

HEXACYANORUTHENATE (II) DER SELTENERDEN: PRASEODYM(III)-TRISHEXACYANORUTHENAT(II)

F. KRÁLÍK, J. MEINDL, Z. TAUER und D. MALETIČ

Militärakademie A. Zápotocký, Brno

Eingegangen am 24. Januar 1972

In der vorliegenden Arbeit werden die Herstellung und einige Eigenschaften des Praseodym(III)-trihexacyanoruthenats(II) beschrieben. Desweiteren wurden die Austauschereigenschaften der Hexacyanoruthenate(II) vom Typ $M(I) M(III)[Ru(CN)_6]_x \cdot H_2O$ und des Praseodym(III)-trihexacyanoruthenats(II), $Pr_4[Ru(CN)_6]_3 \cdot x H_2O$, untersucht. Die Versuche wurden mit Cäsium durchgeführt. Wie die Ergebnisse zeigen, handelt es sich bei den verwendeten Hexacyanoruthenaten(II) beider Typen um sehr wirksame anorganische Ionenaustauscher.

Durch die Herstellung und Untersuchung der Eigenschaften der binären Kaliumhexacyanoruthenate(II) der Seltenerden vom Typ $M(I) M(III)[Ru(CN)_6]_x \cdot H_2O$ wurde eine weitgehende Ähnlichkeit mit den binären Hexacyanoferraten(II) festgestellt¹. Es drängt sich hier die Frage auf, unter welchen Bedingungen die Hexacyanoruthenate(II) der Seltenerden vom Typ $M(III)_4 \cdot [Ru(CN)_6]_3 \cdot x H_2O$, ggf. Hexacyanoruthenate(III) vom Typ $M(III)[Ru(CN)_6]_x \cdot H_2O$, also alkalimetallfreie Komplexsalze hergestellt werden können. Die Hexacyanoferrate(III) der Seltenerden mit der Allgemeinformel $M(III)[Fe(CN)_6]_x \cdot H_2O$ sind bekannt. Wie beispielsweise von Grant und James² beim $Nd[Fe(CN)_6]_4 \cdot 4 H_2O$ und $La[Fe(CN)_6]_x \cdot H_2O$ aufgezeigt wurde, werden Verbindungen dieser Art laufend hergestellt. Kompliziertere Verhältnisse zeigen sich bei den Hexacyanoferraten(II). Zur Beantwortung dieser Frage trugen Tananajev und Jakovleva³ durch Beobachtung des Prozesses der Bildung von Praseodym(III)-hexacyanoferraten(II) bei. Mit der Frage der Herstellung und Untersuchung der Eigenschaften der Hexacyanoferrate(II) und der Hexacyanoferrate(III) der Seltenerdelemente beschäftigten sich auch Prandtl und Mohr⁴. Sie beschreiben eine ganze Reihe normaler Hexacyanoferrate(III) der Seltenerdelemente, die eindeutig der Allgemeinformel $M(III)[Fe(CN)_6]_x \cdot H_2O$ entsprechen. Die Reproduzierbarkeit der Dissoziationskonstanten der Praseodym(III)-, Neodym(III)- und Samarium(III)-Verbindung wurde von Fidler⁵ ermittelt. Insofern es sich um die Frage der Herstellung und Untersuchung der Eigenschaften der alkalimetallfreien Hexacyanoferrate(II) der Seltenerdelemente handelt, präsentieren die Autoren⁴ die durch sie hergestellten Verbindungen als „basische“ Hexacyanoferrate(II) und schreiben ihnen die Allgemeinformel $M(III)(OH)[M(III)Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ zu, wo $M(III) = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er$ und Y , wobei sie bei der vorgeschlagenen Formel von den gefundenen analytischen Werten ausgehen. Vergleicht man also die Schlußfolgerungen der Arbeiten^{3,4}, sind aus dem Bereich der alkalifreien Hexacyanoferrate(II) der Seltenerden zwei Typen von Verbindungen beschrieben. Es sind dies einerseits Komplexsalze der Allgemeinzusammensetzung $M(II)_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot x H_2O$, andererseits basische Hexacyanoferrate(II) vom Typ $M(III) \cdot (OH)[M(III)Fe(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$.

