

Abhängigkeit der effektiven Verteilungskoeffizienten von Yttererdnitraten bei der *Craig*-Verteilung und Reindarstellung von Dysprosium- und Holmiumoxid

Craig-Verteilung von Seltenerdelementen im System Tri-*n*-Butylphosphat-Salpetersäure. 8. Mitt.

Kurt Rossmanith* und Robert Mecl

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 10. Oktober 1979. Angenommen 24. Oktober 1979)

*Craig-Distribution of Rare Earth Elements in the System Tri-*n*-Butylphosphate—Nitric Acid, VIII: Dependence of Effective Partition Coefficients of Yttrium Earths and Preparation of Dysprosium- and Holmium Oxide in Pure State*

In separating yttrium earth mixtures in the range of Dy—Ho—Y—Er the effective partition coefficients were investigated on variation of the molarity of HNO₃, the input of rare earth mixture and the composition of the oxide. Based on these studies optimum conditions were selected to prepare the oxides of dysprosium and holmium by the method of *Craig*-distribution.

(*Keywords: Craig distribution, of yttrium earth nitrates; Distribution coefficients, effective of yttrium nitrates; Dysprosium oxide, preparation in pure state; Holmium oxide, preparation in pure state*)

Einleitung

In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, daß die *Craig*-Verteilung im System Tributylphosphat (*TBP*)-HNO₃ ein geeignetes Mittel darstellt, um im Labormaßstab präparative Seltenerd-trennungen durchzuführen, wobei zuletzt Samarium-, Gadolinium- und Terbiumoxid in hoher Reinheit erhalten werden konnten^{1,2}.

Diese Trennarbeiten sollten nun im Gebiet Dysprosium—Holmium fortgesetzt werden, wobei dem Verhalten von Yttrium besondere Beachtung zu schenken war. Da die Schwierigkeiten der Erdtrennung mit der Ordnungszahl zunehmen, kann man eine erfolgreiche Yttererd-trennung nur erwarten, wenn die Trennbedingungen möglichst optimiert werden; hierzu benötigt man die Werte der effektiven Ver-

teilungskoeffizienten in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen der präparativen *Craig*-Verteilung, die aus den experimentellen Verteilungskurven zu berechnen sind. Ihre Quotienten β_{eff} charakterisieren, zusammen mit der wirksamen Stufenzahl n , die Güte der Trennung.

Die kürzlich aus Verteilungen in Scheidetrichtern bestimmten Verteilungskoeffizienten K von Dy, Y und Er³ geben nur das allgemeine Verhalten wieder; sie sind von den effektiven Verteilungskoeffizienten K_{eff} zu unterscheiden, welche dem K -Wert bei einer nicht näher bestimmten, mittleren Erdkonzentration im Gemisch während einer *Craig*-Verteilung entsprechen.

Durch Bestimmung der sich ergebenden Abhängigkeit und Korrektur war zunächst der Einfluß der Temperatur auszuschalten; als Parameter sollten die Molarität der HNO₃ und die Menge des Einsatzes (bei gleichem Oxid) variiert werden. Ferner sollte untersucht werden, wie sich die Zusammensetzung des Oxids auf die K_{eff} -Werte und damit auf die Trennung auswirkt. Sodann waren mit möglichst optimalen Bedingungen die Reindarstellung von Dy₂O₃ und womöglich auch die von Ho₂O₃ auszuführen.

Experimentelles

Ausgangsmaterial

Erforderlich war eine größere Menge eines einheitlichen Oxidgemisches, welches für die anzuwendende Entnahmemethode völlig frei sein sollte von Erdelementen vor dem Gd (ihr Vorhandensein würde große, unproduktive Mehrarbeit verursachen). Vor kurzem wurde gezeigt, daß die Gewinnung solcher Oxide ebenfalls durch entsprechende *Craig*-Verteilung erfolgen kann⁴; dabei wurde insgesamt 230 g einer Y—Dy—Ho-Fraktion folgender Zusammensetzung gewonnen (bestimmt auf Grund der Analyse der Verteilungskurven): Y + Er 73,5%, Dy 21%, Ho 3,5%, Tb 0,8%, Gd 0,4%.

