

Chemie der Seltenerdmetalle, 11. Mitt.:

Yttriumtartratkomplexe im sauren Bereich

Von

Richard Pastorek und František Březina

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Palacký-Universität, Olmütz
(Olomouc, ČSSR)

und

Jaroslav Rosický

Institut für Anorganische Chemie der Karls-Universität Prag (ČSSR)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Januar 1966)

Es wurde ein systematisches Studium des Systems im sauren Bereich durchgeführt. Aus den Ergebnissen der pH-Messungen wurden die Gleichgewichtskonstanten der Komplexe $[\text{YH}_3\text{T}]^{2+}$, $[\text{YH}_2\text{T}]^+$, $[\text{Y}_2\text{H}_2\text{T}]^{4+}$, $[\text{Y}(\text{H}_2\text{T})_2]^-$ und HYT bestimmt. Es wurden die Verbindungen $\text{Y}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}[\text{Y}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ isoliert. Diese wurden mit Hilfe von Röntgenstreuung, Thermoanalyse und IR-Absorptionsspektren untersucht.

A systematic investigation of the system in the acidic range was undertaken. The equilibrium constants of the complexes $[\text{YH}_3\text{T}]^{2+}$, $[\text{YH}_2\text{T}]^+$, $[\text{Y}_2\text{H}_2\text{T}]^{4+}$, $[\text{Y}(\text{H}_2\text{T})_2]^-$ and HYT were determined, making use of the results of pH-measurements. The compounds $\text{Y}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}[\text{Y}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ were isolated. Their X-ray diffraction, thermal analysis and IR spectra were investigated.

Über die Yttriumtartratkomplexe finden wir in der Literatur nur sehr wenige Hinweise. Es wurde nur das Yttriumtartrat der Zusammensetzung $\text{Y}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}^1$ isoliert. Dieser Stoff wurde aber nicht näher

* Zugleich 24. Mitt. der Reihe: Koordinationsverbindungen von organischen Oxosubstanzen; $\text{H}_4\text{T} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

¹ P. Pascal, Nouveau Traité Chim. Min., T. VII, S. 1021, Masson & Cie., Paris 1959.

charakterisiert. In der letzten Zeit benützte Manning² Radioisotope für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Komplexe des Typs $[\text{YH}_2\text{T}]^+$ und $[\text{Y}(\text{H}_2\text{T})_2]^-$.

Ergebnisse.

In der ersten Phase der Untersuchung wurden pH-Messungen der Lösungen der Systeme $\text{YCl}_3\text{—H}_4\text{T—KOH}$ durchgeführt. Es wurde einerseits der Bereich ohne KOH verfolgt, andererseits wurde für die Verhältnisse $\text{YCl}_3:\text{H}_4\text{T}$ (1:1; 1:2; 1:3; 2:1) die Punkttitration mit KOH benützt. Das pH der Lösungen wurde eine Stunde und vier Stunden nach dem Ver-

Tabelle 1. pH-Bestimmung im System $\text{Y}^{3+}\text{—H}_4\text{T}$
 $[\text{Y}^{3+}] = 0,01m; t = 25^\circ \pm 0,2^\circ\text{C}$

$\text{Y}^{3+}:\text{H}_4\text{T}$	pH	K_{Diss}
1 : 1	2,28	$1,34 \cdot 10^{-3}$
1 : 2	2,12	$1,31 \cdot 10^{-3}$
1 : 3	2,06	$1,41 \cdot 10^{-3}$
2 : 1	2,20	$1,55 \cdot 10^{-3}$
3 : 1	2,16	$1,79 \cdot 10^{-3}$
1 : 1,5	2,19	$1,45 \cdot 10^{-3}$
1,5 : 1	2,24	$1,66 \cdot 10^{-3}$
2,5 : 1	2,19	$1,56 \cdot 10^{-3}$
Mittelwert:	$(1,51 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$	

$$K_{\text{Diss.}} = \frac{[\text{Y}^{3+}] [\text{H}_3\text{T}^-]}{[\text{YH}_3\text{T}^{2+}]}$$

