

- [4] B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE & R. S. NYHOLM, *J. chem. Soc.* 1958, 3137.
 [5] J. A. GOLDSMITH & S. D. ROSS, *Spectrochim. Acta* 22, 1069 (1966).
 [6] T. C. WADDINGTON, *J. chem. Soc.* 1958, 4340.
 [7] O. GLEMSER, *Angew. Chem.* 73, 785 (1961); E. SCHWARZMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 317, 176 (1962).
 [8] E. HARTERT & O. GLEMSER, *Z. Elektrochem.* 60, 746 (1956).
 [9] P. TARTE, *Silicates Inds.* 1963, 345; *Spectrochim. Acta* 18, 467 (1962).

57. Sur les carbonates basiques de fer(III):

III. Préparation, radiocristallographie et spectres IR. du $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

par V. Dvořák et W. Feitknecht

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern
 et Institut de Chimie analytique de l'Université Charles, Prague

(13 I 69)

Summary. The obtention of the crystalline basic carbonate of iron(III) and ammonium, $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, is described, and its formula is established by chemical analysis and infrared spectroscopy. The compound is probably monoclinic, but it was not possible to index with certainty all *X*-ray reflections. The compound is similar to $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its infrared spectrum leads to the assumption that in both the CO_3^{2-} group is linked in the same fashion.

1. Introduction. – Dans le deuxième mémoire de cette série [1], le composé $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été décrit. Il se forme dans des solutions concentrées d'hydrogénocarbonate (ou de carbonate) d'ammonium, quand de petites quantités d'un sel de fer(III) sont ajoutées. Par une légère modification des conditions de préparation – augmentation de la quantité de fer ajouté – il est possible d'obtenir un composé analogue, auquel les analyses, les spectres IR. et les similitudes avec le $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ permettent d'attribuer la formule $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Ce composé sera décrit dans ce mémoire.

2. Partie expérimentale. – 2.1. *L'appareillage et les méthodes de dosage* ont été décrits dans le deuxième travail de cette série [1].

2.2. *Préparation.* A une solution de 20 g de NH_4HCO_3 p.a. dans 100 ml de l'eau distillée, on ajoute une solution de 2,4 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ dans 2 ml env. de H_2O en agitant énergiquement. Le procédé de cristallisation et de l'isolation est le même qu'en cas du $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1] sauf que la cristallisation commence plus tôt. Le produit (Fig. 1 et 2) est de couleur jaune clair.

$(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Calc. Fe 22,98	CO_2 27,17	NH_3 14,02	H_2O 25,95%
	Tr. „ 22,89	„ 26,44	„ 13,81	„ 27,0 %

3. Résultats. – 3.1. *Radiocristallographie.* Les diagrammes de diffraction aux rayons X pris au moyen d'une chambre GUINIER-DE WOLFF à l'aide du rayonnement K_α du fer permettent de déterminer les distances interréticulaires caractéristiques du $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Tab. 1), mais il n'est malheureusement pas possible, d'après les seules données des clichés de poudre, de connaître avec certitude la maille

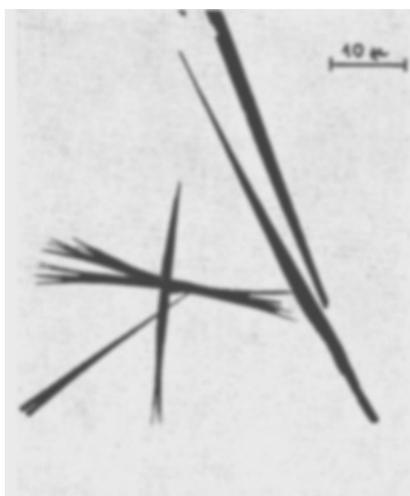
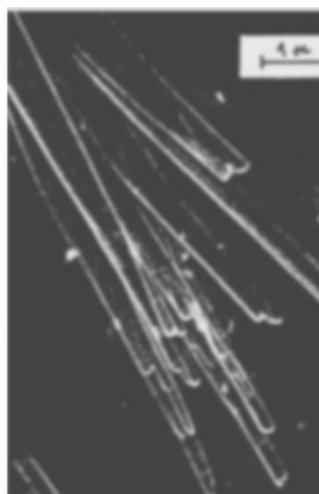

 Fig. 1. $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1000 \times)

 Fig. 2. $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10000 \times)

 Tableau 1. Spectre de diffraction X de $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 Distances réticulaires d en Å

