefällten Eisen(III)oxyds der gefundene Wert stets etwas niedriger lag als der theoretische und nie die stöchiometrische Höhenstufe des Eisen-(II-III)oxyds erreichte. Laut Literaturangaben ist es auch unwahrscheinlich, daß Eisen(II-III)oxyd bei Temperaturen unter 1000 °C in meßbarer Menge entstehe. Der Umstand, daß der Glührückstand stets geringer war als die theoretisch berechnete Menge des Eisen(III)oxyds, weist darauf hin, daß der Niederschlag in jedem Falle auch Chloridionen enthielt und zufolge der Flüchtigkeit des Eisen(III)chlorids ein Verlust entstand. Aus dem Gesagten folgt, daß es sich nicht empfiehlt, zwecks gewichtsanalytischer Bestimmung des Eisens den Eisen(III)hydroxydniederschlag aus chloridhaltiger Lösung zu fällen. In solchen Fällen entfernt man die Chloridionen zweckmäßig durch schwefelsaures Einrauchen. Um die Adsorption von Fremdionen zu verhindern, empfehlen die meisten Vorschriften, die Lösung mit Ammoniumchlorid zu versetzen. Aus den bisherigen Ausführungen ergibt sich, daß es zweckmäßiger ist, statt Ammoniumchlorid Ammoniumsulfat zu verwenden.

### Zusammenfassung

Eisenhydroxydniederschläge wurden nach verschiedenen Methoden hergestellt und derivativthermogravimetrischen und differentialthermoanalytischen Untersuchungen unterzogen. Mit Hilfe dieser thermischen Methoden wurde auch der natürliche Goethit untersucht. Es wurde festgestellt, daß einige der Niederschläge amorphe Gelstruktur haben und nur



Gelwasser, andere dagegen in kristalliner Form abscheiden und außer Gelwasser in stöchiometrischer Menge auch Konstitutionswasser enthalten.

Wird der Niederschlag aus chloridhaltiger Lösung gefällt, so reißt er Chloridverunreinigungen mit sich und zufolge der Flüchtigkeit des Eisen(III)chlorids bleibt nach dem Ausglühen des Niederschlages weniger Eisen(III)oxyd zurück als der theoretische Wert.

Es wurde weiterhin darauf hingewiesen, daß die zwecks Eisenbestimmung gefällten Eisen(III)hydroxydniederschläge bei etwa 1000° C auszuglühen sind, da unter dieser Temperatur der Niederschlag nicht gewichtsbeständig ist.

## LITERATUR

1. DUVAL, C.: Inorganic Thermogravimetric Analysis. Elsevier Publ. Amsterdam (1953)
2. ERDEY, L., PAULIK, F.: Acta Chim. Hung. **7**, 27 (1955)
3. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Z. anal. Chem. **160**, 243 (1958)
4. ERDEY, L., BODOR, E.: Magy. Kém. Folyóirat **56**, 277 (1950)
5. TREADWELL, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II. 1911. F. Deuticke, Leipzig—Wien
6. DAVIDSON, A.: Analyst **69**, 374 (1944)
7. SCHIRM, E.: Chem. Ztg. **33**, 877 (1909) Z. anal. Chem. **49**, 313 (1910)
8. MENDEZ, J. W., PINTO, R. A.: C. A. **34**, 6190 (1940)
9. BORCK, H.: Z. anal. Chem. **51**, 674 (1912)
10. FUNK, W.: Z. anal. Chem. **45**, 503 (1906)
11. SCHIRM, E.: Chem. Ztg. **35**, 897 (1911)
12. MOODY, E.: Z. anal. Chem. **46**, 247 (1907)
13. GLASSMAN, B.: Ber. **39**, 3368 (1906)
14. RAY, P., CHATTOPADHYA A. K.: Z. anorg. Chem. **169**, 99 (1923)
15. WILLARD, H. H., NING KANG TANG: Ind. Eng. Chem. An. Ed. **9**, 357 (1937)

Prof. L. ERDEY	} Budapest XI., Gellért tér 4, Ungarn
G. LIPTAY	
S. GÁL	
F. PAULIK	