*Durchführung*⁵

Unter den angewandten Bedingungen lagen die K_{eff} -Werte stets über 1; wie früher gezeigt², kommt daher für Feintrennungen nur die Methode der Unterphasenentnahme in Betracht. Die Ausführung der Verteilung und die Gewinnung der Erden aus den zu Sammelfractionen vereinigten Unter- bzw. Oberphasen erfolgte wie in den vorangegangenen Arbeiten.

Bei den Versuchen zur Säureabhängigkeit betrug die Einsätze einheitlich 30 g Oxid, gelöst in HNO₃, in den ersten 4 Elementen der Apparatur, bei 10, 10,5, 11, 11,5 und 12 *M*-HNO₃ als Unterphase. Bei den Versuchen zur Einsatzabhängigkeit wurden je 16, 26, 41, 61 und 85 g Oxid eingesetzt (Unterphase stets 11,5 *M*-HNO₃).

Bestimmung der Substanzmaxima

Für Dy ergab sich das Maximum direkt aus der Gewichtskurve; die Bestimmung der übrigen Maxima erfolgte spektralanalytisch: zur Absorptionsspektralanalyse wurden die entnommenen Fraktionen mit einem großen Tischspektroskop (mit Vergleichsprisma) untersucht (Vergleich mit Eichproben

bekanntem Gehalts). Verwendete Banden: 537 und 641 nm für Ho, 523 und 652 nm für Er. Die Emissionsspektralanalyse wurde in der bewährten Ausführungsform eingesetzt⁶ (vgl. Abschnitt C und D).

Hierdurch konnten auch die verdeckten Maxima der übrigen Erdelemente erkannt werden, so daß sich die Gewichtskurven in Teilkurven zerlegen ließen. Das Y-Maximum ergab sich durch Subtraktion der anderen Erden vom Gesamtgewicht. Abb. 1 zeigt das Verfahren bei einer typischen Verteilungskurve (für Er und daher auch für Y sind etwas größere Unsicherheiten zu erwarten).

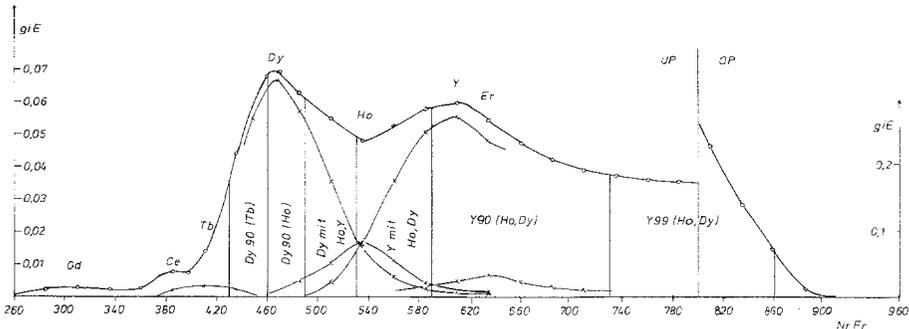


Abb. 1. Craig-Verteilung eines Ytterbiumgemisches mit Unterphasenentnahme (11,5 M-HNO₃, 30 g Einsatz)

Die erhaltenen Oxidfraktionen wurden wie üblich nach Reinheitsklassen zusammengefaßt und für die Reindarstellungen aufbewahrt.

Berechnung der K_{eff}-Werte

Für den effektiven Verteilungskoeffizienten gilt bei Unterphasenentnahme²:

$$K_{\text{eff}} = \frac{Nr \cdot c}{160 - z} \quad c = \frac{a - 1}{2}$$

c ist der Schwerpunkt der in *a* Elemente eingefüllten Ausgangslösung.
Nr. die Nummer der entnommenen Unterphase, die das Substanzmaximum enthält,
z die Zahl der gleichzeitig entnommenen Unterphasen.

Temperaturkorrektur

Um die Temperaturabhängigkeit der *K_{eff}*-Werte zu erhalten, wurde je ein Verteilungsversuch (Unterphase 10,5 M-HNO₃) einmal bei 17 °C und dann bei 24 °C durchgeführt und die *K_{eff}*-Werte von Gd bis Er, sowie von Y errechnet; hieraus ergaben sich, auf eine mittlere Temperatur von 22 °C bezogen, die prozentuellen Korrekturen für verschiedene Raumtemperaturen. Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit von *K*-Werten aus der Literatur⁷ (prozentuelle Abnahme von 17 auf 25 °C):

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Werte nach <i>Fidelis</i> (<i>K</i>)	16,5	18,3	19,7	22,1	23,5
Eigene Werte (<i>K_{eff}</i>)	15,7	16,5	17,8	19,5	20,9

Der Wert für Y lag etwa in der Mitte zwischen Ho und Er.

