

М. Г. Манвелян, А. С. Саркисян и Г. М. Сагателян

Синтез метасиликата бария

Синтезу метасиликата бария посвящено лишь небольшое число работ. Эскола [1] изучил систему $BaO-SiO_2$ и установил в изучаемой системе образование четырех соединений: Ba_2SiO_4 , $BaSiO_3$, $Ba_2Si_2O_7$, $BaSi_2O_6$ и непрерывного ряда твердых растворов между $BaSi_2O_6$ и $Ba_2Si_2O_7$. Грубе и Труксес [2] получили моно-, ди-, три-, тетра- силикаты бария и пришли к выводу, что в реакциях взаимодействия между $BaCO_3$ и SiO_2 первичным продуктом является метасиликат бария. Яндер и Вюрер [3] повторили опыты Грубе и Труксеса и установили, что в смесях $BaO:SiO_2=2:1$ и $BaO:SiO_2=1:1$ первоначально образуется ортосиликат бария. Келер и Глушкова [4] изучили реакцию в твердой фазе между SiO_2 и BaO при непрерывном подъеме температуры. Ими проверено также, какие силикаты и при каких условиях могут образовываться из смесей $BaCO_3$ и SiO_2 при изотермическом нагревании. Авторами установлено, что в смесях, образованных из карбоната бария и кремнезема, независимо от соотношения исходных компонентов, при температуре $800^\circ C$ и выше образуется ортосиликат, а в интервале температур $700-800^\circ$ —метасиликат бария, однако количество его незначительно (не более $1-2\%$) из-за медленности взаимодействия между $BaCO_3$ и SiO_2 . При нагревании смеси $BaCO_3:SiO_2=1:1$, а также смесей, более богатых кремнеземом, образование метасиликата наблюдается лишь при температуре выше 1100° . Шварц и Рихтер [5] синтезировали $BaSi_2O_6$ и $BaSiO_3$ в водной среде.

Методика синтеза заключается в следующем: к 2% -ному раствору $BaCl_2$ (с 10% -ным избытком) прибавляется 1% -ный раствор Na_2SiO_3 . При этом образуется осалок дисиликата бария. Если предварительно, до осаждения, к раствору силиката добавить едкого натра до 15 молей на моль SiO_2 , то выпадает метасиликат бария. Недостатком указанного метода синтеза является употребление очень разбавленных растворов и маленький выход метасиликата бария.

В работе Функа [6] описывается получение гидросиликатов бария и продуктов их гидротермической обработки. При температуре 100° из 1,2 м растворов $BaCl_2$ и Na_2SiO_3 (в эквимолекулярных количествах) получается гидросиликат бария $BaO \cdot SiO_2 \cdot 1-1,3H_2O$ с отношением $BaO/SiO_2=1$.

При температурах ниже 100° , даже при высоких концентрациях реагирующих веществ, отношение $BaO/SiO_2=1$ не получается, а получают аморфные осадки с отношением $BaO/SiO_2 < 0,9$, которые в воде нестабильны, промыванием же водой отношение BaO/SiO_2 изменяется до 0,5. Автор не указывает выхода полученного гидросиликата бария.

$BaSiO_3$ растворяется в холодной воде, в горячей гидролитически разлагается [7]. Чтобы уменьшить растворимость полученного $BaSiO_3$, нами разработан способ получения метасиликата бария в спирто-щелочно-водном растворе, что позволило вести реакцию при температуре 20° как с низкими, так и с высокими концентрациями реагирующих веществ, и получить кристаллический силикат бария с выходом 95% .

Цель данного исследования—получение люминофорного состава силиката бария.

Экспериментальная часть

Для получения люминофорных препаратов исходные вещества должны быть намного чище, чем реактивы с квалификацией „хч“, поэтому используемые нами вещества для синтеза метасиликата бария подверглись перекристаллизации.

В качестве исходных веществ были использованы метасиликат натрия, полученный в процессе щелочной переработки нефелиновых сиенитов способом Манвеляна, перекристаллизованный, со следующими данными спектрального анализа: Al—0,001—0,003; V—0,001; Fe—0,01—0,001; Ca—0,03; Mg—0,1—0,03; Cu—0,0001; Ni—0,001; Pb—0,001; Ti—0,01; барий хлористый, квалификации „хч“, со следующими данными спектрального анализа: Al—0,001—0,003; Fe—0,001; Ca—0,03; Si—<0,001; Mn—<0,001; Ti—0,001; гидроксид натрия квалификации „хч“; этиловый спирт перегнанный.

