

Über die Kristallstruktur von $M-Nb_2O_5$ †

WILHELM MERTIN, STEN ANDERSSON UND REGINALD GRUEHN

*Department of Chemistry, University of Kansas, Lawrence, Kansas‡
Research Institute of National Defence, Department 4, Stockholm 80, Sweden
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Germany*

Received August 30, 1969

$M-Nb_2O_5$ kristallisiert tetragonal mit den Gitterkonstanten $a = 20.44 \text{ \AA}$ und $b = 3.832 \text{ \AA}$ in der Raumgruppe $I4/mmm$. Die wahrscheinlich metastabile Niobpentoxidmodifikation kann in einem Temperaturbereich um 900°C auf verschiedenen Wegen gewonnen werden; Einkristalle wurden durch chemischen Transport erhalten. In der $M-Nb_2O_5$ -Struktur sind Nb-O-Oktäeder in Blöcken angeordnet, die als Ausschnitte aus einem ReO_3 -Gitter angesehen werden können; formal ist der Aufbau vom $N-Nb_2O_5$ abzuleiten. Senkrecht zur c -Achse beträgt die Ausdehnung der Blöcke 4×4 Oktaederdiagonalen; in dieser Ebene sind benachbarte Blöcke über Kanten verknüpft. In Richtung der c -Achse erfolgt die Verknüpfung über die Oktaederspitzen.

$M-Nb_2O_5$ is tetragonal and has the lattice constants $a = 20.44 \text{ \AA}$, $b = 3.832 \text{ \AA}$. The space group is $I4/mmm$. The presumable metastable niobium pentoxide modification can be obtained in various ways in the temperature region of about 900°C . Single crystals were obtained by chemical transport. In the $M-Nb_2O_5$ structure the Nb-O octahedra are arranged in blocks. They can be regarded as sections of a ReO_3 lattice. Formally, the structure of $M-Nb_2O_5$ is derived from the structure of $N-Nb_2O_5$. Perpendicular to the c axis the dimension of the blocks amounts to 4×4 octahedra diagonals. In this plane adjacent blocks are joined by edges. In the c direction the octahedra are linked by corners.

1. Einführung

Die Darstellungsweisen der Niobpentoxidmodifikationen wurden von Schäfer, Gruehn und Schulte ausführlich beschrieben (1)§. Danach ist wahrscheinlich, daß $B-Nb_2O_5$ bei Temperaturen unterhalb von etwa 700°C und $H-Nb_2O_5$ oberhalb dieser Temperatur die thermodynamisch stabile Modifikation ist. $M-Nb_2O_5$ sowie zahlreiche weitere Modifikationen des Niobpentoxids [N, P, R (2), T u.a.] besitzen offenbar ein nur metastabiles Existenzgebiet; damit wird verständlich, daß Literaturangaben kein übereinstimmendes Bild liefern und daß eine sichere Darstellungsmethode für $M-Nb_2O_5$ noch fehlt.

$M-Nb_2O_5$ kann gewonnen werden, wenn z.B. durch Erhitzen von "Sulfat-oder Chloridniobsäure" [vgl. (1)] erhaltenes $T-Nb_2O_5$ einige Stunden bei $900-950^\circ\text{C}$ an der Luft geglüht wird; bei längerem

Tempern gehen die Präparate in $H-Nb_2O_5$ über. Die Ausbildung der M-Form hängt z.T. von der Vorgeschichte der Präparate ab; es ist daher bei dieser Darstellungsweise zu beobachten, daß die M-Form manchmal übersprungen wird. Einkristalle von $M-Nb_2O_5$ sind durch chemischen Transport (3)¶ zu erhalten. Als Transportmittel für $M-Nb_2O_5$ ist nach bisher vorliegenden Beobachtungen (4) $NbBr_5/NbOBr_3$ mit Zusatz von überschüssigem Br_2 zu bevorzugen. Hierbei beträgt die Abscheidungstemperatur $T_1 = 900^\circ\text{C}$ und das Temperaturgefälle $T_2 - T_1 = 100^\circ\text{C}$. Mit $NbCl_5/NbOCl_3$ als Transportmittel wurde $M-Nb_2O_5$ oftmals gemeinsam mit $H-Nb_2O_5$ und $N-Nb_2O_5$ abgeschieden; die nadelförmigen Kristalle dieser Modifikationen sind durch Auslesen nicht zu trennen.