Mit Rücksicht darauf, daß die Hexacyanoruthenate(II) beider Typen in der Literatur nicht beschrieben sind, wurde unsere weitere Untersuchung auf diesen Bereich der Verbindungen gerichtet. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sind die Herstellungsergebnisse und die Unter-

suchung der Eigenschaften der alkalifreien Hexacyanoruthenate(II) der Seltenerden angeführt. Aus den publizierten Ergebnissen bezüglich der Hexacyanoferrate(II) und aus den eigenen Erfahrungen mit der Herstellung der Kaliumhexacyanoruthenate(II) von Seltenerdmetallen ging hervor, daß zur Herstellung der Verbindungen vom Typ $M(III)_4[Ru(CN)_6]_3 \cdot x H_2O$ Kaliumhexacyanoruthenate(II) nicht herangezogen werden kann, das in allen Fällen mit den Seltenerd-Elementen Doppelsalze bildet. Deshalb wurde Hexacyanoruthenium(II)-säure aus ihrem Kaliumsalz hergestellt. Desweiteren wurde das Komplexsalz des Praseodym(III)-trihexacyanoruthenats(II) aus Lithiumhexacyanoruthenate(II) und Praseodym(III)-nitrat hergestellt. Eine auffallende Analogie zwischen den Hexacyanoruthenaten(II) und den Hexacyanoferraten(II) wurde auch mit Rücksicht auf die Verwendung dieser Komplexverbindungen als Ionenaustauscher vorausgesetzt.

Bekanntlich gehören die komplexen Cyanide, hauptsächlich Hexacyanoferrate(II) und Hexacyanoferrate(III), zu den anorganischen Austauschern, die Alkalimetallionen zu sorbieren vermögen. Dies wird durch eine Reihe von Publikationen bewiesen, in denen die Untersuchungsergebnisse der Separation⁶, ggf. der Sorption des Cs^+ an Zink- und Eisen(III)- sowie an Nickel(II)- und weiteren Hexacyanoferraten(II) angeführt werden, von denen hier einige zitiert werden⁷⁻¹⁰. Der Vorzug der genannten Materialien, wie auch der Mehrzahl der anorganischen Austauscher beruht auf ihrer Radiationsbeständigkeit und hohen Selektivität für Alkalimetallionen. Diese Eigenschaften können auch bei den Hexacyanoruthenaten(II) erwartet werden, die nach der physikalischen und chemischen Seite hin den angeführten Typen ungewöhnlich ähnlich sind.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate

Herstellung des Praseodym(III)-trihexacyanoruthenats(II). Bei der Isolierung der Hexacyanoruthenium(II)-säure aus ihrem Kaliumsalz wurden zwei Herstellungsverfahren herangezogen und bewertet. Im ersten Verfahren diente zur Isolierung der Säure aus Kaliumhexacyanoruthenate(II) der Kationenaustauscher Katex S, der durch Waschen mit ca. 10%igem HCl in die H^+ -Form übergeführt wurde. In den derart hergestellten Austauscher wird eine konzentrierte $K_4[Ru.(CN)_6]$ -Lösung eingebracht. Mit redestilliertem Wasser wird mit einer Geschwindigkeit von maximal 2 Tropfen in der Sekunde gewaschen, wobei gleichzeitig der pH-Wert des Eluats kontrolliert wird. Das Sammeln erfolgt, sowie die durchlaufende Lösung eine saure Reaktion zeigt. Bei Erreichung des pH-Wertes von 3–4 wird das Becherglas abgestellt. Die so hergestellte Hexacyanoruthenium(II)-säure muß zufolge ihrer geringen Beständigkeit sofort weiter verarbeitet werden, wobei die Kontrolle der K^+ -Ionengegenwart angezeigt ist.