Опыты по получению метасиликата бария производились в трехтубусной (0,75 л) колбе, снабженной двумя бюретками, термометром, с герметически присоединенной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью.

Синтез метасиликата бария. В реакционную колбу подается отфильтрованный 1 н. раствор NaOH. При непрерывном перемешивании из бюреток по каплям приливаются одновременно растворы Na_2SiO_3 и BaCl_2 в эквимольных количествах*. После приливания рассчитанного количества исходных растворов перемешивание продолжалось еще в течение 1 часа.

Проводились две серии опытов; в первом случае после часового перемешивания выделившийся осадок сразу отделялся фильтрованием, а во втором случае для выяснения кристаллической структуры и фильтруемости силиката бария осадок отфильтровывался после оставления в течение суток в закрытой колбе в маточном растворе.

Полученный осадок отфильтровывался через воронку Бюхнера в вакууме через бумажный плотный фильтр и подвергался химическому анализу весовым методом (в виде SiO_2 и BaSO_4). Эти опыты проводились при 20° и при температуре кипения спиртового раствора (76—78°).

Для первых опытов по синтезу BaSiO_3 были использованы 0,75 м растворы Na_2SiO_3 и BaCl_2 , реакция проводилась в 1,5 н. спиртовом растворе NaOH. Были получены удовлетворительные результаты; осадок получался с отношением $\text{BaO}/\text{SiO}_2=1$, выход BaSiO_3 составлял 95%. Соотношение $\text{BaO}/\text{SiO}_2=1$ не изменялось при длительном промывании 50%-ным раствором этилового спирта. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученный осадок (BaSiO_3) кристаллический.

* С малым избытком BaCl_2 , учитывая, что в растворе Na_2SiO_3 всегда имеется небольшое количество Na_2CO_3 , который прежде всего взаимодействует с BaCl_2 с образованием BaCO_3 .

Был поставлен еще ряд опытов для установления минимального количества используемого NaOH, для чего брались спиртовые растворы 1,5, 1,0 и 0,5 н. по NaOH.

Опыты показали, что при всех указанных концентрациях NaOH отношение BaO/SiO₂ в полученном осадке остается равным 1,0; только в случае 0,5 н. раствора NaOH количества BaO и SiO₂ в фильтрате незначительно увеличивались, вместе с тем уменьшались адсорбированные количества NaOH и NaCl с осадком силиката бария (см. табл. 1). Исходя из этого, в дальнейшем опыты были поставлены с 1,0 н. спиртовым раствором щелочи. В фильтратах содержания SiO₂ по отношению к BaO несколько завышены. Это объясняется присутствием в растворе Na₂SiO₃ небольшого количества Na₂CO₃, который, реагируя с BaCl₂, образует BaCO₃ (см. табл. 1).

Были поставлены опыты с целью выяснения влияния увеличения концентрации реагирующих веществ, температуры и продолжительности выдержки осадка до фильтрования на качество выделенного осадка. Выявлено, что при одинаковой концентрации реагирующих веществ повышение температуры способствует выделению относительно более крупных кристаллов, которые фильтруются значительно легче (осадок не липкий и содержит меньше влаги); при одних и тех же условиях полученные осадки, если фильтруются в тот же день, содержат больше влаги, чем осадки, отфильтрованные на следующий день. Это объясняется тем, что свежееосажденные осадки при стоянии переходят в более плотную форму, кристаллическое строение которой становится более совершенным.

Во всех случаях отношение BaO/SiO₂ остается равным 1,0, а выход силиката бария один и тот же (см. табл. 2).

Концентрации реагирующих веществ в спиртовой среде были повышены до пределов растворимости BaCl₂ и Na₂SiO₃; при этом выявлена возможность получения хороших результатов выделения BaSiO₃, также при высоких концентрациях реагирующих веществ.