mischen gemessen. Es wurde festgestellt, daß das Gleichgewicht sich in der Regel binnen einer Stunde einstellte. Nur für das Molarverhältnis der Komponenten 1:1:2,2 bis 2,8 war die Einstellung des Gleichgewichtes langsamer, so daß die pH-Werte erst nach 24 Stunden gemessen wurden. Die Gleichgewichtskonstanten der Komplexe wurden durch das Lösen der Gleichungen für die Gesamtkonzentration des Yttriums und der Weinsäure in der Lösung, durch das Lösen der Gleichungen der Elektroneutralität und durch die Benützung der Dissoziationskonstanten der Weinsäure bestimmt ($K_{\text{H}_4\text{T}} = [\text{H}^+] [\text{H}_3\text{T}^-]/[\text{H}_4\text{T}] = 1,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{\text{H}_3\text{T}} = [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{T}^{2-}]/[\text{H}_3\text{T}^-] = 8,24 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{H}_2\text{T}} = [\text{H}^+] [\text{HT}^{3-}]/[\text{H}_2\text{T}^{2-}] = 1,62 \cdot 10^{-15}$). Im laugenfreien Bereich wurde die Existenz der Komplexkomponenten $[\text{YH}_3\text{T}]^{2+}$, für die Verhältnisse 1:1:0,1 bis 0,9; 1:2:0,1 bis 1,9; 1:3:0,1 bis 1 die Existenz des $[\text{YH}_2\text{T}]^+$, für die Verhältnisse 2:1:0,1 bis 0,9 die Existenz des $[\text{Y}_2\text{H}_2\text{T}]^{4+}$ und für die Verhältnisse 1:2:2,2 bis 2,8 die Existenz des HYT nachgewiesen

² P. G. Manning, *Canad. J. Chem.* **41**, 2577 (1963).

³ R. Pastorek und F. Brezina, noch nicht publiziert.

⁴ V. Frei, *Collect. Czechosl. Chem. Communic.* **27**, 2450 (1962).

Tabelle 2. pH-Bestimmung im System $Y^{3+} - H_4T - KOH$
 $[Y^{3+}] = 0,01 m; t = 25^\circ \pm 0,2^\circ C$

$Y^{3+} : H_4T : KOH$	pH	K_{Diss}	$Y^{3+} : H_4T : KOH$	pH	K_{Diss}
1 : 1 : 0,1	2,31	$8,41 \cdot 10^{-5}$	1 : 2 : 1,5	2,63	$8,68 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,3	2,39	$8,28 \cdot 10^{-5}$	1 : 2 : 1,7	2,71	$8,53 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,5	2,48	$8,48 \cdot 10^{-5}$	1 : 2 : 1,9	2,80	$8,47 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,7	2,57	$8,33 \cdot 10^{-5}$	1 : 3 : 0,1	2,10	$8,88 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,9	2,67	$8,21 \cdot 10^{-5}$	1 : 3 : 0,4	2,17	$8,45 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 0,1	2,17	$8,33 \cdot 10^{-5}$	1 : 3 : 0,75	2,26	$8,55 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 0,3	2,23	$8,34 \cdot 10^{-5}$	1 : 3 : 1	2,33	$8,81 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 0,5	2,29	$8,55 \cdot 10^{-5}$	Mittelwert: $(8,45 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$		
1 : 2 : 0,8	2,38	$8,19 \cdot 10^{-5}$	$K_{Diss} = \frac{[Y^{3+}] [H_2T^{2-}]}{[YH_2T^+]}$		
1 : 2 : 1	2,45	$8,46 \cdot 10^{-5}$			
1 : 2 : 1,3	2,56	$8,20 \cdot 10^{-5}$			

