

## Untersuchung der magnetostrukturellen Eigenschaften gemeinsam gefällter Hydroxide von $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ und $\text{Fe}^{3+}$

Von

**Włodzimierz Wolski**

Aus dem Institut für Magnetochemie der Universität Poznań, Polen

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Mai 1971)

*Studies of the Magnetostructural Properties of Coprecipitated  
Hydroxides of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$*

From a series of coprecipitated hydroxides, aged by boiling in water, and in which the mixing proportions enabled the formation of  $\text{Cd}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$ -ferrites, preparations were obtained which show characteristic saturation magnetization curves. X-ray analysis and magnetic studies showed that the primary ferromagnetism of these preparations must be assigned to  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Aus einer Reihe gemeinsam gefällter und in siedendem Wasser gealterter Hydroxide, deren Mischungsverhältnis die Bildung von  $\text{Cd}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$ -Ferriten möglich machte, wurden Präparate erhalten, welche charakteristische Sättigungsmagnetisierungskurven zeigen. Röntgenographische Analyse und magnetische Untersuchungen zeigten, daß der primäre Ferromagnetismus dieser Präparate dem  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zuzuschreiben ist.

Eine gemeinsame Fällung von Hydroxiden  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$  sowie das Auswaschen und mehrstündige Erhitzen der Niederschläge in siedendem Wasser liefert Präparate mit charakteristischen unerwarteten magnetischen Eigenschaften. Bei teilweiser Substitution der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen durch diamagnetische  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen erhält man eine Stoffreihe, die eine „in umgekehrter Richtung“ laufende Kurve der molekularen Momente der Mischferrite als Funktion der Konzentration des diamagnetischen Ions zeigt<sup>1</sup>.

Es ist bekannt, daß das molekulare Moment von Mischferriten  $M_x'\text{Fe}_{1-x}[\text{M}'_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$  ( $M' = \text{Zn}^{2+}$  oder  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $M''$  z. B.  $\text{Ni}^{2+}$ ) in Übereinstimmung mit der Néelschen Theorie zuerst linear ansteigt, und, nach Durchlaufen eines Maximums (für  $x \approx 0,5$ ), bei hohen Konzentrationen  $x$  der  $M'$ -Ionen gegen Null abfällt<sup>2</sup>.

Einige Versuche mit unseren Präparaten, die einen „umgekehrten“ Verlauf zeigen, sind nachstehend beschrieben.

### Ergebnisse

Die Ausgangsstoffe bildeten Nitrate des Cadmiums(II), des Nickels(II) und des Eisens(III). Sie wurden in Wasser in einem solchen Verhältnis gelöst, daß sich das „ $x$ “ in der Verbindung  $\text{Cd}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$  stufenweise um 0,1 änderte. Mit 1*n*-NaOH wurden die Hydroxide gefällt, gewaschen und 5 Stdn. unter Rückfluß (zwecks Einhaltung eines konstanten Wasservolumens) erhitzt<sup>3, 4</sup>. Die Salzmengen wurden für 5 g Hydroxid-Gesamtwicht berechnet und in so viel Wasser gelöst, daß das Gesamtvolumen nach der Fällung 250 ml betrug. Nach dem Kochen wurde das Präparat auf eine Scheibe ausgelegt, bei Zimmertemp. getrocknet und der Messung unterzogen.

Parallel dazu wurde die Synthese von Ferriten der gleichen allgemeinen Formel auf einem anderen Wege vorgenommen, und zwar aus chemisch reinen Oxiden durch Glühen (zunächst bei 900 °C), Mahlen, Tablettieren und erneutes 5stdg. Sintern bei 1200 °C.

Die Messung der Sättigungsmagnetisierung wurde auf einer in unserem Institut konstruierten automatischen Waage für ferromagnetische Stoffe im Feld von 8000 Oe bei 20 °C durchgeführt. Die zur Identifizierung notwendigen Beugungsdiagramme wurden auf einem TUR 61-Diffraktometer mit  $\text{CoK}_\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Verschiebungsgeschwindigkeit des Geiger-Müller-Zählers war 1°/Min., die Stromstärke 16 mA bei 30 kV.

Die Zusammensetzung wurde komplexometrisch mit *EDTA* bestimmt. Zur Bestimmung der  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen neben  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  wurde das Cadmium mit einer alkoholischen Lösung von 2,3-Dimercaptopropanol maskiert. Das Eisen wurde mit Sulfosalicylsäure maskiert, das Nickel kolorimetrisch mit „Dimethylglyoxim“ bestimmt.