В результате выяснилось, что для получения силиката бария оптимальными концентрациями реагирующих веществ являются: 1 объем 2,20-молярного раствора Na₂SiO₃ и 1,5 объема 1,50-молярного раствора BaCl₂.

Проводились опыты по уменьшению количества расходуемого спирта; соотношение спирта к воде доведено до 1:2 в конце реакции. Результаты приведены в таблице 2. Из данных таблицы видно, что синтез BaSiO₃ можно вести в растворе с отношением этилового спирта к воде=1:2 и с концентрированными растворами реагирующих веществ (2,15 м Na₂SiO₃ и 1,5 м BaCl₂) с таким же выходом, как в случае отношения этилового спирта к воде=1:1.

Промывание осадка метасиликата бария. Все полученные осадки BaSiO₃ из вышеуказанных опытов промывались этиловым спиртом, разбавленным водой 1:1 (кроме опытов 1,9—14, из которых 14

Таблица 1

№ опытов	Исходные вещества							Данные анализа мокрого $BaSiO_3$, в %					Объем фильтрата в мл	Кол-во непрореагировавшего SiO_2 и BaO в фильтрате в г/л		Общее количест- во непрореагиро- вавшего SiO_2 и BaO в фильтрате в %	
	спиртовой раствор $NaOH$		раствор $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$			раствор $BaCl_2 \cdot 2H_2O$		влаг. + ппп	SiO_2	BaO	$\frac{BaO}{SiO_2}$	сумма		SiO_2	BaO		
	в	мл	г	мл	расч. на SiO_2 в г	г	мл										расч. на BaO в г
1	1,5	200	0,75	100	4,52	0,75	100	11,6	49,05	13,03	34,23	1,02	96,31	360	0,74	0,15	1,98
2	1,0	200	0,75	100	4,52	0,75	100	11,6	49,17	13,66	35,40	1,01	98,23	360	0,71	0,05	1,70
3	0,5	200	0,75	100	4,52	0,75	100	11,6	48,71	13,89	35,55	1,0	98,15	355	0,93	0,55	4,46

№ опыта	Кол-во 1.0 н. спирт. р-ра NaOH в мл	Отношение спирта к воде в конце реакции	Исходные вещества				Время фильтр. осадка	Т. опыта в °С	Данные анализа мокрого осадка						Объем фильтрата в мл	Кол-во не-прореагировавшего BaO в фильтрате		Общее количество не-прореагировавшего BaO и SiO ₂ в фильтрате в %		
			раствор Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	взято в мл	расч. на SiO ₂ в г	М			раствор BaCl ₂ ·2H ₂ O	взято в мл	расч. на BaO в г	влага	лпц	SiO ₂		BaO	BaO/SiO ₂		CO ₂ сухина	SiO ₂
1	200	1:1	1,25	100	7,51	1,22	112	20,88	20	44,92	6,32	12,48	33,31	1,04	—	97,03	355	0,97	1,89	3,36
2	150	1:1	1,19	75	5,3	1,21	78,4	14,59	20	25,00	7,47	17,41	47,85	1,08	0,61	97,73	276	0,35	0,49	1,16
3	200	1:1	1,24	100	7,46	1,20	112,5	20,88	78	24,80	6,46	17,61	48,36	1,08	0,70	97,22	378	0,58	1,59	2,86
4	200	1:1	1,82	91,4	10	1,67	112	28,2	20	45,5	—	11,09	32,31	1,1	0,45	—	316	0,49	1,1	1,31
5	200	1:1	1,82	91,4	10	1,67	111	28,1	78	24,84	7,88	16,75	46,82	1,08	0,25	96,21	350	0,47	1,6	1,89
6	200	1:1	2,35	70	9,89	1,2	149	27,51	18	32,71	6,86	15,80	40,88	1,01	1,10	96,25	415	0,51	1,17	1,84
7	250	1:1	2,2	100	13,14	1,5	156	36,1	22	40,23	4,86	18,40	36,41	1,06	0,94	94,90	420	1,01	1,07	1,77
8	250	1:1	2,2	83	10,9	1,5	129	29,9	78	24,89	7,40	17,04	48,00	1,1	—	97,33	390	0,60	0,95	1,47
9*	100	1:1	1,24	100	7,46	1,2	112	20,69	78	26,57	6,92	16,92	47,64	1,1	0,30	98,02	280	0,3	0,23	0,53
10*	128	1:2	2,15	100	12,87	1,5	153	35,4	78	28,33	7,10	16,00	43,99	1,07	0,17	97,42	330	0,51	2,63	2,15
11*	100	1:2	1,20	100	7,24	1,18	108,7	19,67	76-80	28,51	7,49	16,10	45,22	1,08	—	97,32	270	0,76	0,36	1,12
12*	100	1:2	1,20	100	7,24	1,18	108,7	19,84	78	28,72	7,08	16,40	45,15	1,07	—	97,35	275	0,68	0,38	1,09
13*	100	1:2	1,20	100	7,24	1,17	111	19,84	20	36,01	5,95	14,69	39,46	1,05	—	96,73	264	0,55	1,36	1,86
14*	100	1:2	1,20	100	7,24	1,17	111	19,84	20	29,73	7,11	16,03	43,85	1,06	—	96,71	271	0,96	1,38	2,34