Röntgenographische Pulveraufnahmen nach der Guiniermethode erlauben, zwischen den verwandten Formen $H-Nb_2O_5$, $M-Nb_2O_5$ und $N-Nb_2O_5$ zu unterscheiden; die Diagramme besitzen neben weitgehender Übereinstimmung auch charakteristische Unterschiede (Abb. 1). Für $M-Nb_2O_5$ ist die Unschärfe einiger Linien besonders typisch.

† Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal 76. 75. Mitteilung vgl. B. Spreckelmeyer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.

‡ Zuvor Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster.

§ Zur Nomenklatur der Nb_2O_5 -Modifikationen wurde an dieser Stelle (1) ausführlich Stellung genommen.

¶ Diese Experimente verdanken wir Frau M. Frorath und Frau M. Trenkel.

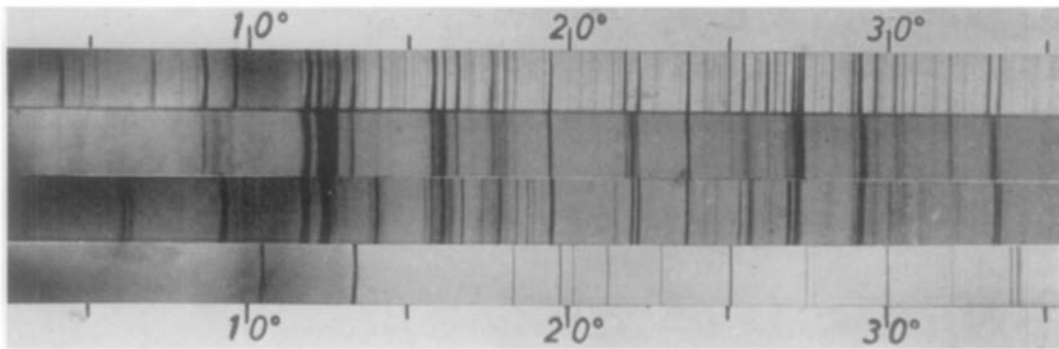


ABB. 1. Guinieraufnahmen (Cu-K α_1 -Strahlung) von H-Nb $_2$ O $_5$ (oben), M-Nb $_2$ O $_5$ und N-Nb $_2$ O $_5$. Unten α -Quarz als Vergleich. Winkelbereich $\theta = 3\text{--}36^\circ$.

Eine Identifizierung von M- und H-Nb $_2$ O $_5$ in einem Gemenge beider Modifikationen wird dadurch erschwert, daß das H-Nb $_2$ O $_5$ -Diagramm von gleichzeitig auftretendem M-Nb $_2$ O $_5$ überdeckt werden kann; geringere Mengen H-Nb $_2$ O $_5$ neben M-Nb $_2$ O $_5$ sind daher auf Pulveraufnahmen nicht mehr sicher zu erkennen (1).

M-Nb $_2$ O $_5$ -Präparate, die durch Erhitzung an der Luft oder durch Chemischen Transport in Gegenwart eines hinreichenden Br $_2$ -Druckes gewonnen wurden, sind normalerweise farblos. Wird unter reduzierenden Bedingungen P(O $_2$) hinreichend klein, so erhält man sauerstoffärmere (O/Nb < 2.5), blau gefärbte Präparate der M-Form; dies gilt ebenfalls für H-Nb $_2$ O $_5$, N-Nb $_2$ O $_5$ und weitere Nb $_2$ O $_5$ -Modifikationen (1). Die untere Grenze der H-Nb $_2$ O $_5$ -Phase hat von 1000–1300°C die Zusammensetzung 2.49 O/Nb (5); für M-Nb $_2$ O $_5$ wurde mit 2.48 O/Nb ein besonders großes Sauerstoffdefizit gefunden. Analoge Grenzzusammensetzungen (O/ Σ Me) mit H-Nb $_2$ O $_5$ und M-Nb $_2$ O $_5$ beobachtet man im System TiO $_2$ -Nb $_2$ O $_5$, vgl. Abschnitt 5. Die größere Ausdehnung des Existenzgebietes von M-Nb $_2$ O $_5$ veranlaßte uns, Kristalle aus einem Präparat der Zusammensetzung O/Nb = 2.48 für die Strukturuntersuchung heranzuziehen, um mit Sicherheit die M-Form vorliegen zu haben. Willkürlich ausgewählte Kristalle zeigten stets die gleichen Einkristallbeugungsmuster. Einkristalle der H-Form wurden in diesem Präparat nicht gefunden.