Da die Analyse der Präparate lediglich die Richtigkeit ihrer vorberechneten Zusammensetzung bestätigen sollte, gehen wir auf die Methodik nicht näher ein.

Die Prüfung der magnetischen Eigenschaften zeigte, daß die in Wasser erhitzten und bei Zimmertemperatur getrockneten Präparate sich von den bei hoher Temperatur erhaltenen wesentlich unterscheiden. In Abb. 1 sind in zwei Kurven die genannten Unterschiede dargestellt. Während der Verlauf der Magnetisierung für die durch Glühen der Oxide dargestellten Ferrite (Kurve 2) mit aus dem Schrifttum<sup>5</sup> bekannten Sachverhalt und mit der *Néelschen* Theorie übereinstimmt, zeigt Kurve 1, die gemeinsam gefällte und gekochte Präparate betrifft, nicht nur keine Übereinstimmung mit dem vorausgesehenen Verlauf, sondern auch keine ferromagnetischen Eigenschaften für Zusammensetzungen mit  $x \approx 0,5$ . Es ist außerdem ersichtlich, daß auch „reiner“ Cadmiumferrit, welcher zu den normalen Ferriten zählt, ferromagnetisch ist. Der Ferromagnetismus von gemeinsam gefällten Cadmium- und Eisenhydroxiden ist natürlich eine seit langem bekannte Tatsache<sup>6</sup>. Was jedoch in Kurve 1

auffällt, ist ein stärkerer Ferromagnetismus beim Gemisch gekochter Hydroxide  $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$  als beim  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ , vor allem aber allmähliches Abfallen der Kurve mit wachsendem  $\text{Cd}^{2+}$ -Gehalt bis  $x \approx 0,4 \cdots 0,5$  und ihr weiterer erneuter Anstieg bis  $x = 1,0$ .

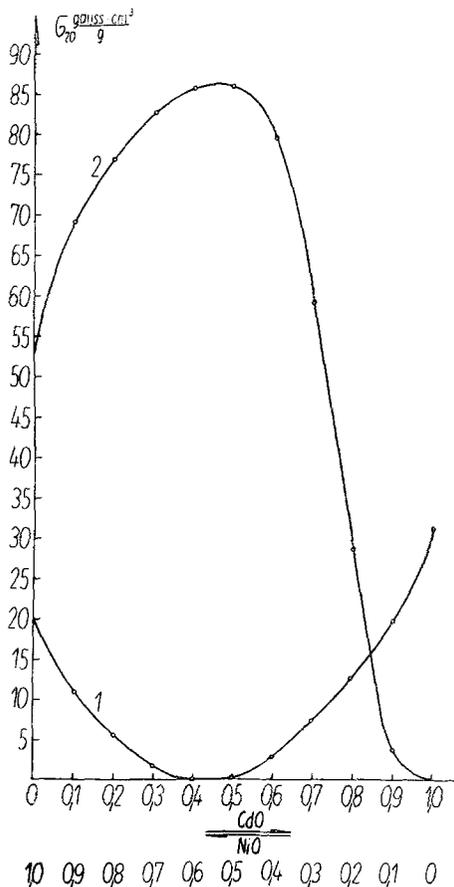


Abb. 1. Kurve 1: Spezifische Magnetisierung von gemeinsam gefällten und in Wasser gekochten Hydroxiden  $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ , in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Kurve 2: Spezifische Magnetisierung von bei 1200 °C gesinterten Ferriten  $x\text{CdO} \cdot y\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Der röntgenographische Befund (Abb. 2) zeigte mit absoluter Sicherheit die Anwesenheit einer Spinellphase eigentlich nur bei  $x = 0,0$ , d. h. nur bei einem gekochten Gemisch  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Dies zeigt das Beugungsdiagramm Nr. 1, Abb. 2. Die aufeinanderfolgenden Kurven, deren Numerierung dem wachsenden  $x$  von 0 (Nr. 1) bis 1 (Nr. 9) um je 0,1 entspricht (Beugungsdiagramme mit  $x = 0,8$  und  $0,9$  werden dabei

wegen ihrer großen Ähnlichkeit mit Nr. 9 nicht gezeigt) beweisen — wenigstens teilweise —, warum Zusammensetzungen mit mehr oder weniger gleichem  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Cd}^{2+}$ -Gehalt die niedrigste Magnetisierung zeigen. Diese Präparate zeigen im Allgemeinen den kleinsten Gehalt an kristalliner Phase, und die diffusen Reflexe beweisen, daß diese kristallinen Phasen sehr kleine Kristallite bilden (Beugungsdiagramme 4, 5,