Tabelle 3. pH-Bestimmung im System $Y^{3+} - H_4T - KOH$

$Y^{3+} : H_4T : KOH$	pH	K_{Diss}	$Y^{3+} : H_4T : KOH$	pH	K_{Diss}
2 : 1 : 0,1	2,23	$1,11 \cdot 10^{-6}$	1 : 2 : 2	2,83	$1,18 \cdot 10^{-7} \downarrow$
2 : 1 : 0,2	2,27	$1,12 \cdot 10^{-6}$	1 : 2 : 2,05	2,84	$1,18 \cdot 10^{-7} \downarrow$
2 : 1 : 0,25	2,29	$1,11 \cdot 10^{-6}$	1 : 2 : 2,1	2,86	$1,25 \cdot 10^{-7} \downarrow$
2 : 1 : 0,4	2,36	$1,09 \cdot 10^{-6}$	1 : 2 : 2,15	2,88	$1,33 \cdot 10^{-7} \downarrow$
2 : 1 : 0,5	2,40	$1,13 \cdot 10^{-6}$	1 : 2 : 2,2	2,89	$1,29 \cdot 10^{-7} \downarrow$
2 : 1 : 0,6	2,44	$1,05 \cdot 10^{-6}$	1 : 2 : 2,3	2,92	$1,37 \cdot 10^{-7} \downarrow$
2 : 1 : 0,7	2,49	$1,08 \cdot 10^{-6}$	1 : 2 : 2,4	2,96	$1,47 \cdot 10^{-7} \downarrow$
2 : 1 : 0,8	2,54	$1,02 \cdot 10^{-6}$	Mittelwert: $(1,30 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$		
2 : 1 : 0,9	2,60	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$K_{Diss} = \frac{[Y^{3+}] [H_2T^{2-}]^2}{[Y_2H_2T^-]_2}$		
Mittelwert: $(1,08 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$					
$K_{Diss} = \frac{[Y^{3+}]^2 [H_2T^{2-}]}{[Y_2H_2T^{4+}]}$					

$Y^{3+} : H_4T : KOH$	pH	K_{Diss}	
1 : 1 : 2,2	4,23	$1,26 \cdot 10^{-13} \downarrow$	$K_{Diss} = \frac{[Y^{3+}] [HT^{3-}]}{[YHT]}$
1 : 1 : 2,3	4,37	$1,31 \cdot 10^{-13} \downarrow$	
1 : 1 : 2,4	4,49	$1,40 \cdot 10^{-13} \downarrow$	
1 : 1 : 2,5	4,65	$1,55 \cdot 10^{-13} \downarrow$	
1 : 1 : 2,6	4,79	$1,48 \cdot 10^{-13} \downarrow$	
1 : 1 : 2,7	4,97	$1,40 \cdot 10^{-13} \downarrow$	
1 : 1 : 2,8	5,24	$1,14 \cdot 10^{-13} \downarrow$	
Mittelwert: $(1,36 \pm 0,11) \cdot 10^{-13}$			

↓ Die Lösung enthielt einen Niederschlag des entsprechenden Komplexes (Zusammensetzung analytisch nachgewiesen)

(Tab. 1—3). Unsere Werte der Dissoziationskonstanten der Komplexkomponenten stimmen mit den Werten von *Manning* gut überein ($[\text{Y}(\text{H}_2\text{T})]^+ = 1,63 \cdot 10^{-4}$; $[\text{Y}(\text{H}_2\text{T})_2]^- = 1,3 \cdot 10^{-7}$).

Die präparative Arbeit wurde mit der Herstellung des Yttriumtartrates begonnen. Bei Vermischung der Lösung von Yttriumacetat mit H_4T im Molverhältnis 1:1,5 schied sich ein weißer Niederschlag aus, welcher abgesaugt, mit Wasser, Äthylalkohol und Äther gewaschen und mit Hilfe einer Infrarotlampe bei 40° C getrocknet wurde. Analytisch wurde die Zusammensetzung als $\text{Y}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ bestimmt:

Ber. Y 23,21, H_2T^{2-} 58,02. Gef. Y 23,38, H_2T^{2-} 58,65.

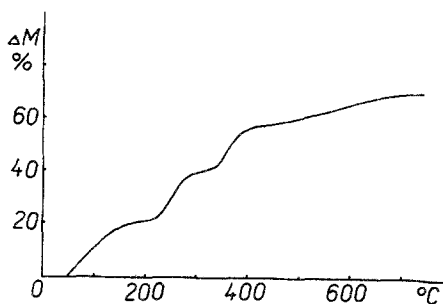


Abb. 1

Abb. 1. Der thermische Zerfall des $\text{Y}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; Einwaage 856 mg, 3,4°C/min.

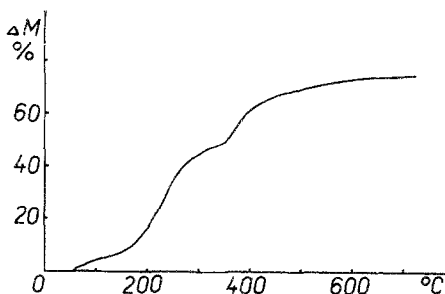


Abb. 2

Abb. 2. Der thermische Zerfall des $\text{H}[\text{Y}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Einwaage 94,2 mg, 3,4°C/min.