2. Strukturbestimmung

An Hand von Einkristallaufnahmen (Weißberg-aufnahmen) sieht man, daß M-Nb $_2$ O $_5$ tetragonal innenzentriert kristallisiert. Beim Vergleich mit den Daten des N-Nb $_2$ O $_5$ zeigten sich große Ähnlichkeiten. Beim Versuch, die in manchen Präparaten

von N-Nb $_2$ O $_5$ auftretenden Fehlorderungserscheinungen zu erklären, wurden schon Verschiebungen der *shear planes* oder Versetzungen der Blöcke diskutiert (6). Mit der Vorstellung von shear planes konnte für M-Nb $_2$ O $_5$ ein Strukturmodell abgeleitet werden, das dieselbe Blockgröße wie das N-Nb $_2$ O $_5$, aber tetragonale Symmetrie hat.†

2.1. Gewinnung der Messdaten

Die zur Strukturaufklärung verwendeten Weißberg-aufnahmen wurden mit Mo-K α -Strahlung angefertigt. Der verwendete Kristall war flach nadelförmig mit den Abmessungen 0.16 × 0.02 × 0.01 mm. Alle untersuchten Kristalle zeigten große Fehlorderungen und lieferten Reflexe, die z.T. sehr diffus waren.

Es wurden Intensitäten in zwei benachbarten Oktanten gemessen und über beide Oktanten gemittelt. Da der Intensitätsunterschied zwischen den starken und den schwachen Reflexen sehr groß war, wurden mehrere hintereinandergelegte Filme belichtet. Die Intensitäten der verschiedenen Filme wurden über Bezugsreflexe aneinander angeglichen. Die Intensitäten der sehr schwachen Reflexe wurden geschätzt.

Die vorhandenen Reflexe gehorchten folgenden Bedingungen:

$$\begin{array}{llll} hkl & \text{nur vorhanden mit } h+k+l=2n, \\ hk0 & \text{,, ,, ,, } h+k=2n, \\ hhl & \text{,, ,, ,, } l=2n, \\ 0kl & \text{,, ,, ,, } k+l=2n \end{array}$$

Dies führt zu den charakteristischen Raumgruppen $I\bar{4}m2$, $I\bar{4}2m$, $I4mm$, und $I4/mmm$.

Aus Guinieraufnahmen ergaben sich die Gitterkonstanten $a = 20.44 \text{ \AA}$, $b = 3.832 \text{ \AA}$. Die Elementar-

† Unabhängig von uns wurde kürzlich eine Struktur mit dem gleichen Aufbauprinzip gefunden (7), (8).

TABELLE I
DIE KRISTALLSTRUKTUR VON M-Nb₂O₅.
RAUMGRUPPE I4/mmm-D_{4h}¹⁷. ATOMPARAMETER

Atom	Punktlage	x	y	z
Nb1	8i	0.1294 (±6)	0	0
Nb2	8i	0.4047 (±9)	0	0
Nb3	16l	0.2738 (±5)	0.1344 (±5)	0
O1	8j	0.3479 (±74)	½	0
O2	8j	0.0731 (±64)	½	0
O3	16l	0.2095 (±55)	0.3402 (±55)	0
O4	8h	0.0678 (±42)	= x	0
O5	8h	0.2116 (±56)	= x	0
O6	16l	0.2095 (±34)	0.0727 (±33)	0
O7	16l	0.3555 (±45)	0.0630 (±44)	0

TABELLE II
NIOB-SAUERSTOFF-ABSTÄNDE IM M-Nb₂O₅

	Å		Å
Nb1-O1 (2×)	1.971	Nb3-O3	2.048
Nb1-O4 (2×)	1.874	Nb3-O3 (2×)	2.014
Nb1-O6 (2×)	2.211	Nb3-O5	2.026
		Nb3-O6	1.823
Nb2-O2 (2×)	2.455	Nb3-O7	2.219
Nb2-O2 (2×)	1.969		
Nb2-O7 (2×)	1.636		

zelle enthält 16 Formeleinheiten Nb₂O₅. Das entspricht einer röntgenographischen Dichte $D_{r0} = 4.4 \text{ g/cm}^3$ [$D_{\text{pyk}} = 4.3 \text{ bis } 4.4 \text{ g/cm}^3$ (1)]. Das aus dem N-Nb₂O₅ abgeleitete Modell erfordert in der Raumgruppe I4/mmm die Besetzung der Punktlagen, wie sie in der Tabelle I aufgeführt sind.