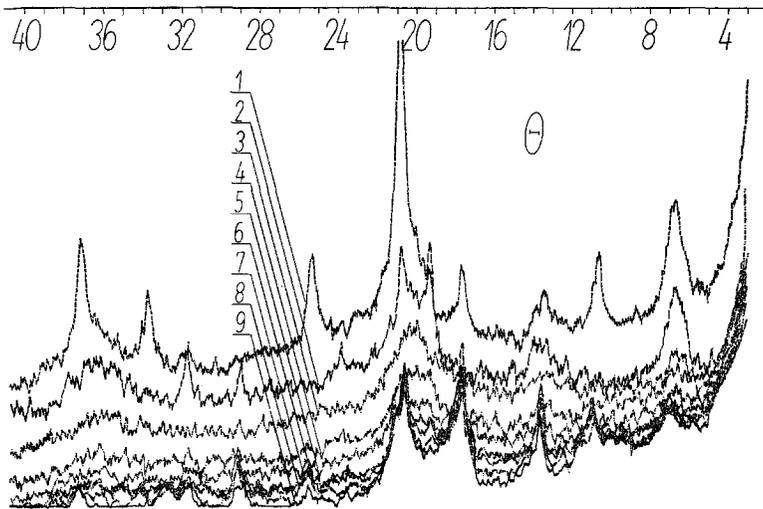


Abb. 2. Beugungsdiagramme gemeinsam gefällter und in Wasser gekochter Hydroxyde  $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Die Reihenfolge der Kurven ist im Text angegeben

6 und 7). Eine eingehendere Analyse dieser Beugungsdiagramme ist weiter unten gegeben.

Es ist jedoch interessant, die Magnetisierungskurven unserer gekochten und luftgetrockneten Präparate nach Glühen bei allmählich steigender Temperatur, wie sie bei normalen Ferriten angewendet wird, zu betrachten.

Wenn vorausgesetzt wird, daß gekochte ferromagnetische Präparate keine Ferrite sind, ist es augenscheinlich — da sie das Kationenverhältnis der Ferrite haben —, daß sie beim Glühen bei hoher Temperatur eine Reihe Isothermen spezifischer Magnetisierung als Funktion der Zusammensetzung ergeben sollten. Diese Kurven müßten bis in die Nähe der Zusammensetzung  $x \approx 0,5$  konkav sein und weiter in konvexe übergehen. Unsere Versuche (Abb. 3) zeigen aber nicht eine solche Temperatur, bei der die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung linear fallen oder wachsen würde. Die Temperaturerhöhung verursacht also nicht eine Anreicherung der bereits nach dem Kochen

vorhandenen ferromagnetischen Phase durch Vergrößerung ihrer Kristallite. Es entsteht offensichtlich eine neue ferromagnetische Phase im für sie charakteristischen Temperaturbereich. Bis 400 °C sind die Kurven konkav mit einer geringeren Steigung auf der Seite mit  $x > 0,5$ . Bei

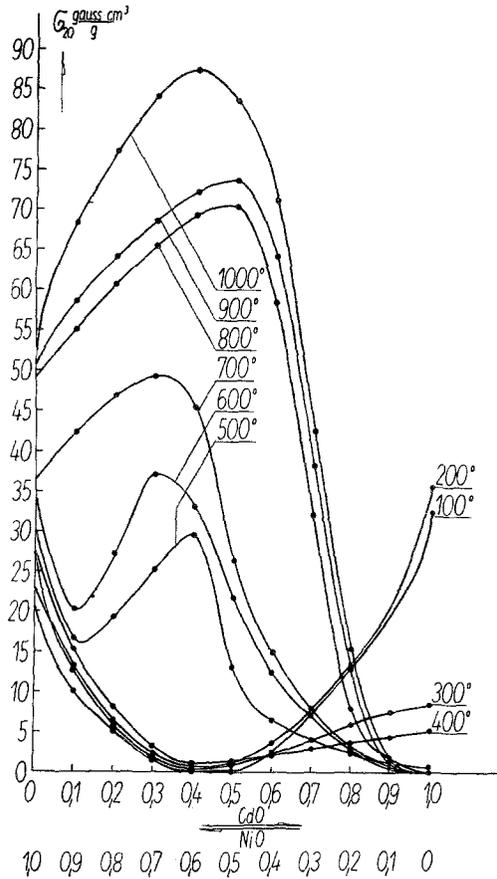


Abb. 3. Spezifische Magnetisierung gemeinsam gefällter, in Wasser gekochter, bei Zimmertemperatur getrockneter und nachträglich bei verschiedenen Temperaturen gechlühter Hydroxide  $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$