Im zweiten Fall wurde die Hexacyanoruthenium(II)-säure aus der Lösung ihres Kaliumsalzes durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Ätherzugabe isoliert. Dieses Verfahren ist vorteilhafter, da die durch die Gegenwart bläulicher Oxydationsprodukte der Hexacyanoruthenium(II)-säure verursachte Verunreinigung des Endpräparats geringer war. Im weiteren Teil wird demnach das zweite Verfahren zur Herstellung der Hexacyanoruthenium(II)-säure beschrieben: 0,42 g $K_4[Ru(CN)_6]$ werden in 3,5 ml destilliertem Wasser gelöst, worauf 1 ml konz. HCl zugesetzt wird. Nach dem Erkalten werden ungefähr 3 ml Äther zugegeben und das ganze wird zwei Stunden abstehen gelassen. Während dieser Zeit wird das Ätherat der Hexacyanoruthenium(II)-säure in Form eines weißen Niederschlages ausgeschieden, der mittels mit Äther aufgenommener

verdünnter Chlorwasserstoffsäure ($\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} = 3,5 : 1$) dekantiert wird. Der Niederschlag wird dann mit dem porösen Glasfilter S 2 abgesaugt und in ca. 5 ml Äthanol gelöst (klare, schwach bläuliche Lösung), worauf ihr eine neue Äthermenge zugegeben wird. Der entstandene Niederschlag wird nach kurzem Stehenlassen abgesaugt, mit Äther gewaschen und nach Lösen in redestilliertem Wasser wird die entstandene Lösung zur Herstellung des Hexacyanoruthenats(II) verwendet.

Bei der Präparation der weiteren Hexacyanoruthenium(II)-säure aus 0,8 g ihres Salzes wurde der gleiche Vorgang eingehalten, jedoch mit dem Unterschied, daß nach Lösen des Ätherats der Hexacyanoruthenium(II)-säure in Äthanol die Lösung mit dem Filter 589³ filtriert wurde. Diese Filtration erweist sich als besser, da sich die bläuliche Lösung entfärbt. Nach neuerlicher Ätherzugabe wird der Niederschlag abgesaugt und nach Lösen in Wasser wird die Lösung zur Herstellung des Komplexsalzes verwendet.

Praseodym(III)-hydroxid wird durch Lösen des Praseodym(III)-salzes in Wasser und Fällen mit Ammoniak hergestellt. Das feste Praseodym(III)-hydroxid wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen, worauf es in breiiger Form zur Präparation herangezogen wird.

Aus den so frisch hergestellten Substanzen wurde das Praseodym(III)-trishexacyanoruthenat(II) (Präparat I) durch Lösen von Praseodym(III)-hydroxid in der wäßrigen Lösung von Hexacyanoruthenium(II)-säure gewonnen. Die Praseodym(III)-hydroxidzugabe war beendet, sowie die Lösung einen pH-Wert von 4–5 aufwies. Das feste Produkt wurde abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Auf diese Weise wurde die zum Trocknen des Präparats erforderliche Zeitdauer verkürzt, wobei bestätigt wurde, daß die so getrocknete Probe den gleichen Wassergehalt aufweist, wie das bei Raumtemperatur an der Luft getrocknete Präparat. Die Ausbeute des Präparats betrug 0,18 g.

Das Präparat II wurde auf analoge Weise hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß das Praseodym(III)-hydroxid zugegeben wurde, bis die Lösung einen pH-Wert von 3–4 erreichte. Praseodym(III)-hexacyanoruthenat(II) wurde gleichfalls abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute des Präparats betrug 0,32 g. Da die Hexacyanoruthenate(II) der Seltenerden in Äthanol unlöslich sind, wurden die Filtrate nach Absaugen der Proben I und II folgendermaßen verarbeitet: Dem Filtrat wurde nach Absaugen der Proben I und II Äthanol solange zugegeben, bis sich Praseodym(III)-trishexacyanoruthenat(II) in Form eines grünlichen Niederschlages nicht mehr ausschied. Nach ungefähr einstündigem Abstehen wurde das feste Präparat abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Beide mittels des gleichen Verfahrens gewonnenen Präparate III und IV wurden dann bei der Temperatur von 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeuten betragen ~0,1 g.