2.2. Verfeinerung des Modells

Die Verfeinerung wurde mit den Reflexen $hk0$, $hk1$, $hk2$, und $hk3$ durchgeführt. Einige Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Quadrate bewiesen zwar die prinzipielle Richtigkeit des Modells, aber die Standardabweichungen der Temperaturfaktoren wiesen auf Absorptionseffekte hin. Es wurde deshalb zunächst nach der Differential- und Differenzmethode verfeinert. Die vorhandenen Programme für diese Methoden gestatteten es, allgemeine Temperaturfaktoren für jede Schichtlinie zu berechnen. Es wurden für jede der verwendeten Netzebenen des reziproken Gitters die zugehörigen beobachteten Strukturaktoren mit dem entsprechenden Temperaturfaktor gemäß folgender Beziehung belegt:

$$F = F_0 \cdot \exp[-(B \cdot \sin^2 \theta) / \lambda^2].$$

Die so gewonnenen Strukturaktoren wurden zur abschließenden Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate benutzt. Es ergab sich ein R -Wert von 15.7%, wobei nur die beobachteten F -Werte berücksichtigt wurden.

Die endgültigen Parameter sind in Tabelle I angegeben. Die atomaren Abstände für die drei unabhängigen Oktaeder sind in Tabelle II zusammengestellt.

3. Beschreibung der Struktur

Die M-Nb₂O₅-Struktur kann man sich aus "ReO₃-Blöcken" zusammengesetzt denken. Ähnliche "Blockstrukturen" sind für die Niobpentoxidmodifikationen H und N und für zahlreiche gemischte Oxide mit überwiegender Beteiligung von Nb₂O₅ beschrieben worden (9), (10). Zuerst wurde dieses Bauprinzip von Wadsley für die Verbindungen TiNb₂O₇ und Ti₂Nb₁₀O₂₉ gefunden (11).

Die "Blöcke" sind wie im ReO₃-Typ aus spitzenverknüpften Oktaedern aufgebaut und untereinander auf gleicher und um ½ Oktaederdiagonale versetzter Höhe durch Kantenverknüpfung der Oktaeder verbunden. In Richtung der tetragonalen c -Achse setzen sich die Blöcke über Spitzenverknüpfungen der Oktaeder weiter fort, während sie in der hierzu senkrechten Ebene im Abstand von 4×4 Oktaederdiagonalen durch shear planes mit Kantenverknüpfungen begrenzt werden. Man kann sich die Struktur des M-Nb₂O₅ aus N-Nb₂O₅ dadurch entstanden denken, daß die Blöcke längs einer zur (monoklinen) a -Achse parallelen shear plane um 1 Oktaederdiagonale weitergeglitten sind (Abb. 2).

Besonders ist hervorzuheben, daß in der M-Nb₂O₅-Struktur jeweils vier Blöcke so miteinander verbunden sind, daß eine Gruppierung von vier über Kanten verknüpften Oktaedern (NbO_{4/4}O_{2/2}) entsteht. Dabei sind jeweils zwei in c -Richtung auf gleicher Höhe liegende Blöcke durch zwei Oktaeder mit gemeinsamer Kante verbunden. Diese Gruppierung ist in Abb. 3 in der für M-Nb₂O₅ gefundenen Verzerrung wiedergegeben. Der genannte Oktaedertyp besitzt das ungewöhnlich niedrige formale Sauerstoff-Metall-Verhältnis $O/Me = 2.00$. Beschreibt man die Blockstrukturen, die in der zahlreichen Familie der Nb₂O₅ enthaltenden Oxide auftreten, durch das formale O/Me-Verhältnis der Oktaeder-(Polyeder-)typen (1), (12), so ergibt sich folgende strukturelle Einteilung†:

† Der Aufbau von NaNb₁₃O₃₃ (9) bleibt hier außer Betracht.