Ein Stoff derselben Zusammensetzung wurde auch durch das Zugeben einer Lösung des gesättigten KH_3T zur gesättigten Lösung des $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, bis zum Ausfallen des Niederschlages, erhalten. Die thermische Analyse dieses Stoffes zeigt Abb. 1 und Tab. 4. Das Wasser wird am Anfang kontinuierlich abgespalten und das Ende der Dehydratation ist durch den Anfang des Zerfalls des organischen Bestandteiles überdeckt. Das Endprodukt des Zerfalls ist Y_2O_3 , das durch den Vergleich seines Debyeogrammes mit dem von Y_2O_3 nachgewiesen wurde. $\text{Y}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ist röntgenographisch amorph, sein IR-Absorptionsspektrum ist in Tab. 5 angeführt. Durch das Erhitzen des Niederschlages von $\text{Y}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in der Mutterlauge auf dem Wasserbade geht dieser in das kristalline Pentahydrat über.

$\text{Y}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Y 24,97, H_2T^{2-} 62,39.

Gef. Y 25,31, H_2T^{2-} 62,38.

$\text{Y}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurde auch durch Reaktion einer Lösung von Yttriumacetat mit einer Ammoniumhydrogentartrat-Lösung (Molverhältnis 1:1,5) hergestellt. Der Niederschlag wurde analog wie bei $\text{Y}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ isoliert, er ist röntgenographisch amorph. Durch Erhitzen in der Mutterlauge auf dem Wasserbade geht er in die kristalline Form

über, sein Debyeogramm ist in Tab. 6 angeführt. Der thermische Zerfall ist in der Tab. 4 verzeichnet und analog dem des Oktohydrates. Das Ende der Dehydratation deckt sich mit dem Anfang des Zerfalles der organischen Komponente; als Endprodukt resultiert wiederum Y_2O_3 .

Tabelle 4. Der thermische Zerfall des $Y_2(H_2T)_3 \cdot 8H_2O$,
 $Y_2(H_2T)_3 \cdot 5H_2O$ und $H[Y(H_2T)_2] \cdot 3H_2O$

	$Y_2(H_2T)_3 \cdot 8H_2O$	$Y_2(H_2T)_3 \cdot 5H_2O$	$H[Y(H_2T)_2] \cdot 3H_2O$
Anfang des Zerfalles	50°	50°	60°
Plateau	—	—	—
1. Beschleunigung des Zerfalles	207°	207°	153°
2. Beschleunigung des Zerfalles	340°	355°	347°
Ende des Zerfalles	740°	740°	730°

Tabelle 5. IR-Spektrum von $Y_2(H_2T)_3 \cdot 8H_2O$ und
 $H[Y(H_2T)_2] \cdot 3H_2O$ (in Nujol)

	$Y_2(H_2T)_3 \cdot 8H_2O$	$H[Y(H_2T)_2] \cdot 3H_2O$
$\tilde{\nu} C-O$	1076(2); 1133(2)	1080(2); 1150(3)
$\tilde{\nu} C-O, \delta OH$	1240(1); 1335(2)	1280(1); 1250(1); 1275(2) 1295(1); 1313(2); 1345(2)
$\tilde{\nu}_s COO^-$		1423(3)
$\tilde{\nu}_{as} COO^-$	1620(3)	1600—1620(3)
δH_2O		1685(1)
$\tilde{\nu} COOH$		1725(2)
$\tilde{\nu} OH-O$	3250(2); 3350(2)	3285(3) . 3400(2)

Intensität: (1) = schwach
(2) = mittel
(3) = stark

Herrn Dr. K. Mach (Physik.-Chem. Institut, Tschechoslow. Akad. der Wissenschaften, Prag) danken wir für die Durchführung der Messungen.

Durch 5stdg. Erhitzen des Yttriumtartrates in Weinsäure-Lösung (Molarverhältnis 1:10) wurde die Ditartrat-Yttriumsäure als ein kristalliner, in Wasser schwer löslicher Stoff gewonnen. Nach dem Absaugen, Durchwaschen mit Wasser, Äthylalkohol, Äther und folgendem Trocknen bei 40° C wurde er analysiert.