500 °C verschwindet der Ferromagnetismus des Präparates mit  $x = 1$ . Aus der Kurvenanalyse läßt sich auch der Schluß ziehen, daß bei Temperaturen von 500° und 600° die ursprüngliche für den Ferromagnetismus verantwortliche Phase bei den Präparaten mit  $x \approx 0,0$  und 0,1 noch aufrechterhalten wird. Dagegen zeigt, von 700° beginnend, der Kurvenverlauf schon für den ganzen Zusammensetzungsbereich einen für die feste Lösung einer Spinellphase charakteristischen Magnetisierungs-

anstieg, das Erreichen eines Maximums und einen erneuten Abfall bis Null, wie wenn wir es mit einem reinen normalen Ferrit (die zweiwertigen Ionen in Tetraederposition) zu tun haben.

Beachtenswert ist noch eine wesentliche Einzelheit. Bei  $x = 0,0$ , also für  $\text{Ni(OH)}_2/\text{Fe(OH)}_3$ , gibt es keine Temperatur, bei welcher der primäre Ferromagnetismus verschwinden würde. Bis  $600^\circ$  beobachtet man auf der Ordinate eine dauernde Erhöhung der Punkte, die (mit  $x$ -Werten gleich 0,1) nach unten gerichtete Linien geben. Oberhalb dieser Temperatur wächst die spezifische Magnetisierung weiter für das erste Präparat, jedoch nach den Werten für  $x = 0,1$  kann der Schluß gezogen werden, daß dies bereits eine andere ferromagnetische Phase betrifft. Diese konnte also für die erste Zusammensetzung auch bei tieferer Temperatur entstehen. Bei  $1000^\circ$  ist der Kurvenverlauf bereits normal, und eine Erhöhung auf  $1100$  und  $1200^\circ$  verursacht für Zusammensetzungen mit  $x$  in den Grenzen von 0,0 bis 0,5 kein Ansteigen der Magnetisierung mehr. Damit ist ein Hinweis gegeben, daß bei gemeinsamer Fällung der Hydroxide und ihrem Glühen bei  $1000^\circ\text{C}$  die Ferritisierung vollkommen beendet ist.

Zurückkommend auf die Beugungsdiagramme von Abb. 2, auf denen neben den Beugungswinkelwerten die Netzebenenabstände der einzelnen Reflexe nicht eingetragen worden sind (der Leserlichkeit des Diagramms wegen), soll die Frage gestellt werden, was man mit ihrer Hilfe röntgenographisch identifizieren könnte.

Zunächst ist hervorzuheben, daß gemeinsame Fällung und Kochen der Hydroxide Präparate mit sehr kleinen Kristalliten bzw. geradezu amorphe liefert. Wie schon erwähnt, sind fast amorph diejenigen Präparate, deren Gehalt an zweiwertigen Kationen gleich oder beinahe gleich ist. Die übrigen Beugungsdiagramme zeigen — wegen sehr kleiner Kristallite — so breite Peaks, deren Gestalt auf starke Deformation der Ebenen hinweist, daß eine genaue Auswertung der Netzebenenabstände sowie der Kanten der Elementarzelle unmöglich ist.

Somit ist auch die Feststellung einer Übereinstimmung der Zusammensetzung fester Lösung mit dem Vegardgesetz nicht möglich (wegen der sehr kleinen Kristallite konnte man sich der bei Identifizierung von Ferriten nützlicheren Neutronenstreuung nicht bedienen).