Durch die andersartigen Bedingungen bei der Ermittlung der Literaturwerte (HNO_3 12,5 *M*, sehr kleine Erdkonzentration) sind die eigenen kleineren Werte plausibel; die relativ geringen Unterschiede zeigen andererseits, daß auch beträchtliche Abweichungen in den Bedingungen die prozentuellen Änderungen nur wenig beeinflussen, so daß es gerechtfertigt erschien, für alle präparativen *Craig*-Verteilungen die oben gefundenen Abhängigkeiten zur Korrektur zu verwenden. Alle K_{eff} -Werte wurden so auf 22 °C korrigiert.

Ergebnisse und Diskussion

A. Abhängigkeit von der Säurestärke

Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

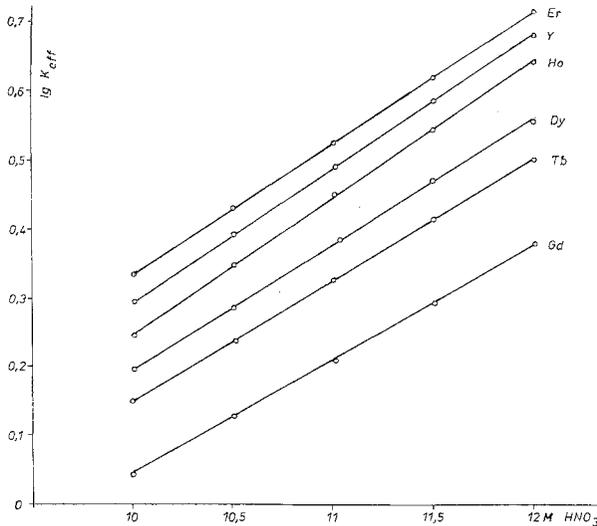
Tabelle 1. K_{eff} , β_{eff} und n in Abhängigkeit von der Säurestärke

<i>M</i> - HNO_3		10	10,5	11	11,5	12
$K_{\text{eff}}, \beta_{\text{eff}}$	Gd	1,11	1,36	1,62	1,99	2,40
	Tb	1,41	1,72	2,14	2,62	3,19
	Dy	1,57	1,97	2,45	3,00	3,61
	Ho	1,76	2,24	2,84	3,51	4,38
	Y	1,97	2,48	3,11	3,91	4,86
	Er	2,17	2,70	3,33	4,12	5,15
			1,27	1,26	1,32	1,32
n :	Dy	402	464	539	624	718
	Y	464	543	640	768	912

Die $\log K_{\text{eff}}$ -Werte, gegen *M*- HNO_3 aufgetragen, liegen interessanterweise auf Geraden (Abb. 2) und ermöglichen so einen guten Überblick über die β_{eff} -Werte (deren Logarithmen hier den Abständen entsprechen). Der für die geplanten Trennungen wichtigste Trennfaktor (Y/Dy) nimmt mit der Molarität der HNO_3 monoton zu; da gleichzeitig mit den wachsenden K_{eff} -Werten bei Unterphasenentnahme auch die wirksamen Stufenzahlen zunehmen, ergibt sich also eine stets bessere Trennung Y/Dy mit steigender Molarität der HNO_3 , wie auch durch die Reinheiten von Dysprosium und Yttrium (mit Erbium) in den Maxima der Verteilungsversuche wiedergegeben:

Tabelle 2. Reinheiten von Dy und Y im Maximum

$M\text{-HNO}_3$	10	10,5	11	11,5	12
Reinheit Dy (%)	94	95	97	97	98
Reinheit Y (%)	77	82	90	96	97

Abb. 2. Die $\log K_{\text{eff}}$ -Werte von Yttererdnitraten in Abhängigkeit von der HNO_3 -Molarität der Unterphase

Da aber andererseits der experimentelle Aufwand mit zunehmender Säurestärke rasch anwächst, wurde $11,5 M\text{-HNO}_3$ als optimale Konzentration gewählt.