TABELLE I

Zusammensetzung der Präparate vom Typ $\text{M(III)}_4[\text{Ru(CN)}_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Verbindung		% M(III)		% $[\text{Ru(CN)}_6]^{4-}$	
		berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
$\text{Pr}_4[\text{Ru(CN)}_6]_3 \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$	I	31,56	29,53	43,21	44,38
	II	31,56	29,52	43,21	45,93
$\text{Pr}_4[\text{Ru(CN)}_6]_3 \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$	III	30,07	27,21	41,17	42,21
	IV	30,07	28,42	41,17	41,03
	V	30,07	30,57	41,17	41,45

Bei der Präparierung des Praseodym(III)-trihexacyanoruthenats(II) aus Lithiumhexacyanoruthenat(II) und Praseodym(III)-nitrat wurde folgendermaßen vorgegangen: Der Hexacyanoruthenium(II)-säure wurde festes Li_2CO_3 in kleinen Dosen unter dauerndem Rühren zugegeben, bis die Lösung einen pH-Wert von 6 aufwies. Die schwache Trübung wurde mittels zweimaliger Filtration mit dem Filter 589³ beseitigt. Das Filtrat wurde der Lösung von 1 g $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ unter Rühren zugegeben. Nach Mischen beider Lösungen entstand eine schwache Trübung, die durch Filtration mit dem Filter 589² beseitigt wurde. Das reine Filtrat wurde mit Äthanol gefällt und der Niederschlag wurde zweimal mit Äthanol (ca. 200 ml) dekantiert, filtriert und mit Alkohol gewaschen. Durch Trocknen bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz wurde das Präparat V gewonnen.

Zwecks Vergleich der Zusammensetzung der durch Direktfällung gewonnenen Präparate, der durch Fällern mit Alkohol hergestellten Proben sowie des aus Lithiumhexacyanoruthenat(II) und Praseodym(III)-nitrat gewonnenen Präparats wurden diese Komplexe auf herkömmliche Weise¹ analysiert (Tab. I).

Der Wassergehalt wurde in allen Fällen durch Ergänzern auf 100% berechnet. Proben I und II berechnet: 25,22%; gefunden I: 25,98%, II: 24,60%. Proben III, IV und V berechnet 28,82%; gefunden III: 30,57%, IV: 30,37%, V: 27,98%. Die mittels der komplexometrischen und argentometrischen Methode gefundenen Werte wurden mit den Ergebnissen der Elementaranalyse verglichen, die auf herkömmliche Weise bei den Präparaten II und III durchgeführt wurde, *d.i.* bei dem durch Fällern mit Äthanol hergestellten Präparat III und bei dem durch direkte Fällungsreaktion gewonnenen Präparat II. Für $\text{Pr}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3 \cdot 25 \text{H}_2\text{O}(\text{II})$, (1786) gefunden: 12,95% C, 2,50% H, 15,04% N; berechnet: 12,09% C, 2,80% H, 14,11% N. Für $\text{Pr}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3 \cdot 30 \text{H}_2\text{O}(\text{III})$, (1876) gefunden 11,85% C, 3,07% H, 13,72% N; berechnet: 11,51% C, 3,19% H, 13,43% N.

Eigenschaften des Praseodym(III)-trihexacyanoruthenats(II)

In allen Fällen wurde ein kristallinisches, pulverförmiges Präparat gewonnen: I graublau, II, III, IV und V hellgrün. Das Produkt I wurde aus der wäßrigen Lösung von Hexacyanoruthenium(II)-säure hergestellt und war durch deren Oxydationsprodukt blau gefärbt. Bei der Herstellung des Präparats II wurde die Blaufärbung der Lösung durch Filtration beseitigt. Die Differenz zwischen der berechneten und gefundenen Menge für das Kation und Anion bewegt sich im Rahmen des zulässigen Analysenfehlers. Verschiedene pH-Werte hatten bei der Präparation keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Substanzen.