$H[Y(H_2T)_2] \cdot 3 H_2O$. Ber. Y 20,21, H_2T^2- 67,30.
Gef. Y 20,31, H_2T^2- 67,07.

Denselben Stoff kann man durch Lösen des Yttriumhydroxides oder Carbonates in Weinsäure und Abdampfen auf dem Wasserbad gewinnen.

Der thermische Zerfall ist aus Abb. 2 bzw. Tab. 4 ersichtlich. Auch in diesem Fall wird das Wasser kontinuierlich abgespalten, das Endprodukt ist Y_2O_3 . Das Debyeogramm ist in Tab. 6, das IR-Absorptionsspektrum in Tab. 5 angeführt.

Es wurden auch Stoffe des Typs $[YH_2T]Cl \cdot 2 H_2O$, $HYT \cdot 4 H_2O$ und $Y_4T_3 \cdot 14 H_2O$ isoliert³. Ihre nähere Charakterisierung ist Gegenstand weiterer Arbeiten.

Tabelle 6. Debyeogramme des $Y_2(H_2T)_3 \cdot 5H_2O$ und $H[Y(H_2T)] \cdot 3H_2O$

$Y_2(H_2T)_3 \cdot 5H_2O$		$H[Y(H_2T)] \cdot 3H_2O$			
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6,33	4	6,33	4	1,90	3
4,92	4	5,54	4	1,82	3
3,71	4	4,67	2	1,79	1
3,19	2	4,23	4	1,76	2
2,80	3	3,77	4	1,64	2
2,56	2	3,30	1	1,54	1
2,37	2	3,08	1	1,46	1
2,25	2	2,89	3	1,42	1
2,06	2	2,80	2	1,34	1
1,97	2	2,64	3	1,31	2
1,90	2	2,37	1	1,28	1
1,67	2	2,31	4	1,20	2
1,54	2	2,25	3	1,18	1
1,50	1	2,10	2	1,15	1
1,38	1	1,93	3		
1,31	1				
1,20	1				

1 = min.

4 = max.

d = in Å

Diskussion.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse der untersuchten Lösungen und Präparate ersehen wir, daß es uns noch nicht gelungen ist, Stoffe der Typen $[YH_3T]^{2+}$ und $[Y_2H_2T]^{4+}$ zu isolieren. Die Schwierigkeiten der Isolierung sind höchstwahrscheinlich durch die ungünstigen Verhältnisse der Löslichkeit der einzelnen Komponenten gegeben. Die Existenz von Komplexen mit mehr als zwei Yttriumatomen wurde nicht nachgewiesen.

Ergebnis des Studiums des Systems $Ln^{3+}-H_4T-KOH$ ($Ln = La^5, Ce^6, Y$) im sauren Bereich können wir folgende Resultate zusammenfassen.

⁵ F. Březina und J. Rosický, Mh. Chem. **96**, 1025 (1965).

⁶ F. Březina, J. Rosický und R. Pastorek, Mh. Chem. **96**, 553 (1965).