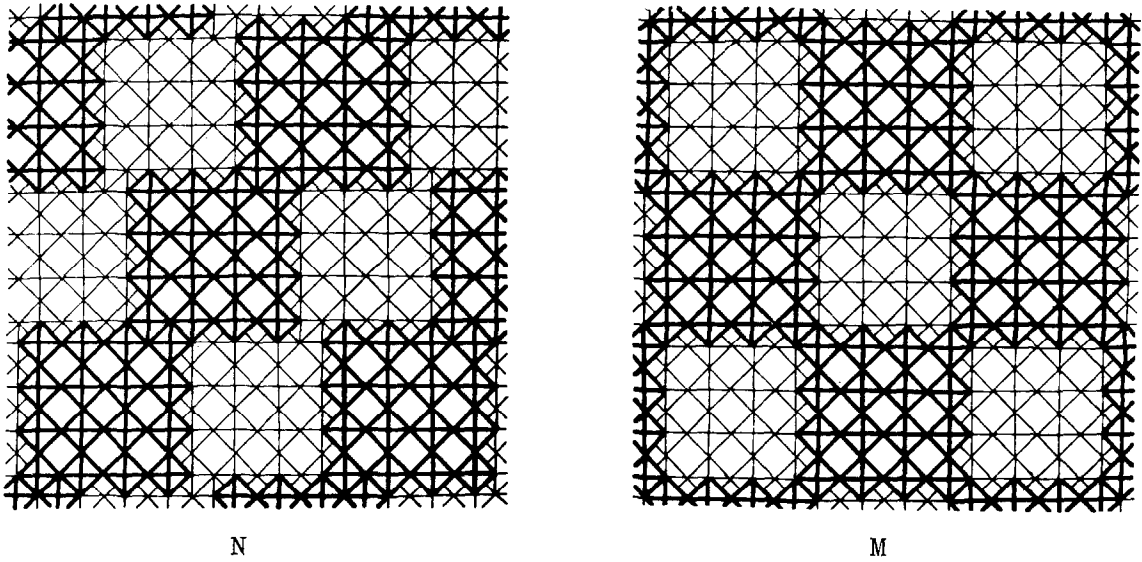


ABB. 2. Idealstrukturen von N-Nb₂O₅ und M-Nb₂O₅. Eine Verschiebung der 4 × 4-Blöcke der N-Nb₂O₅-Struktur (links) um 1 Oktaederdiagonale führt zum Aufbau von M-Nb₂O₅.

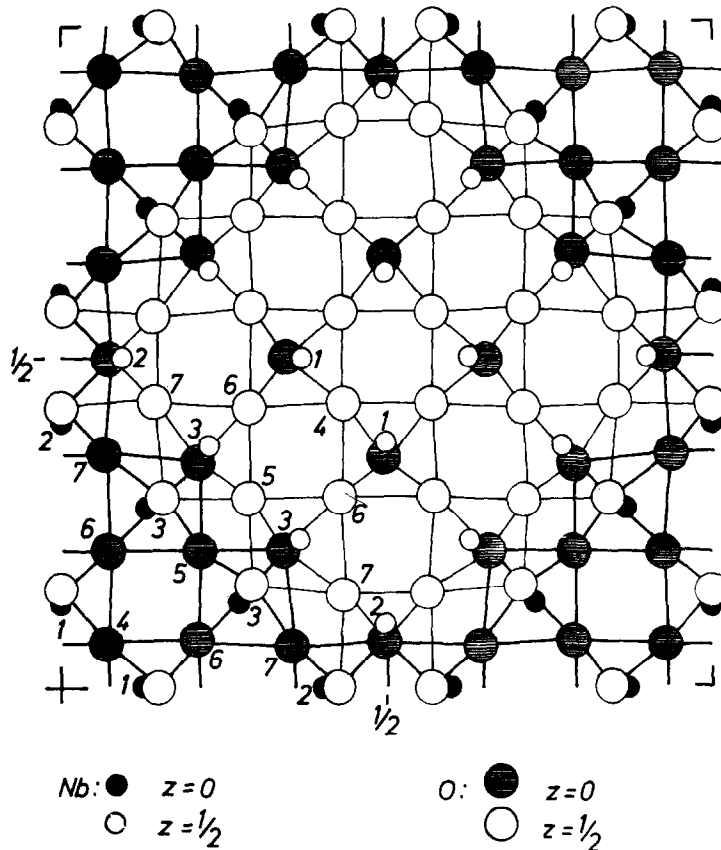


ABB. 3. Projektion der M-Nb₂O₅-Struktur längs der tetragonalen *c*-Achse. Die Begrenzung der Elementarzelle ist eingezeichnet.