Int.	d	Int.	d	Int.	d	Int.	d
10	8,42	1	2,773	4	2,122	1	1,678
10	6,83	7	2,744	1	2,101	3	1,649
7	4,85			1	2,058	3	1,630
6	4,73	3	2,630	6	2,009	6	1,610
8	4,50	4	2,561	2	1,985	3	1,598
2	3,83			1	1,971	1	1,575
4	3,74	10	2,505	7	1,930	4	1,554
4	3,65	5	2,437			1	1,541
9	3,42	1	2,349			2	1,530
5	3,37	2	2,326	2	1,906	2	1,519
		<1	2,300	5	1,870	2	1,508
3	3,27	<1	2,281	3	1,842	3	1,496
9	3,21	2	2,253	3	1,831		
10	3,06	2	2,239	4	1,825	3	1,472
7	2,996	4	2,213	2	1,758	2	1,441
3	2,950	2	2,179	2	1,736	2	1,432
3	2,869	3	2,156	1	1,712		
9	2,820	1	2,137	4	1,690		
				2,802			

élémentaire. Il semble toutefois, que le $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans la symétrie monoclinique.

3.2. Spectres infrarouges. Le spectre IR. du sel dans une pastille de KBr, pris immédiatement après la préparation de la pastille (Fig. 3), ne diffère pas du spectre pris dans une suspension dans le nujol ou du spectre d'une couche mince de poudre. Mais après quelques heures, dans le spectre de la pastille de KBr, on voit apparaître dans la région de la vibration $\nu_4\text{NH}_4^+$ une bande vers 1400 cm^{-1} , prouvant que l'échan-

tillon réagit lentement avec le KBr. C'est pourquoi nous n'avons pas pu préparer un produit partiellement deutérié, par simple échange avec de l'eau lourde directement dans la pastille de KBr comme on peut le faire dans le cas du $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1]. Le spectre d'un échantillon partiellement deutérié préparé en milieu d'eau lourde à partir de produits de départ non-deutériés n'a pas non plus permis de résoudre le problème de l'attribution complète des bandes observées, car le spectre

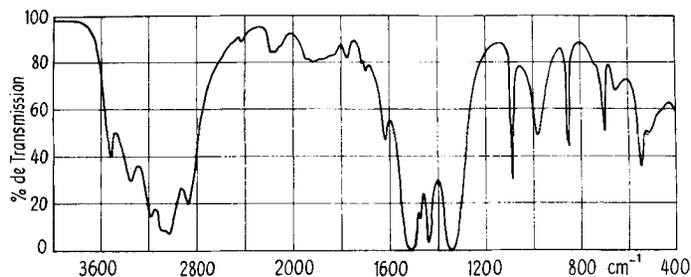


Fig. 3. Spectre IR. du $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pastille de KBr)

devient trop complexe. Les bandes des vibrations comprenant les atomes d'hydrogène dans le produit partiellement deutérié sont déplacées par rapport à celles du produit non-deutérié, ce qui peut s'expliquer par une expansion du réseau cristallin qui souvent accompagne le remplacement des atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium [2], et par le fait que les vibrations sont perturbées par des couplages de groupes géométriquement voisins [3]. En plus la symétrie locale peut être modifiée par une deutériation partielle [4]; dans un sel d'ammonium notamment la symétrie peut être modifiée par suite de la présence de toutes les combinaisons intermédiaires entre NH_4^+ et ND_4^+ (NH_3D^+ , NH_2D_2^+ et NHD_3^+). Tout cela entraîne des différences entre le rapport $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ resp. théorique et pratique et complique l'interprétation des change-

Tableau 2. Bandes d'absorption IR. de $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

cm^{-1}	$I^a)$	attributions ^{b)}	cm^{-1}	$I^a)$	attributions ^{b)}
3520	<i>F</i>	$\nu \text{H}_2\text{O}$	1700	<i>f</i>	
3350	<i>F</i>	νOH et νNH	1617	<i>m</i>	$\delta \text{H}_2\text{O}$
3183	<i>F</i>		1505	<i>F</i>	$\nu_3 \text{CO}_3$
3090	<i>F</i>		1473	<i>m</i>	$\delta \text{NH}_4(\nu_4)$
3030	<i>F</i>		1439	<i>F</i>	
2872	<i>F</i>	$2 \nu_4 \text{NH}_4$	1340	<i>F</i>	$\nu'_3 \text{CO}_3$
2850	<i>ép, tf</i>		1087	<i>F</i>	$\nu_1 \text{CO}_3$
2425	<i>f</i>		980	<i>m</i>	δOH
2180	<i>f</i>		854	<i>m</i>	$\nu_2 \text{CO}_3$
2150	<i>f</i>		849	<i>m</i>	
2110	<i>ép</i>		742	<i>ép, tf</i>	
1945	<i>ép</i>		697	<i>m</i>	$\nu_4 \text{CO}_3$
1915	<i>f</i>		650	<i>f</i>	
1880	<i>ép</i>		546	<i>F</i>	
1830	<i>ép</i>		510	<i>f</i>	
1777	<i>f</i>		460	<i>ép</i>	
1718	<i>f</i>				