Was zeigt dann das Beugungsdiagramm Nr. 1, welches das Nickelferrit darstellen soll? Der höchste Peak ( $\Theta \approx 20^\circ 54'$ ) gehört der 311-Ebene einer Spinellphase, ähnlich wie der Reflex bei  $\Theta \approx 17^\circ 42'$  von der 220-Ebene und bei  $10^\circ 42'$  von der 111-Ebene. Links vom höchsten Peak stimmen dagegen alle mit der Spinellstruktur überein. Die fehlenden, wie z. B. 222, sind verdeckt durch den breiten Hintergrund des 311-Reflexes. Die Reflexe bei Glanzwinkeln in der Nähe von  $\Theta \approx 7^\circ$  und  $\Theta \approx 13^\circ 30'$  gehören der Spinellstruktur von Ferriten nicht an. Dieses

Beugungsdiagramm (wie übrigens auch das eines gesinterten Nickelferrits) gestattet also nicht zu entscheiden, ob es sich hier um ein Nickelferrit oder um ein ferromagnetisches  $\gamma$ -Eisenoxid handelt. Die Unterschiede in den Abmessungen der Elementarzellen beider Strukturen sind nämlich bei der Genauigkeit dieser Methode zu klein ( $a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 8,34 \text{ \AA}$ ,  $a_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 8,33 \text{ \AA}$ ). Das ebenfalls reguläre Nickeloxid dagegen — mit genau um die Hälfte kleinerer Kante (4,17) — konnte auch nicht als getrennte Phase identifiziert werden. Selbst die Feststellung der Anwesenheit einer Spinellphase ist also leider nicht ausreichend, um das Produkt nach dem Kochen als Nickelferrit zu bezeichnen. Etwas Klärung bringen die übrigen zwei Reflexe des Beugungsdiagramms, obgleich sie wegen der verdeckten anderen charakteristischen Reflexe an den breiten Spitzen-Winkelräumen der Spinellphase nicht zu völlig eindeutiger Identifizierung dienen können.

In Abb. 4 wurden als Beispiel 5 Beugungsdiagramme des gekochten und getrockneten Präparates  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$  dargestellt. Sie sind bei verschiedenen Temperaturen geglüht worden. Wie ersichtlich, verschwinden die auf dem Beugungsdiagramm Nr. 1 (nach dem Kochen und Trocknen) befindlichen zwei Reflexe, wenn das Präparat 5 Stdn. bei  $200^\circ$  im Trockenschrank gehalten wird (Beugungsdiagramm Nr. 2). Die Spinellphase verschwindet im ganzen Temperaturintervall nicht. Ab  $200^\circ$  erscheint, aufrechterhalten bei  $300^\circ$  (Beugungsdiagramm Nr. 3) und  $400^\circ$  (Beugungsdiagramm Nr. 4), in kleinen Mengen die Phase des  $\alpha$ -Eisenoxids. Sie verschwindet bei steigender Temperatur, und Glühen des primären Präparates bei  $1200^\circ$  gibt schon die reine Phase des Nickelferrits. Natürlich ist die Bestimmung der Netzebenenwerte dieser zwei Peaks sehr ungenau. An ihrem Verschwinden bei  $200^\circ$  ist nicht schwer zu erkennen, daß sie dem Meta-Eisenhydroxid angehören müssen. Die genannte Ungenauigkeit der Auswertung erschwert jedoch eine nähere Identifizierung.

Sehr eindrucksvoll sind die Beugungsdiagramme von auf verschiedene Temperaturen erhitzten Präparaten, deren Zusammensetzung um  $x = 0,5$  liegt. Abb. 5 zeigt fünf Beugungsdiagramme eines Präparates mit  $x = 0,5$ , erwärmt auf  $100^\circ$  (Nr. 1),  $300^\circ$  (Nr. 2),  $400^\circ$  (Nr. 3),  $500^\circ$  (Nr. 4) und  $1200^\circ$  (Nr. 5). Die in den ersten drei Diagrammen aufgetragenen Netzebenenwerte sollen nicht so sehr der Identifizierung kristalliner Substanzen dienen (denn das ist unmöglich), vielmehr soll die Aneinanderreihung von Beugungsdiagrammen erkennen lassen, in welchen Bereichen neue Phasen entstehen und die im ersten Beugungsdiagramm befindliche verschwindet. Man sieht also, daß bei der Zusammensetzung  $x = 0,5$  die kristalline Phase, die nach dem Glühen des primären Präparates die stärksten ferromagnetischen Eigenschaften zeigen wird, im Einklang mit den Literaturangaben und mit der Néel-

sehen Theorie, in unserem Falle aus vollkommen amorpher Phase herauswächst. Sogar die wenigen Reflexe von geringer Intensität verschwinden