Bei allen drei Elementen wurde unter gleichen Bedingungen die Dissoziationskonstante des Komplexes $[LnH_3T]^{2+}$ bestimmt. Es zeigt sich, daß den stabilsten Komplex Yttrium gibt, was offenkundig damit zusammenhängt, daß dieses Element den kleinsten Ionenradius bzw. den größten e/r -Wert hat. Im festen Zustand wurden unter anderem Verbindungen des Typs $Ln_2(H_2T)_3 \cdot x H_2O$ isoliert, welche so viele und so verschiedene Hydrate geben, daß ein Vergleich sehr schwierig ist. Man kann aber gut den Verlauf ihres thermischen Zerfalls verfolgen. Eine Sonderstellung hat nur $Ce_2(H_2T)_3 \cdot 6 H_2O$. Das Thermogramm dieses Stoffes hat einen sehr einfachen Verlauf, das Wasser wird kontinuierlich abgespalten und das Ende der Dehydratation wird durch den Anfang des organischen Zerfalls deutlich überdeckt. Bei der Interpretation des beschriebenen Thermogramms benützten wir die Tatsache der katalytischen und der Oxydationswirkung des Cers. Besser kann man die Thermogramme des Lanthans und Yttriums miteinander vergleichen. Der Verlauf des thermischen Zerfalls beider Stoffe ist gleich, das Plateau und die Anhydridbildung im Falle $La_2(H_2T)_3 \cdot 9 H_2O$ weist auf die größere Temperaturstabilität dieses Stoffes hin. Höchstwahrscheinlich hat diese Verbindung einen stärkeren Ionencharakter als das analoge Salz des Yttriums. Auch können wir sagen, daß die Verbindungen des Typs $Ln_2(H_2T)_3 \cdot x H_2O$ größtenteils temperaturresistenter sind als die Verbindungen des Typs $H[Ln(H_2T)_2] \cdot y H_2O$. Das Studium der IR-Absorptionsspektren zeigt, daß in den Komplexen des Typs $Ln_2(H_2T)_3$ die Bande der Carboxyle gleichartig sind, was davon zeugt, daß sie gleichartig zum Metall koordiniert sind (alle selbstverständlich dissoziiert). In $H[Ln(H_2T)_2]$ ist der größere Teil der Carboxyle dissoziiert, sie zeigen die Bande größtenteils gleichartig und sie sind auch auf die gleiche Art koordiniert. Die kleine Differentiation der Bande des COO^- in $H[Y(H_2T)_2]$ ist höchstwahrscheinlich dadurch verursacht, daß diese Verbindung weniger stabil ist als die entsprechenden Komplexe des Lanthans und Cers. Yttrium bildet also den Übergang zwischen Aluminium und Lanthan. Bei Bor ist der beschriebene Verbindungstyp im festen Zustand nicht bekannt. Der Grund des Zerfalles dieses Typs bei leichten Homologen ist höchstwahrscheinlich durch den Raummangel um das kleine Zentralatom bei der Koordination zweier Tartrationen gegeben. Dieser Raummangel kann aber nicht groß sein, denn in der Lösung wurde AlH_5T gefunden.

Experimenteller Teil

Alle benützten Chemikalien waren p. a. (Erzeugnisse der Fa. Lachema). Das Yttriumchlorid wurde aus 99,5% Y_2O_3 durch Lösen in verd. HCl hergestellt. Der Yttriumgehalt wurde gravimetrisch durch Glühen bei 800° C (nach vorheriger Entfernung des Chlors), oder komplexometrisch mit Chelaton III gegen

Xylenolorange¹⁰ bestimmt. Tartrat-Ionen wurden manganometrisch bestimmt¹¹.

Die pH-Messungen wurden mit derselben Methode wie in⁶ durchgeführt. Die Ausgangskonzentrationen der benützten Lösungen waren 0,1 *m*, das Endvolumen nach der Mischung in bestimmten Verhältnis wurde mit destill. Wasser auf 20 ml nachgefüllt. Die Ionenstärke wurde nicht eingehalten, da wie Na⁺ auch K⁺ mit H₄T reagiert¹². Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit Hilfe des in¹³ beschriebenen Apparates durchgeführt. Die Geschwindigkeit des Temperaturanstieges war 3,4° C/Min., die Temperatur wurde mit einer Genauigkeit von 3° C abgelesen. Die Debyeogramme wurden auf dem Gerät Mikrometa 2 (Kammerdurchmesser 57,3 mm, Fa. Chirane, Co-Strahlung mit Ni-Filter, Expositionszeit 1 Stde. bei 30 kV, 22 mA) aufgenommen. Die Auswertung wurde visuell durchgeführt. Die IR-Absorptionsspektren wurden nach der Nujol-Technik mit einem Zeiss-(Jena)-Spektrographen UR-10 registriert. Die Wertungen der Intensität wurden subjektiv durchgeführt. Die Spektrogrammen wurden nach¹⁴⁻¹⁶ ausgewertet.

¹⁰ R. Přibil, Chem. listy **50**, 1440 (1956).

¹¹ V. Frei, Ceskoslov. farm. **11**, 397 (1962).

¹² V. Frei, Collect. Czechoslov. Chem. Communic. **30**, 1402 (1965).

¹³ V. Haber, J. Rosický und S. Škramovský, Silikáty **7**, 95 (1963).

¹⁴ L. J. Bellamy, Infrared Spectra of Complex Molec., London 1954; russische Übersetzung, Izd. Inostr. Lit, Moskau 1957.

¹⁵ L. L. Ševčenko, Usp. Khim. **32**, 457 (1963).

¹⁶ G. V. Juchněvič, Usp. Khim. **32**, 1397 (1963).