* Применен 2 н. спиртовый раствор NaOH

Таблица 3

№ опыта	Отнош. спирта к воде в промыв. жидкости	Число промывок	Данные анализа BaSiO_3 , промыв. и высушенного при 120°										Анализ про- мывных вод		
			влага	ппп	SiO_2		BaO		BaO/SiO_2	N_2O	CO_2	сумма	Общее кол-во промывн. вод в мл	SiO_2	BaO
					%	моль	%	моль						г/л	г/л
					%	%	%	%						%	%
1.	вода	6	0,31	8,59	25,33	0,422	65,36	0,426	1,01	0,08	1,35	99,59	725	0,3	1,88
2.	1:1	6	0,66	9,03	24,03	0,400	65,66	0,428	1,07	0,05	0,81	99,43	587	0,17	0,07
3.	1:1	7	0	9,36	24,03	0,400	66,51	0,433	1,08	0,05	0,40	99,95	846	0,04	0,30
4.	1:1	13	0	9,91	23,69	0,392	65,93	0,423	1,07	0,04	0,77	99,77	1530	0,21	1,04
5.	1:1	6	0	9,33	24,10	0,401	66,54	0,434	1,07	0,05	0,40	100,00	940	0,12	1,0
6.	1:1	6	1,04	8,92	24,00	0,400	65,38	0,426	1,07	0,18	1,00	99,52	695	0,07	след
7.	1:1	6	1,33	8,50	24,31	0,405	65,29	0,425	1,05	0,14	—	99,57	700	0,04	0,06
8.	1:1	6	0,19	8,56	24,29	0,405	66,51	0,434	1,07	0,09	—	99,64	722	0,05	0,06
9.	1:2	6	1,29	7,91	23,68	0,398	66,78	0,435	1,09	0,14	0,4	100,00	710	0,12	0,04
10.	1:2	6	0,05	9,20	23,83	0,397	66,60	0,434	1,09	—	0,5	99,68	705	0,10	0,09
11.	1:2	6	0	9,29	24,03	0,400	66,30	0,432	1,08	0,13	0,36	99,75	615	0,21	0,10
12.	1:2	6	0	9,28	24,18	0,403	66,21	0,431	1,07	0,13	0,40	99,80	560	0,12	0,10
13.	1:2	6	0	9,25	24,32	0,405	65,93	0,429	1,06	0,16	0,94	99,66	576	0,36	0,13
14.	1:2	6	0	9,11	24,15	0,402	66,46	0,433	1,07	0,08	1,37	99,80	584	0,26	0,07

Данные спектрального анализа метасплеката бария: Al—0,001—0,003; V— <0,001;
Fe—0,01—0,001; Ca—0,03—0,1; Mg—0,001; Cu—0,0001—0,0003; Ti—0,003.

промывался дистиллированной водой, остальные — раствором спирт-вода с отношением 1:2). $BaSiO_3$ промывался следующим образом: сырой осадок переносился в стакан, после прибавления 100 мл разбавленного спирта (1:1) тщательно перемешивался и отфильтровывался через бюchnerовскую воронку в вакууме через плотный бумажный фильтр. В воронке осадок промывался несколько раз разбавленным спиртом (1:1); процесс промывания повторялся несколько раз — до почти полного удаления $NaOH$ и $NaCl$.