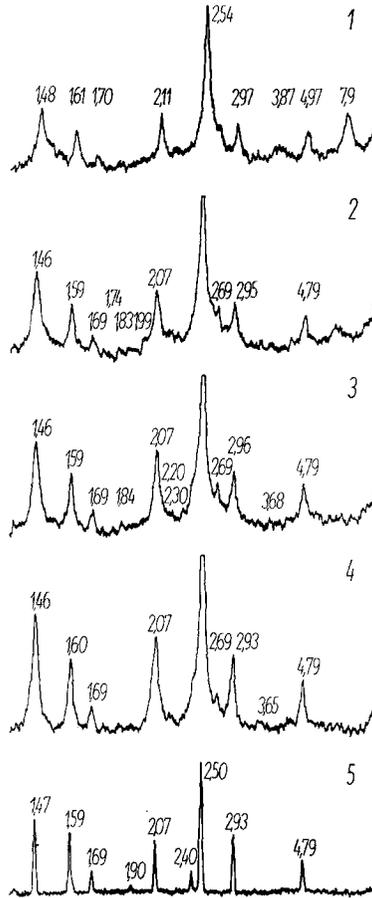


Abb. 4. Beugungsdiagramme gemeinsam gefällter Hydroxide  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$  von der Stöchiometrie des Nickelferrits  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; in Wasser gekocht, luftgetrocknet und nachträglich auf verschiedene Temperaturen erwärmt (Reihenfolge im Text erläutert)

fast ganz bei dem bei  $400^\circ$  erhaltenen Präparat, und die Kurve ist eigentlich eine Hintergrundkurve des Instrumentes.

Bei  $500^\circ$  erscheint schon die Spinellphase, verantwortlich für den beobachteten Ferromagnetismus (Abb. 3) mit sichtbarem Cadmiumoxid als quantitativ unbedeutende Phase. Das Glühen bei  $1200^\circ$  zeigt schon, daß die Zusammensetzung  $\text{Cd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3$  eine richtige feste Lösung mit Kationen in einem Kristallgitter darstellt.

Bemerkenswert ist auch eine Reihe von Präparaten, die durch Glühen der primären Zusammensetzung von gekochten Hydroxiden mit  $x = 1,0$  d. h.  $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$  entsteht (Abb. 6). Nr. 1:  $100^\circ$ , Nr. 2:  $200^\circ$ , Nr. 3:  $300^\circ$ , Nr. 4:  $500^\circ$ , Nr. 5:  $1200^\circ$ . Es ist vor allem zu bemerken, daß

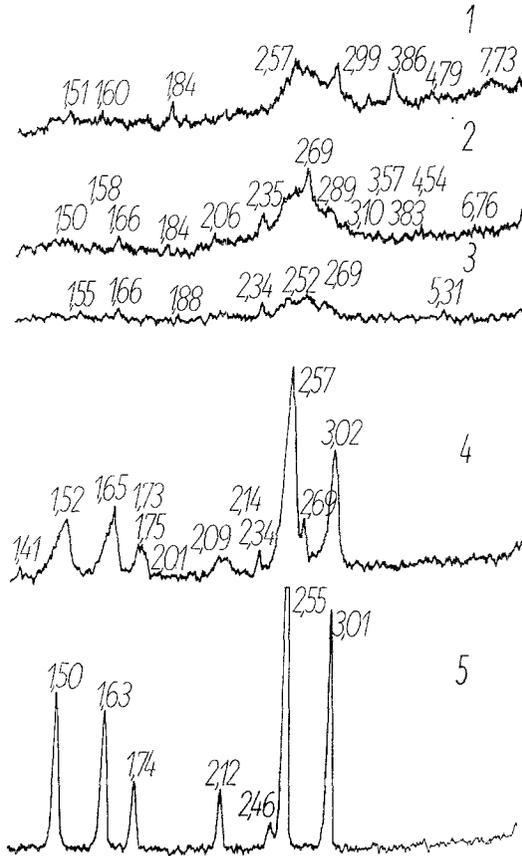


Abb. 5. Beugungsdiagramme gemeinsam gefällter Hydroxide  $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$  von der Zusammensetzung der  $\text{Cd}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Ferrite; gekocht, luftgetrocknet und nachträglich erwärmt auf verschiedene Temperaturen (Reihenfolge im Text erläutert)