Es war Zweck dieses Experiments, die Reaktionsbedingungen für die Herstellung der Hexacyanoruthenate(II) vom Typ $\text{M}(\text{III})_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ zu finden und auf Grund der Analyse Unterlagen zu gewinnen, die der Unterstützung der vorgeschlagenen Formel dienen würden. Für die Hexacyanoferrate(II) werden zwei Typen angeführt, und zwar das „basische“ $\text{M}(\text{III})(\text{OH})[\text{M}(\text{III})\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und das „normale“ $\text{M}(\text{III})[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Auf Grund der Analysen des Praseodym(III)-trihexacyanoruthenats(II) kann für diese Verbindung mit größter Wahrscheinlichkeit der Typ des „normalen“ Präparats, also $\text{M}(\text{III})_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, wie dies auch bei Verwendung des Lithiumhexacyanoruthenats(II) bestätigt wurde, vorgeschlagen werden. Dafür zeugt auch der Umstand, daß es wenig wahrscheinlich ist, das Seltenerdmetall könnte, wie Prandtl und Mohr⁴ bei den Hexacyanoferraten(II) anführen, sowohl im Kation als auch im Anion der Komplexverbindung auftreten. Wie übrigens bekannt ist,

weisen die Komplexverbindungen der Seltenerdelemente überwiegend Ionentyp auf.

Bei der Untersuchung der Austauschereigenschaften wurden Hexacyanoruthenate(II) (zit.¹) und die Trihydrate der Kaliumhexacyanoruthenate(II) der Seltenerden und das Praseodym(III)-trihexacyanoruthenat(II) herangezogen: $\text{KNd}[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KSm}[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KEu}[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KEr}[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}_4[(\text{CN})_6]_3 \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$.

Sorption und Desorption

Eine gewogene Hexacyanoruthenat(II)-menge (7 mg) wurde 1 Stunde mit 0,85 ml Wasser und mit 0,15 ml einer das trägerfreie Präparat ^{137}Cs als Indikator enthaltenden 10^{-4}M Cs^+ -Lösung geschüttelt. Die Desorption wurde gleichfalls durch zwanzigminütiges Schütteln mit 1 ml 0,1 bis 9,0M- NH_4NO_3 durchgeführt. Es wurde von uns vorausgesetzt, daß die Ammoniumnitratlösung im großen Überschuß und das entsprechende Hexacyanoruthenat(II) ein gepuffertes System vorstellen, bei denen keine wesentlichen pH-Änderungen erfolgen. Nach Beendigung der Sorption und Desorption wurde die Lösung zentrifugiert, worauf 0,5 ml reine Lösung in ein Standardschälchen pipettiert wurden. Nach Verdampfen der Lösung unter einer Infralampe wurden die Proben mit Hilfe der Meßgarnitur NZQ 612 mit dem Röhrchen 30/30 AB unter konstanten Bedingungen gemessen. Bei den im Diagramm angeführten Werten handelt es sich um die Werte von drei Parallelversuchen. Die Cs^+ -Sorption und -Desorption an den genannten Hexacyanoruthenaten(II) verlief folgendermaßen:

Salz	Sorption, %	Maximal-desorption, %	Salz	Sorption, %	Maximal-desorption, %
Nd	97,8	42,0	Er	98,9	47,8
Sm	96,8	57,3	Pr	97,4	52,5
Eu	96,4	42,5			

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, handelt es sich bei sämtlichen untersuchten Hexacyanoruthenaten(II) um sehr gute Sorbenten für Cäsium. Es ist auch kein praktischer Unterschied zwischen den Kaliumhexacyanoruthenaten(II) der Seltenerden im Vergleich mit den Praseodym(III)-salzen, die Alkalimetall nicht enthalten. Wie aus dem Desorptionsverlauf (Abb. 1) beobachtet werden kann, wächst mit der NH_4NO_3 -Konzentration auch die Desorption, und zwar bis zur Konzentration von 5M, wo sie das Maximum erreicht. Einen ähnlichen Verlauf zeigt auch die Kurve des Erbiumsalzes, die nicht angeführt ist. Bei höheren NH_4NO_3 -Konzentrationen kann ein dauerndes Absinken verzeichnet werden, auch wenn der Kurvenverlauf in diesem Teil von der Strahlungsabsorption in den Präparaten mit größerer Masse im gewissen Maß beeinflusst wird, die bei der Messung zur Impulsenkung führt. Eine tiefergehende Untersuchung des Sorptions- und Desorptionsmechanismus des Cäsiums wurde nicht unternommen.