Bemerkenswert ist das Verhalten der K_{eff} -Werte von Y und Er: es ist bekannt, daß bei verschiedenen Trennverfahren die Stellung des Y in der Reihe der Yttererden unterschiedlich ist („nomadisierendes Verhalten“). Zwar hatten sich in den Scheidetrichterversuchen im gleichen Bereich der HNO_3 -Molarität praktisch identische K -Werte für Y- und Er-Nitrat ergeben, Abb. 2 zeigt jedoch, daß unter den andersartigen Verhältnissen der Craig-Verteilung eine gewisse Trennung stattfindet, erstmals erkennbar durch die hohen Stufenzahlen und das geschilderte Verfahren zur Bestimmung der Maxima. Das Verhalten dieser Elemente sollte genauer studiert werden, um eventuell brauchbare Trennbedingungen zu finden.

B. Abhängigkeit vom Einsatz und von der Oxidzusammensetzung

Abb. 3 zeigt die Änderung von $\log K_{\text{eff}}$ mit steigendem Erdeinsatz ($\text{HNO}_3 = 11,5 M$). Im allgemeinen findet man die nach den bisherigen

Erfahrungen bei der *Craig*-Verteilung und nach dem analogen Verhalten der K -Werte^{8,3} zu erwartende Abnahme, ebenso bei den Trennfaktoren: z. B. $\beta_{\text{eff}}(\text{Dy/Tb})$ von 1,17 auf 1,07 und $\beta_{\text{eff}}(\text{Ho/Dy})$ von 1,19 auf 1,12 (Erdeinsatz 16—85 g).

Yttrium und Erbium verhalten sich wieder abweichend: während der Trennfaktor zwischen ihnen von 1,05 bis auf 1,006 absinkt, nehmen die β_{eff} -Werte der beiden gegenüber den anderen Erdelementen mit

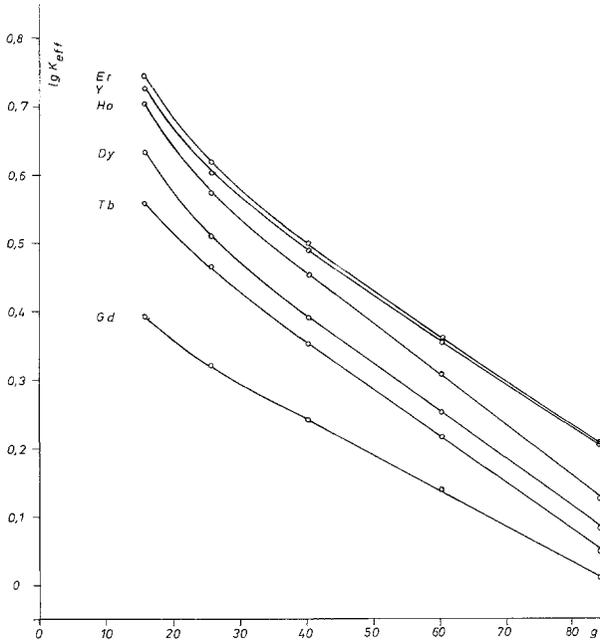


Abb. 3. Die $\log K_{\text{eff}}$ -Werte von Yttererdnitraten in Abhängigkeit von der Einsatzmenge des gleichen Gemisches

steigendem Einsatz zu, z. B. $\beta_{\text{eff}}(\text{Y/Ho})$ von 1,05 auf 1,19. Da andererseits die wirksame Stufenzahl hierbei abnimmt, werden die günstigsten Trennbedingungen bei mittleren Einsätzen vorliegen, etwa 30—50 g. Dieser Bereich wurde im folgenden stets eingehalten, soweit die Substanzmenge es erlaubte.