(a) Die Oktaedertypen MeO_{3,0}, MeO_{2,5}, MeO_{2,25}, MeO_{2,167}, MeO_{2,083} kommen gemeinsam z.B. in TiNb₂O₇, Ti₂Nb₁₀O₂₉ oder N-Nb₂O₅ vor

(b) Die bei a genannten Typen treten gemeinsam mit tetraedrisch umgebenen Me-Teilchen auf, u.a. z.B. in H-Nb₂O₅.

(c) Die Oktaedertypen MeO_{3,0}, MeO_{2,5} und tetraedrisch umgebene Me-Teilchen treten auf, z.B. in PNb₉O₂₅ oder WNb₁₂O₃₃.

MeO_{2,0}-Oktaeder waren bisher von keiner Nb₂O₅-haltigen Oxidphase bekannt. In anderen Oxid-systemen [mit MoO₃ bzw. WO₃ (8), vgl. auch Abschnitt 5] wurden sie jedoch bereits beobachtet. Obige strukturelle Einteilung läßt sich nun ergänzen:

(d) Die Oktaedertypen MeO_{3,0}, MeO_{2,5} und MeO_{2,0} sind typisch für M-Nb₂O₅.

Auf Grund der Nb-O-Abstände (Tabelle II) erscheint es fraglich, ob man die Sauerstoffanordnung um ein Nb-2-Teilchen noch durch ein Oktaeder beschreiben darf. Dieses Nb-Teilchen ist soweit aus dem Mittelpunkt des Oktaeders verschoben, daß es praktisch eine durch zwei O-2 und zwei O-7-Atome erzeugte tetraedrische Sauerstoffumgebung bekommt. In dieser Betrachtungsweise sind die Nb-2 enthaltenden Tetraeder nur über die mit O-2 besetzten Spitzen miteinander verknüpft. Sie bilden auf diese Weise in Richtung der *c*-Achse Ketten, die untereinander nicht direkt verbunden sind. Für zwei auf gleicher Höhe liegende Nb-2-Teilchen beträgt der Abstand 3.36 Å; dies entspricht etwa dem Abstand von Nb-3-Teilchen, die sich in zwei kantenverknüpften Nb-O-Oktaedern befinden (3.27 Å). Die Deformation der Nb-O-Oktaeder, die die Nb-1 und Nb-2-Teilchen enthalten, entspricht der bei Strukturen dieses Typs anzutreffenden Abweichung vom Idealmodell.

4. Fehlordnung

Die vorliegende Untersuchung mußte mit stark fehlgeordneten Kristallen durchgeführt werden. Aufgrund unseres bisher vorliegenden Beobachtungsmaterials (1), (4) ist anzunehmen, daß eine gewisse Fehlordnung für M-Nb₂O₅ charakteristisch ist. Im Guinierdiagramm verschwindet die starke Verbreiterung einiger typischer Reflexe erst, wenn die Präparate in H-Nb₂O₅ übergehen.

Beobachtungen an anderen Nb₂O₅-enthaltenden Oxiden mit "Blockstrukturen," die mit elektronenmikroskopischen und-diffraktometrischen Untersuchungsmethoden gewonnen wurden (10), ließen mehrere Arten von Baufehlern erkennen. Innerhalb kleiner Bereiche findet man Wadsley-Defekte, d.h. Unterschiede im Abstand der shear planes und so

auch in der Blockgröße. Eine entsprechende Fehlordnung wurde für N-Nb₂O₅ ebenfalls in Betracht gezogen. Ob dies für M-Nb₂O₅ zutrifft, muß noch mit Hilfe der genannten elektronenmikroskopischen Methode geprüft werden.

5. Verwandte Phasen

Im System NbO₂-Nb₂O₅ besitzt die M-Form ein Homogenitätsgebiet, das von 2.50 O/Nb bis wenigstens 2.48 O/Nb reicht. Präparate mit O/Nb < 2.498 sind blau gefärbt. Die beobachtete weitgehende Analogie zwischen den Systemen NbO₂-Nb₂O₅ und TiO₂-Nb₂O₅ (5) läßt sich für das Existenzgebiet der M-Formebenenfalls nachweisen. Mischfällungen von (wasserhaltigen) TiO₂ und Nb₂O₅, die über einen Aufschluß mit (NH₄)₂SO₄-H₂SO₄ erhalten wurden, zeigten nach Entwässerung und Erhitzung auf ~ 900°C (an der Luft) das Guinierdiagramm von M-Nb₂O₅; die Zusammensetzung der farblosen Präparate ($\Sigma \text{Me} = \text{Nb}^5 + \text{Ti}^4$) lag zwischen den Grenzen 2.50 O/Nb und 2.48 O/ ΣMe (12). Im System TiO₂-Nb₂O₅ tritt die M-Form wahrscheinlich ebenfalls wie im System NbO₂-Nb₂O₅ metastabil auf; wird die Gleichgewichtseinstellung bei gleicher Temperatur durch Zusatz eines Transportmittels (NbCl₅) gefördert, so ist Ti₂Nb₁₀O₂₉ (monoklin) zusammen mit B-Nb₂O₅ anstelle der M-Form zu beobachten.