Промытый и просушенный (при 120°) осадок подвергался химическому анализу (см. табл. 3). Кроме того, определялось количество химически связанной воды,

Таблица 4

Данные рентгеноструктурного анализа

Наши данные		Данные Функа			
$BaSiO_3 \cdot 1,3 H_2O$		Гидрат силиката бария I $1,02 BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,3 H_2O$		Гидрат силиката бария II $0,96 BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,07 H_2O$	
d/n	l	d(Å)	l	d(Å)	l
4,122	1	4,427	sss	4,102	s
4,007	1	4,102	sss	3,728	st
3,871	1	3,975	m	3,637	ss
3,720	10	3,759	ss	3,496	sss
3,615	10	3,281	st	3,317	m
3,314	4	2,913	st	3,144	m
3,169	3	2,739	ss	2,932	ss
3,021	1	2,629	sss	2,867	sss
2,975	1	2,367	s	2,614	st
2,859	1	2,175	st	2,474	sss
2,727	1	1,992	m	2,429	ss
2,608	8	1,826	m	2,373	sss
2,499	2	1,757	ss	2,314	sss
2,409	1	1,690	ss	2,258	ss
2,338	2	1,651	s	2,180	sss
2,225	3	1,624	ss	2,061	ss
2,125	5	1,586	sss	2,026	ss
2,076	3	1,549	ss	1,959	st
2,016	5	1,503	ss	1,826	st
1,984	3	1,465	ss	1,782	ss
1,919	4	1,427	sl	1,751	ss
1,816	5	1,376	s	1,699	sss
1,772	3	1,339	s	1,665	sss
1,754	2	1,240	s	1,635	sss
1,709	1	1,179	m	1,606	s
1,675	1	1,167	sss	1,571	sss
1,647	2	1,108	sss	1,537	sss
1,623	1	1,092	ss	1,324	sss
1,604	1	1,051	ss	1,289	s
1,572	1	0,919	st	1,263	m
1,502	1	0,840	m	1,240	st
1,432	1			1,121	m
1,419	1			1,099	m
1,366	2			1,081	sss
1,329	1			1,062	ss
1,286	2				
1,259	2				
1,236	3				
1,1656	1				
1,1181	1				

№ № опытов	Колич-во спиртов. р-ра NaOH в мл	Отношение спирта к воде в конце реакции	Исходные вещества				Т. опыта в °С	Вес промытого и высушенного при 120° осадка в г	Данные анализа BaSiO ₃ промытого и высушенного при 120°, в %								Количество BaSiO ₃ в %				
			М	взято в мл	расчет на в г	М			взято в мл	расчет на BaO	влага	ППШ	SiO ₂	BaO	BaO/SiO ₂	Na ₂ O	CO ₂	сумма	выход сухого BaSiO ₃	в фильтрате	в промывных водах
1	2060	1:1	2,16	800	103,9	1,47	1280	287,5	78	422	0,20	8,59	24,26	66,41	1,07	0,04	0,56	99,50	97,75	1,35	0,32
2	2200	1:1	2,16	663	112,08	1,47	1380	309,14	78	452	0,20	8,78	24,24	66,14	1,06	0,04	0,53	99,40	96,98	1,88	1,13

Таблица 5

которая при разных опытах синтеза составляла 1—1,3 моля. Таким образом, полученный нами силикат бария, по данным анализа, имел следующую формулу: $1-1,07 \text{ BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1-1,3 \text{ H}_2\text{O}$ или $\text{BaSiO}_2 \cdot 1-1,3 \text{ H}_2\text{O}$ и по своему химическому составу подобен синтезированному Функом гидрату силиката бария, но отличается от него своей структурой (см. табл. 4)

Для выявления точного выхода полученного BaSiO_2 и изучения его люминофорных свойств нами были проделаны опыты с большими количествами исходных веществ. Результаты опытов даны в таблице 5.