Die erhaltenen K_{eff} -Werte hängen noch von der Zusammensetzung des verwendeten Oxids ab. Um auf andere Zusammensetzungen umrechnen zu können, wurde folgende Näherung benützt: für das Element mit dem kleinsten K_{eff} -Wert gelte der Gesamteinsatz, für die folgenden ist vom Gesamteinsatz jeweils die Menge aller vorhergehenden Ele-

mente abzuziehen. Hiermit ließen sich aus den vorliegenden Abhängigkeitskurven neue erhalten, die zur näherungsweisen Berechnung der K_{eff} -Werte beliebiger Oxidgemische bei variablem Einsatz dienen können. Die Anwendung ist an zwei Trennversuchen aus der Dy-Reinigung mit bereits stark abweichenden Mengenverhältnissen gezeigt:

	Tb		Dy		Ho		Y	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Versuch 1	1,91	1,98	2,06	2,27	4,20	4,25	6,10	5,79
Versuch 2	1,37	1,35	1,46	1,47	1,66	1,72	2,02	2,20

Die Korrektur berücksichtigt jedoch nicht, daß die eingesetzten Erdnitrate, besonders bei kleinem β , über weite Strecken gemeinsam wandern und auch am Schluß der Verteilung noch Überlappungsgebiete verbleiben. Diese Näherung wird daher bei extremen Oxidzusammensetzungen versagen, wie sie bei Reindarstellungen auftreten können. Im Falle von Dy-Nitrat, das nur mehr sehr wenig Ho enthielt, erwies es sich jedoch ausreichend, für die Berechnung von $K_{\text{eff}}(\text{Ho})$ zu dessen „Resteinsatz“ noch ein Viertel der Dy-Menge zu addieren.

C. Reindarstellung von Dysprosiumoxid

Dieses Element ist wegen der geraden Ordnungszahl zwar nicht zu selten, doch sind die Trennfaktoren zu den Nachbarelementen relativ klein; wegen des Tetradeneffektes, dessen Gültigkeit auch für die K_{eff} -Werte bei der Craig-Verteilung nachgewiesen wurde², ist (für vergleichbare Konzentrationen) ein kleinerer Trennfaktor Ho/Dy gegenüber dem von Dy/Tb zu erwarten. Im vorliegenden Problem ist letzterer aber wegen der geringen Konzentration des Terbiums ebenfalls klein; deshalb müssen die Trennbedingungen sorgfältig optimiert werden.

Als Ausgangsmaterial standen zunächst angereicherte Dy-oxide reiner als 90% zur Verfügung, welche bei den beschriebenen Verteilungsversuchen zur Ermittlung der Abhängigkeiten der K_{eff} angefallen waren, wie üblich aufgeteilt nach Dy 90(Tb) und Dy 90(Ho). Dazu wurden, ausgehend von allen vorhandenen Dy_2O_3 -Grobfraktionen, weitere gewonnen: aus Einsätzen von 77,5 bzw. 74 g, die jeweils Tb, Ho und Y als Hauptverunreinigung enthielten, resultierten insgesamt 38 g Dy_2O_3 reiner als 90% (beide Typen).

Die Feinreinigung wurde mit 11,5 M- HNO_3 als Unterphase ausgeführt; die eingesetzte Erdmenge konnte aber nur zu Beginn entsprechend der maximalen Trennwirkung gewählt werden, mit fortschreitender Reinigung nahm die verfügbare Menge zwangsläufig ab.

Die Reinheitsprüfung erfolgte emissionsspektralanalytisch (Auswertung der Aufnahmen wie in den früheren Arbeiten durch Vergleich gegen Eichproben mit abgestuften Gehalten an Verunreinigungen).

Verwendete Linien (abger. Wellenlänge in Å):

Tb 3976	4319	Y 3982	4674
Ho 4045	4053	Er 3906	

Einen Anhaltspunkt für den Tb-Gehalt lieferte auch die Farbe gleichartig verglühter Oxide: bereits 0,1% Tb bewirkten eine gelbstichig weiße Farbe des Dy_2O_3 , 0,3% färbten gelbweiß, ab 1% Tb trat Braunstich auf.