^{a)} Intensité: *F* = forte, *f* = faible, *tf* = très faible, *m* = moyenne, *ép* = épaulement

^{b)} pour les attributions probables voir texte

ments observés, d'autant plus que plusieurs bandes déplacées par effet isotopique se trouvent dans des domaines d'autres absorptions intenses (celles des vibrations du groupe CO_3^{2-} par exemple). C'est pourquoi nous nous sommes bornés à une interprétation uniquement approximative du spectre IR. (voir Tab. 2) en nous appuyant surtout sur les domaines d'absorption caractéristiques des différents groupements et sur les similitudes avec le spectre IR. du $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1].

Les positions des bandes d'absorption IR. des groupes CO_3^{2-} du $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont très voisines de celles du $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et nous pouvons leur attribuer les fréquences suivantes: $\nu_1 = 1087 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 854$ et 849 cm^{-1} , $\nu_3 = 1505 \text{ cm}^{-1}$, $\nu'_3 = 1340 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_4 = 697 \text{ cm}^{-1}$. Le dédoublement net de la bande ν_2 peut s'expliquer par un couplage des vibrations ν_2 correspondant à des groupes CO_3^{2-} voisins [5]. Comme dans le cas du $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ la bande ν_4 ne semble pas être dédoublée.

La bande vers 1617 cm^{-1} ne peut pas être attribuée à une vibration du groupe CO_3^{2-} (ligand bidenté ou hydrogénocarbonate), car l'intensité de cette bande diminue dans le spectre du produit partiellement deutérié, et nous ne pensons pas pouvoir l'attribuer à la bande $\delta_2\text{NH}_3$ d'un complexe amminé, car une bande $\delta_2\text{NH}_3$ dans la région comprise entre 1150 et 1350 cm^{-1} [5] n'apparaît pas. Nous pensons pouvoir l'attribuer à la vibration de déformation de l'eau ($\delta\text{H}_2\text{O}$). C'est aussi la bande vers 3520 cm^{-1} qui pourrait confirmer cette supposition. Suivant les données de la littérature, les bandes de l'eau dimérisée se trouvent vers 3508 cm^{-1} ν_{OH} [4] et vers 1620 cm^{-1} pour $\delta\text{H}_2\text{O}$ [6]. Il semble donc que les deux bandes seraient dues à des molécules d'eau relativement libres.

Dans la région des vibrations de déformation δNH_4^+ et δOH , la bande intense vers 1439 cm^{-1} et la bande plus faible vers 1473 cm^{-1} sont attribuées à la vibration $\nu_4\text{NH}_4^+$, et la bande vers 980 cm^{-1} l'est à la vibration δOH .

Dans la région des vibrations ν_{OH} et ν_{NH} six bandes sont observées. La fréquence de la bande 3520 cm^{-1} est trop haute pour une vibration ν_{NH} , et elle peut être attribuée à une vibration ν_{OH} d'un groupe OH formant une liaison hydrogène de $2,9 \text{ \AA}$ env. ou plutôt, comme nous l'avons déjà dit, à une vibration de molécules d'eau relativement libres. La bande 2872 cm^{-1} (avec l'épaule vers 2850 cm^{-1}) est bien attribuable à la vibration $2\nu_4\text{NH}_4^+$ [7]. Il reste donc quatre bandes qu'il n'est pas possible d'attribuer avec certitude, car en plus des bandes ν_{OH} et ν_{NH} , les bandes $\nu_2 + \nu_4 \text{ NH}_4^+$ [7] et $2\nu_3 \text{ CO}_3^{2-}$ seraient observées dans la même région. Il semble toutefois que les bandes 3350 et 3183 cm^{-1} sont attribuables à des vibrations ν_{OH} (liaisons hydrogène resp. de $2,78$ et $2,71 \text{ \AA}$ env. [8]), puis les bandes 3090 et 3030 cm^{-1} , à des vibrations ν_{NH} , mais cette supposition – vu la complexité du spectre – manque de sûreté.