im Beugungsdiagramm keine für den Ferromagnetismus dieses gekochten Präparates verantwortliche Phase zu sehen ist. Mit großer Sicherheit läßt sich nur Cadmiumhydroxid identifizieren. Sowohl nach dem Kochen und Lufttrocknen (Diagramm 9, Abb. 2) wie nach 5stdg. Trocknung bei  $100^\circ$  werden noch Peaks erhalten, die dem Cadmiumhydroxid nicht gehören, und zwar  $d = 7,29$  und  $d = 3,76$ . Es ist interessant, daß, wenn der erste Peak beim Erwärmen auf  $200^\circ$  gänzlich verschwindet, bei der-

selben Temperatur die zweite sogar deutlicher wird (Diagramm 2). Unter diesen Umständen könnte man annehmen, daß der erste Peak der (110)-Ebene des tetragonalen  $\beta$ -FeOOH, der zweite der tetragonalen  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (210)-Ebene angehört; beachten wir aber, daß weiterhin

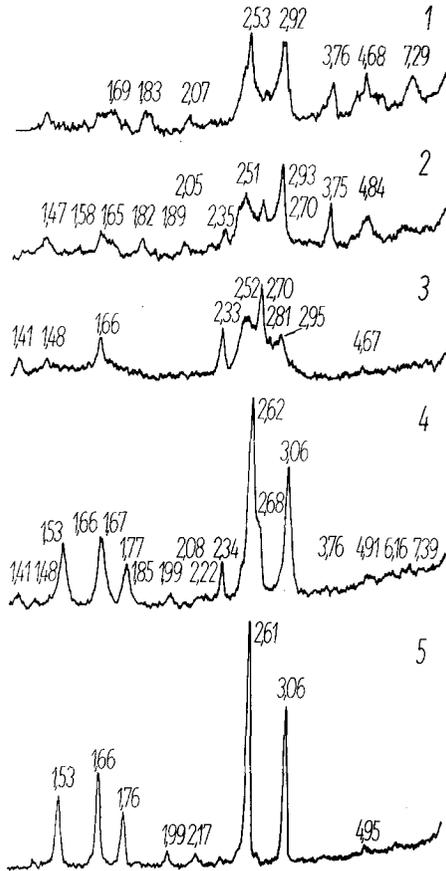


Abb. 6. Beugungsdiagramme gemeinsam gefällter Hydroxide Cd(OH)<sub>2</sub>/Fe(OH)<sub>3</sub> von der Zusammensetzung des Cadmiumferrits CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; gekocht, luftgetrocknet und nachträglich erwärmt bei verschiedenen Temperaturen (Reihenfolge im Text erläutert)

deutlich, ja sogar deutlicher der Reflex 2,93 bleibt, was der Ebene 220 des  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechen würde.

Kleiner wurde dagegen der dem Cadmiumhydroxid entsprechende Reflex mit  $d \approx 2,53$  (er müßte eigentlich etwas höher, bei 2,54, liegen) und verschob sich zu etwas höherem Beugungswinkel für  $d = 2,51$ , um an dieser Stelle die 311-Ebene des  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zutage kommen zu lassen. Dort beginnen auch die Cadmiumoxidreflexe zu erscheinen. Bei 300° wurde

ein deutlicher Abfall der spezifischen Magnetisierung bemerkbar. Dies bestätigt auch das dritte Beugungsdiagramm, auf welchem eben diese Reflexe verschwinden und die Cadmiumoxid-Reflexe immer deutlicher zum Vorschein kommen. Leider kann an dieser Stelle kein Eisenoxid nachgewiesen werden, z. B. in Form von  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nach dem Verschwinden des  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verbleibt wahrscheinlich das Eisenoxid in stark disperser Phase; dann verbindet es sich mit Cadmiumoxid, um endlich bei hohen Temperaturen reines Cadmiumferrit (Beugungsdiagramm 5) zu liefern.

### Literatur

- <sup>1</sup> *W. Wolski*, Nature **231**, 22 (1971).
- <sup>2</sup> *L. Néel*, Ann. Physik **3**, 137 (1948).
- <sup>3</sup> *H. Forestier* und *M. Longuet*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **208**, 1729 (1939).
- <sup>4</sup> *M. J. Longuet*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **213**, 483 (1941).
- <sup>5</sup> *C. Guillaud*, J. Phys. Rad. **12**, 239 (1951).
- <sup>6</sup> *H. Forestier*, Ann. Chim. **9**, 353 (1928).