M-Nb₂O₅ besitzt das gleiche Bauprinzip wie die Tieftemperaturform der Verbindung (W_{0,35}V_{0,65})₂O₅, deren Kristallstruktur (8) in einer unabhängigen Untersuchung aufgeklärt wurde. Dies ist besonders bemerkenswert, weil das Bauprinzip von M-Nb₂O₅ und (W_{0,35}V_{0,65})₂O₅ das bisher einzige Beispiel darstellt, daß eine Struktur mit "ReO₃-Blöcken" [Familie der Nb₂O₅-Modifikationen, z.B. N, H und der damit strukturverwandten Phasen (10)] für eine Nb₂O₅- und Ta₂O₅-freie Verbindung gefunden wurde. Analoge Verhältnisse sind bisher nur noch für R-Nb₂O₅ (2) beobachtet worden, das besonders einfach aufgebaut ist. Wie Kihlborg (14) zeigen konnte, besitzt (Mo_{0,3}V_{0,7})₂O₅ das gleiche Bauprinzip. Ferner kann die monokline Hochtemperaturform von (W_{0,35}V_{0,65})₂O₅ als "Überstrukturphase" der R-Nb₂O₅-Struktur angesehen werden. Die Zellkonstanten *a* und *c* von R-Nb₂O₅ [*a* und *b* bei (14)] sind wegen einer geordneten Verteilung "WV(W_{0,25}V_{0,75})₂O₁₀" der Me-Teilchen (8) in diesem Falle zu verdoppeln. Ob weitere der Nb₂O₅-verwandten Blockstrukturen ebenfalls bei anderen Stoffen realisierbar sind, muß durch neue Untersuchungen gezeigt werden.

6. Dank

Die Autoren hatten die große Freude, über diese Arbeit mit Herrn Dr. A. D. Wadsley während seines letzten Besuches in Münster im September 1968 zu sprechen. Sie sind ihm für seinen wertvollen Rat besonders dankbar.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. H. Schäfer für den Gebrauch von Institutsmitteln und Herrn Prof. Dr. H. G. v. Schnering für Rechenprogramme und Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft hat einer der Autoren (W.M.) für die finanzielle Förderung zu danken.

Literaturverzeichnis

1. H. SCHÄFER, R. GRUEHN UND F. SCHULTE, *Angew. Chem.* **78**, 28 (1966).
2. R. GRUEHN, *J. Less-Common Metals* **11**, 119 (1966).
3. H. SCHÄFER, "Chemische Transportreaktionen." Weinheim, Germany, 1962; New York, London 1964.
4. R. GRUEHN UND H. SCHÄFER, unveröffentlicht.
5. R. GRUEHN UND H. SCHÄFER, *J. Less-Common Metals* **10**, 152 (1965).
6. S. ANDERSSON, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **351**, 106 (1967).
7. W. FREUNDLICH, *Compt. Rend.* **260**, 3077 (1965).
8. L. KIHNBORG UND M. ISRAELSSON, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1685 (1968). M. ISRAELSSON UND L. KIHNBORG, *Arkiv Kemi.* **30**, 129 (1968).
9. S. ANDERSSON, *Bull. Soc. Chim. France* 1088 (1965).
10. A. D. WADSLY UND S. ANDERSSON, erscheint in "Perspectives in Structural Chemistry," Bd. 3.
11. A. D. WADSLY, *Acta Cryst.* **14**, 660,664 (1961).
12. R. GRUEHN, "Habilitationsschrift," Münster, Germany, 1968.
13. S. ANDERSSON, *Arkiv Kemi.* **26**, 521 (1967).
14. L. KIHNBORG, *Acta Chem. Scand.* **21**, 2495 (1967).