Dans la région comprise entre 1700 et 2200 cm^{-1} , une série de bandes d'intensité moyenne ou faible superposées apparaît, qui peuvent être attribuées aux vibrations de combinaison et aux harmoniques des vibrations du groupe CO_3^{2-} , à l'harmonique de la bande δ_{OH} , à la vibration $\nu_2 \text{ NH}_4^+$ ou à la vibration de combinaison $\nu_4 + \nu_6 \text{ NH}_4^+$ (ν_6 -vibration de torsion) [7]. Il faut toutefois rappeler le fait que dans cette région la vibration ν_{OH} d'un groupe OH formant une liaison hydrogène très courte ($2,5$ – $2,6 \text{ \AA}$ env.) serait aussi observée.

Les bandes dans la région au-dessous de 700 cm^{-1} ne peuvent pas être attribuées avec certitude, car dans cette région les bandes des oscillations de libration des

molécules de l'eau, les bandes $\nu_{\text{Fe-O}}$ mais aussi les vibrations δ_{OH} peuvent être observées. La forme des bandes ainsi que les changements survenus après la deutériation partielle suggèrent l'attribution suivante: 650 et 510 cm^{-1} , oscillation de libration ou δ_{OH} ; bande 546 cm^{-1} , vibration $\nu_{\text{Fe-O}}$ (qui serait alors attribuable à une vibration d'un tétraèdre FeO_4 [9]). L'abaissement de la transmission vers 400 cm^{-1} et l'apparition d'un épaulement très peu intense vers 742 cm^{-1} permettent de supposer l'existence d'une bande intense vers 370 cm^{-1} , qui serait alors attribuée à une vibration d'un octaèdre FeO_6 [9]. L'existence de cette bande pourrait aussi expliquer le fait que, dans le produit partiellement deutérié, la vibration δ_{OD} (correspondant à la bande $\delta_{\text{OH}} = 980 \text{ cm}^{-1}$) est dédoublée en deux bandes (733 et 754 cm^{-1}), cela par une résonance avec l'harmonique de la bande 370 cm^{-1} .

Vu que le spectre IR. du $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est complexe (aux bandes ν_1 et $\nu_4 \text{ CO}_3^{2-}$ p. ex. semblent être superposées d'autres bandes) et que son interprétation n'est pas univoque, nous nous bornons, dans le Tab. 2, à résumer les bandes observées et à indiquer les quelques attributions sûres. Une étude plus détaillée d'un produit totalement deutérié avec extension au-dessous de 400 cm^{-1} du domaine spectral étudié sera nécessaire pour l'établissement d'une attribution plus complète.

4. Discussion. – Bien qu'une attribution de toutes les bandes du spectre IR. du $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ n'ait pas été possible, plusieurs conclusions ont pu être tirées: Les groupes CO_3^{2-} sont liés de façon très semblable à ce qui se présente dans le $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire comme ligands unidentés ou plutôt par deux atomes d'oxygène à deux atomes de fer. L'ammoniac est lié comme groupes NH_4^+ et non dans un complexe amminé. Une partie de l'eau est liée sous forme de groupes OH, une autre sous forme d'eau moléculaire. Quant aux atomes de fer, une partie se trouve probablement en coordination octaédrique, et une autre, en coordination tétraédrique.

La grandesimilitude entre le $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et le $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ n'est pas surprenante, vu que les conditions de leur formation sont très semblables. Dans les deux cas un grand excès d'hydrogénocarbonate par rapport à la quantité de fer est nécessaire. C'est d'abord la quantité de fer qui détermine lequel des deux composés se forme. Mais d'autres facteurs interviennent aussi, tels que la force ionique de la solution. C'est ainsi que si on se place dans les conditions devant conduire au composé $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mais en rendant en même temps la solution 1M en NaClO_4 , ce n'est pas le sel escompté qui se forme, mais c'est le $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que l'on obtient.

Traités à l'eau, les deux composés subissent facilement une hydrolyse, qui est très rapide dans le cas du $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, tandis que le $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est plus stable. L'hydrolyse conduit à la formation du carbonate basique de fer(III).