Полученный нами BaSiO_2 был испытан в качестве люминофора в Ленинградском институте прикладной химии. Лабораторные испытания показали, что он может быть использован в качестве основы при получении промышленного люминофора марки Л-33 ($\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$) с излучением в ультрафиолетовой области спектра с $\lambda_{\text{max}}=350$ мкм, поскольку по люминесцентным свойствам (в люминофорном составе) не уступает эталонному образцу люминофора марки Л-33.

В ы в о д ы

1. При синтезе силиката бария присутствие NaOH в реакционной смеси способствует получению силиката бария с отношением $\text{BaO}/\text{SiO}_2=1$.

2. При получении BaSiO_2 в щелочно-спиртовом растворе выход продукта увеличивается до 95%. При этом количество спирта в конце реакции можно довести до отношения спирт—вода=1:2.

3. Оптимальная концентрация NaOH равна 1 н. (до прибавления растворов BaCl_2 и Na_2SiO_3), если в конце реакции отношение спирта к воде равно 1:1, и 2 н., если отношение спирта к воде равно 1:2.

4. В щелочно-спиртовом растворе полученный силикат бария имеет состав: $1-1,07 \text{ BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1-1,3 \text{ H}_2\text{O}$; по данным рентгеноструктурного анализа, имеет кристаллическое строение.

5. Выяснено, что осадок BaSiO_2 можно промыть без потерь разбавленным спиртоводным раствором (1:2). Осадок BaSiO_2 можно также промыть водой с незначительными потерями.

6. Полученный BaSiO_2 соответствует требованиям ГОСТ-а для применения его в составах люминофоров.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 29 VI 1961

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ս. Մարգարյան և Հ. Մ. Մազարեկյան

ԲԱՐԻՈՒՄԻ ՄԵԹԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա մ ֆ ո ֆ ու լ մ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է որպես լյումինաֆոր օգտագործելու նպատակով բարիումի մեթասիլիկատի ստացման օպտիմալ պայմաններին ուսումնասիրմանը (սպիրտա-ջրա-հիմնալին միջավայրում):

Որպես ելանյութեր օգտագործել ենք վերարուրելացրած նատրիումի մեթասիլիկատը և բարիումի քլորիդը:

Սինթեզի փորձերը կատարվել են 1:1 սպիրտա-ջրա-հիմնային միջավայրում, որտեղ մինչև ռեակցիայի մեջ մտցվող լուծույթների ավելացումը եղել է NaOH-ի 1,0 ն. սպիրտային լուծույթ և 1:2 սպիրտա-ջրա-հիմնային միջավայրում, որտեղ մինչև լուծույթների ավելացնելը եղել է NaOH-ի ն. սպիրտային լուծույթ:

Ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի լուծույթների կոնցենտրացիաները բարձրացվել են մինչև նրանց սահմանային լուծելիությունը — 2,20 մոլ. նատրիումի մեթասիլիկատի լուծույթ և 1,5 մոլ. բարիումի քլորիդի լուծույթ:

Սպիրտա-ջրա-հիմնային միջավայրում բարիումի մեթասիլիկատի սինթեզի փորձերը հնարավորություն են տալիս, ինչպես ցածր ջերմաստիճանում (20°), նույնպես և բարձր ջերմաստիճանում (78°), ելանյութերի և՛ ցածր, և՛ բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում ստանալ բարիումի բյուրեղական մեթասիլիկատ 95% ելքով: Ջրային միջավայրում այդ հնարավոր չէ:

Ստացված բարիումի մեթասիլիկատն ունի հետևյալ բաղադրությունը՝ 1—1,07 BaO·SiO₂, 1—1,3 H₂O և համապատասխանում է ГОСТ-ի պահանջներին՝ այն լյուսիմետր բաղադրություններում կիրառելու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Eskola, Am. J. Sci. (5), 4, 345 (1922).
2. G. Grube, R. Trucksess, Z. anorg. Chem. 203, 78 (1931).
3. W. Jander, J. Wuhler, Z. anorg. Chem. 228, 225 (1936).
4. Э. Келер, В. Б. Глушкова, ЖНХ 1, 2283 (1956).
5. R. Schwarz, H. Richter, Ber. 60, 2269 (1927).
6. H. Funk, Z. anorg. Chem. 296, 46 (1958).
7. Справочник химика 2. Госхимиздат, Москва, 1951, 32.