SCHLUSSFOLGERUNG

Wie aus dem Gesamtvergleich der Analysenergebnisse des Praseodym(III)-trihexacyanoruthenats(II) hervorgeht, wurden in der Mehrzahl der Fälle höhere Werte für $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ gefunden, ein Umstand, der mit den entwickelten Sorptionseigenschaften der Hexacyanoruthenate(II) erklärt werden kann und weiter damit, daß in beiden Fällen im mäßig sauren Medium mit geringem Überschuß an Hexacyanoruthenium(II)-säure gearbeitet wurde. Damit hängt auch die Tatsache zusammen, daß die gefundenen Werte für Praseodym in der Mehrzahl der Fälle etwas niedriger sind als die berechneten. In allen Fällen nähern sich jedoch die gefundenen Werte den theoretischen, so daß vorausgesetzt werden kann, daß eine einzige Verbindungsart entsteht, die der Allgemeinformel $\text{M}(\text{III})_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Die Korrektheit dieser Voraussetzung kann auch durch die bei der Elementaranalyse gewonnenen Ergebnisse belegt werden. Als interessant ist beim Praseodym(III)-trihexacyanoruthenat(II) die Existenz höherer Hydrate zu werten. Durch diese Tatsache wird von neuem die Analogie mit den Hexacyanoferraten(II) betont, bei denen hohe Hydrate, die um zwanzig Wassermoleküle enthalten, wie beispielsweise $\text{Ce}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$, (zit.¹¹) gut bekannt sind.

Insofern es sich um die Austauschereigenschaften der Hexacyanoruthenate(II) handelt, zeigt sich bei den untersuchten Komplexsalzen eine wesentlich höhere Desorption beim Praseodym(III)- und Samarium(III)-salz. Besonders interessant ist die Tatsache, daß Samarium ^{62}Sm bei den gegebenen Versuchsbedingungen eine wesentlich höhere Desorption zeigt als Neodym ^{60}Nd und Europium ^{63}Eu , die praktisch eine identische Kurve aufweisen und im Elementensystem vor Samarium und hinter ihm stehen.

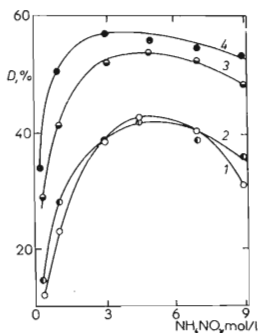


ABB. 1

Desorption des Cäsiums aus Hexacyanoruthenaten mit 0,1-M Ammoniumnitrat

1 Europium(III)-salz, 2 Neodym(III)-salz, 3 Praseodym(III)-salz, 4 Samarium(III)-salz. *D* Rel.% der Desorption.

LITERATUR

1. Králík F.: diese Zeitschrift 34, 1327 (1969); 35, 1916 (1970).
2. James C., Grant A. I.: J. Am. Chem. Soc. 39, 936 (1917).
3. Tananajev I. V., Jakovleva R. T.: Izv. Akad. Nauk UdSSR, Neorgan. Mater. Band V, No. 6, 1073 (1969).
4. Prandtl W., Mohr S.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 236, 243 (1938).
5. Fidler A.: Bisher nicht veröffentlicht.
6. Kouřím V., Million B.: J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2848 (1965).
7. Kouřím V., Rais J., Million B.: J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1111 (1964).
8. Kouřím V., Rais J., Stejskal J.: J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1761 (1964).
9. Kyrš M., Zvjagincev O. E.: Ž. Neorgan. Chim. 3, 2582 (1958).
10. Roginskij S. Z., Janovskij M. J., Altšuler O. V., Morochovec A. E., Malinina E. I.: Radiochimija 4, 431, 438 (1960).
11. Rjabčikov D. I., Rjabuchin V. A.: *Analitičeskaja Chimija Redkozemelnych Elementov i Ittrija*, S. 298. Izd. Nauka, Moskau 1966.

Übersetzt von K. Grundfest.