L'existence des carbonates basiques doubles d'ammonium et de fer(III) n'explique pas les réactions qui se produisent au sein de la solution saturée d'hydrogénocarbonate ou de carbonate quand de petites quantités de fer(III) sont ajoutées. Certains auteurs ont supposé que des complexes du type $[\text{Fe}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ se forment [10], d'autres proposent l'existence du complexe $[\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{CO}_3)_6]^{6-}$ [11]. Le fait qu'au cours de l'électrophorèse des solutions limpides préparées afin d'isoler les produits cristallins, la zone colorée se déplace vers l'anode indique qu'il s'agit en effet d'anions.

Des formules proposées pour les deux corps isolés dans le cas d'une solution de NH_4HCO_3 on ne peut tirer aucun renseignement sur les complexes présents dans la solution. Il semble qu'au cours de la cristallisation le complexe subisse une transformation irréversible, car à partir de solutions orangées ou rouges on obtient des produits solides jaune verdâtre ou jaunes, et les produits cristallisés ne se redissolvent plus dans des solutions d'hydrogénocarbonate ou de carbonate d'ammonium.

Il n'en est pas de même si l'on travaille avec une solution saturée de KHCO_3 (ou K_2CO_3). Dans ce cas le complexe qui se forme est très stable et les solutions rouges peuvent être conservées très longtemps sans qu'aucune cristallisation n'ait lieu. Nous avons pu préparer des solutions très concentrées du complexe de fer(III) avec le KHCO_3 , par dissolution, dans une solution saturée de KHCO_3 , d'hydroxyde de fer(III) amorphe fraîchement précipité, cela afin d'éviter la présence d'un autre anion. De cette solution lentement évaporée des aiguilles rouge brun foncé ont pu être isolées, mais elles contenaient toujours une grande quantité de KHCO_3 . Ces aiguilles se redissolvent dans peu d'eau avec formation d'une solution limpide; une plus grande quantité d'eau provoque l'hydrolyse du complexe et la formation du carbonate basique amorphe. Le même complexe rouge brun se forme si les nouveaux carbonates basiques doubles d'ammonium et de fer(III) sont traités par une solution saturée de KHCO_3 (ou K_2CO_3). Dans ce cas on observe la destruction des composés cristallins avec libération de l'ammoniac et formation d'une solution rouge stable.

Nous ne pouvons confirmer ni l'existence du complexe $[\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{CO}_3)_6]^{6-}$ ni celle du composé $(\text{NH}_4)_6[\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{CO}_3)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ que ZVYAGINTSEV & LOPATTO [11] pensent avoir obtenu. Le procédé de préparation utilisé par ces auteurs conduit nécessairement à l'hydrolyse du produit formé. Le spectre IR. de même que le spectre aux rayons X du produit préparé selon les indications des auteurs montrent qu'il s'agit en réalité de $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ partiellement hydrolysé.

Nous remercions M. H. GÜDEL, le Dr R. GIOVANOLI, M. P. GEORGES et le Dr A. LUDI de leurs nombreuses contributions à ce travail, et Mlle E. ETTINGER, de l'exécution des photographies prises au microscope électronique. Notre gratitude va à la COMMISSION FÉDÉRALE POUR L'ENCOURAGEMENT DES RECHERCHES SCIENTIFIQUES et au FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE pour le soutien financier dont nous avons bénéficié.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] V. DVOŘÁK & W. FEITKNECHT, *Helv.* 52, 515 (1969).
- [2] C. G. CANNON, *Spectrochim. Acta* 10, 341 (1958).
- [3] P. TARTE, *Spectrochim. Acta* 13, 107 (1958).
- [4] J. LECOMTE, «Spectroscopie dans l'infrarouge» dans «Handbuch der Physik», Band XXVI, Licht und Materie II, Springer Verlag, Berlin 1958.
- [5] K. NAKAMOTO, «Infrared spectra of inorganic and coordination compounds», J. Wiley, New York 1963.
- [6] D. J. C. YATES, *J. physic. Chemistry* 65, 746 (1961).
- [7] T. C. WADDINGTON, *J. chem. Soc.* 1958, 4340.
- [8] O. GLEMSE, *Angew. Chem.* 73, 785 (1961); E. SCHWARZMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 377, 176 (1962).
- [9] P. TARTE, *Silicates Inds.* 1963, 345; *Spectrochim. Acta* 18, 467 (1962).
- [10] «Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie», Eisen, Teil B, Verlag Chemie, Berlin 1932; «Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie» IV. 3., zweiter Teil B, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1935.
- [11] O. E. ZVYAGINTSEV & YU. C. LOPATTO, *Ž. neorg. Chim.* 7, 1272 (1962).