Zur Feinreinigung wurden 54,5 g Dy_2O_3 90(Tb) der *Craig*-Verteilung unterworfen und ergaben 13 g reiner als 99%, sowie 11 g reiner als 95%. Hernach erbrachten 82 g Dy_2O_3 90(Ho) in 2 Verteilungsversuchen (um durch geringere Konzentration bessere Trennwirkung zu erhalten) 36 g

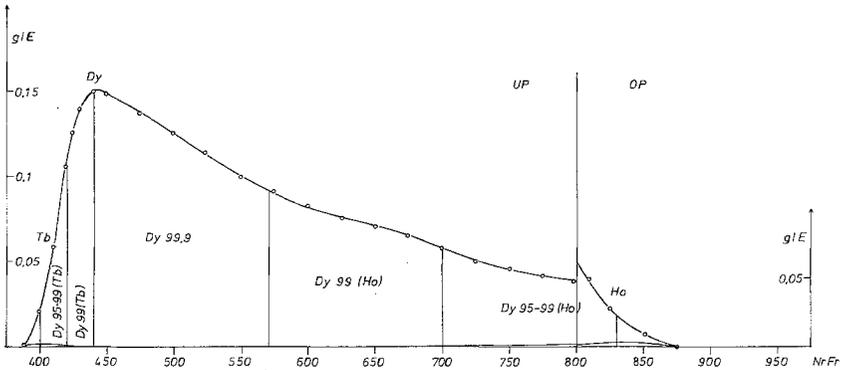


Abb. 4. Feinreinigung von Dy_2O_3 (11,5 M- HNO_3 , Einsatz 40,2 g Dy_2O_3 99%)

reiner als 99%, daneben 30 g reiner als 95%. Aufarbeitung der Fraktionen mit einer Reinheit zwischen 95 und 99% auf der Holmiumseite ergab nochmals 8,7 g Dy_2O_3 reiner als 99% und 3,8 g bereits reiner als 99,9% (die angestrebte Endstufe).

Schließlich wurden die Fraktionen reiner als 99% auf der Tb- und Ho-Seite in je einem großen Trennversuch endgültig gereinigt (letzterer ist in Abb. 4 gezeigt); sie ergaben 10,9 bzw. 16,2 g Dy_2O_3 reiner als 99,9%, so daß insgesamt 30,9 (nach Umfällen 30,3 g) Dy_2O_3 besser als 99,9% erhalten worden sind. Die wirksame Stufenzahl bezüglich Dy betrug bei den Endreinigungen 600 bis 620; während $\beta_{\text{eff}}(Dy/Tb)$ wegen der geringen Menge des Tb nur um 1,10 lag, ergab sich für $\beta_{\text{eff}}(Ho/Dy)$ formal ein Wert bis zu 2, da hier das Ho wegen seiner kleinen Konzentration stark vorauslief.

D. Reindarstellung von Holmiumoxid

Diese Reindarstellung gehört zu den schwierigsten Trennproblemen der Erdchemie; zu den relativ kleinen Trennfaktoren gegen seine Lanthanidennachbarn kommt hier noch das sehr nahe liegende, stets in großem Überschuß vorhandene Yttrium sowie andererseits das geringe

Vorkommen von Holmium selbst als Element mit ungerader Atomnummer, so daß bereits hinsichtlich der Holmiummenge im Ausgangsmaterial ernste Schwierigkeiten auftreten.

Obgleich zusätzlich zu den entsprechenden Fraktionen aus früheren Versuchen nun aus der Dy-Reinigung weitere, an Ho angereicherte Oxide zur Verfügung standen (jedoch mit höchstens 40% Ho), war die vorhandene Gesamtmenge an Ho darin mit etwa 10 g für eine rationelle Reinigung zu gering. Es sollten daher weitere, an Ho angereicherte Oxide hinzugewonnen werden.

Einander ähnliche Y_2O_3 -Fraktionen aus früheren Trennversuchen wurden zu einem Gemisch vereinigt, das zwar nicht wesentlich mehr als 2% Ho enthielt, von dem aber rund 400 g vorhanden waren. Zur arbeitssparenden Anreicherung empfahlen sich klassische Methoden: sowohl durch fraktionierte Fällung mit NH_3 als auch mit Hexacyanoferrat(III) wurde Ho in den Niederschlägen angereichert. Beide Methoden erwiesen sich als etwa gleich wirksam und ergaben nach wenigen Schritten schließlich 78 g einer Fraktion mit rund 7% Ho sowie 76 g einer solchen mit 4% Ho. Die beiden Fraktionen wurden in je einem Trennversuch mit 11,5 M- HNO_3 auf Ho-Konzentrate verarbeitet, wobei weitere Fraktionen mit bis 20% Ho (Typ I) und solche mit 20—40% Ho (Typ II) erhalten wurden (insgesamt 49,3 g).

Zunächst wurden 29,7 g Dy_2O_3 (I) mit durchschnittlich 17% Ho der Feintrennung unterworfen und ergaben 4,3 g eines Oxids mit 40—70% Ho (nebenbei auch 16,7 g des wesentlich leichter abzutrennenden Dy_2O_3 von 90—99%). Hernach gelangten 29,9 g Dy_2O_3 (II) mit durchschnittlich 28% Ho zum Einsatz und lieferten neben 5,8 g Oxid mit 40—70% Ho bereits 3,5 g mit 70—90% Ho (daneben wieder 11 g Dy_2O_3 90—99%). Aus Substanzgründen wurden für die weitere Reinigung nur die bisher erhaltenen Dy-oxide mit 40—70% Ho verwendet, da die Menge der entsprechenden Y-oxide zu gering war. Wegen der beschränkten Menge mußten manchmal Vereinigungen etwas unterschiedlicher Oxide vorgenommen werden, wodurch die Trennwirkung nicht optimal genutzt werden konnte.

Aus 14,5 g eines Dy_2O_3 mit durchschnittlich 53% Ho wurden 4 g Ho_2O_3 in einer Reinheit größer als 90% erhalten, in einem weiteren großen Trennversuch aus 9 g Oxid mit durchschnittlich 76% Ho 3,2 g Ho_2O_3 von 98%. In der Endreinigung gelangten schließlich 7 g eines Ho_2O_3 mit 5% Dy und 3% Y + Er zum Einsatz. Durch die geringe Substanzmenge wurde eine wirksame Stufenzahl von 1125 erzielt, so daß die Trennung schließlich 3 g eines Ho_2O_3 reiner als 99,8% erbrachte (davon 2 g mit 99,9%). In Anbetracht der begrenzten, derzeit zur Verfügung stehenden Substanzmenge wurde dieses Ergebnis als ausreichend erachtet. Es erscheint aber wünschenswert, die Reindarstellung des Holmiums später, wenn größere Substanzmengen zur Verfügung stehen, zu wiederholen.

Durch den immer geringer werdenden Substanzeinsatz stiegen die

wirksamen Stufenzahlen (bezogen auf das Ho-Maximum) auf über 1000 an, was in Anbetracht der schwierigen Trennung sehr vorteilhaft war. $\beta_{\text{eff}}(\text{Ho/Dy})$ schwankte wegen der variierenden Mengenverhältnisse stark, überschritt aber meist nicht den Wert 1,10, während $\beta_{\text{eff}}(\text{Y/Ho})$ wegen der schnell abnehmenden Menge des Y zuletzt bis auf 1,47 anstieg.

Zur emissionspektroanalytischen Reinheitsprüfung dienten folgende Nachweislinien (Wellenlängen in Å, abgerundet):

Dy 4000	4046		
Er 3906		Y 3982	4375

Zusammenfassend ergibt sich also, daß die Methode der *Craig*-Verteilung im System *TBP*— HNO_3 bei möglichst weitgehender Optimierung der Versuchsparameter, die durch systematische Untersuchungen festgelegt wurden, geeignet ist, Dysprosium- und sogar Holmiumoxid in hoher Reinheit herzustellen.

Wir danken den Treibacher Chemischen Werken, Abteilung Forschung und Entwicklung, für die Unterstützung eines Teiles dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ K. Rossmannith, Mh. Chem. **104**, 758 (1973).
- ² K. Rossmannith, Mh. Chem. **105**, 1025 (1974).
- ³ K. Rossmannith, Mh. Chem. **108**, 681 (1977).
- ⁴ K. Rossmannith und R. Mecl, Mh. Chem. **109**, 245 (1978).
- ⁵ Ausführlichere Beschreibung der verwendeten Methode und der erzielten Ergebnisse: R. Mecl, Diss. Wien 1978.
- ⁶ K. Rossmannith, Mh. Chem. **101**, 1665 (1970).
- ⁷ I. Fidelis, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 997 (1970).
- ⁸ A. W. Nikolajev und A. I. Ryabinin, Izvest. Sibirsk. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. Nauk **5**, 33 (1969).