

NaCl–BaCl₂–H₂O Üçlü Su–Tuz Sisteminin İzotermik Yöntemle Çözünürlüğünün ve Faz Dengelerinin Araştırılması

Ali Rıza KUL^{1*}, Hasan ERGE², İsmet MEYDAN¹

¹ Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, 65080 Van

² Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 65080 Van

*e-posta: alirizakul@yyu.edu.tr

ÖZET: Bu araştırma kapsamında Ba⁺² ve Cl⁻ iyonlarını içeren üçlü su-tuz sisteminin fizikokimyasal yöntemle oda sıcaklığında araştırılması yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda fizikokimyasal analiz yöntemleri kullanılarak; Na⁺, Ba⁺²/Cl⁻, (H₂PO₂)⁻/H₂O ihtiva eden dördü karşılıklı su-tuz sisteminin bünyesinde yer alan BaCl₂ –NaCl – H₂O, üçlü sistemin oda sıcaklığında çözünürlük, iletkenlik ve faz dengeleri araştırılmıştır. Çalışmalara baslarken ilk olarak 100 mL’lik balon jöjeye 100 mL saf su eklendi ve NaCl’ün çözünürlük noktasına ulaşınca kadar 6-7’ser g NaCl ilave edilerek her işlem iki saat karıştırılıp bir saat dinlendirilerek işlem yapılmıştır. Çözünürlük noktası saptandı ve bu noktadaki yoğunluk ve iletkenlikler saptandı. Aynı sistem üzerine 2’ser g BaCl₂ ilave edilerek isleme devam edildi. Her işlem sonrasında çözeltiden 2-3 mL alınıp 110°C ye ayarlı etüvde kurutma işlemine tabi tutuldu. Sonrasında kuru kalık saf suda çözülerek 100 mL ye tamamlandı. Bu çözeltideki Na⁺, Ba⁺⁺, Cl⁻ iyon analizleri yapıldı. İkinci olarak BaCl₂ ‘in oda sıcaklığındaki çözünürlük noktası saptandı ve çözünürlük noktasındaki BaCl₂ ‘in üzerine 5 er g NaCl ilave edilerek isleme devam edildi. Bu işlemler esnasında NaCl-BaCl₂-H₂O Üçlü su-tuz sisteminin basit ötonik sistem türüne ait olduğu ve ötonik noktanın bilesimi % kütle olarak 16.78 NaCl, 13.43 BaCl₂, 69.79 H₂O olduğu saptandı.

Anahtar kelimeler: NaCl-BaCl₂-H₂O üçlü su-tuz sistemi, İzotermik Sistem, Yoğunluk, Çözünürlük, İletkenlik.

Investigation of Solubility and Phase Equilibria of NaCl – BaCl₂ – H₂O Triple Water-Salt System at 25°C Temperature by Isothermic Method

ABSTRACT: In the present research, solubility, density, conductivity and phase equilibria of Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O triple system existing in Na⁺, Ba⁺²/Cl⁻, (H₂PO₂)⁻-H₂O quadrangular mutual water-salt system were investigated by using physicochemical analysis methods. In the first place, 100 mL distilled water was added into a 100 mL volumetric flask and each time 6-7 g NaCl was added until solubility point of NaCl. Each addition was followed by mixing two hours and leaving one hour. Having established solubility point, density and conductivities were determined at this point. To this system, 2 g BaCl₂ was added. After each process, 2-3 mL aliquot was taken and dried in an oven fixed at 110 °C. Then this dried product was dissolved in 100 mL distilled water and Na⁺, Cl⁻, Ba⁺⁺, ion analyses were carried out. In the second place, solubility point of BaCl₂ at room temperature was established and each time 5 g NaCl was added into this solution. It was determined that NaCl-BaCl₂-H₂O triple water-salt system was belong to eutonic system type and the composition of eutonic point was 16.78, 13.43 and 69.79 (w/w %) for NaCl, BaCl₂ and H₂O, respectively.

Keywords: NaCl-BaCl₂-H₂O Triple Water-Salt System, Isothermic System, Density Solubility, Conductivity.

Giriş

Baryum Klorür, sanayide deri, kauçuk, kumaş ve fotoğraf kâğıdı üretiminde sodyum sülfatla birlikte beyaz pigment ve dolgu maddesi olarak, ayrıca ışıl işlem banyolarında kullanılır (Kurnakov, 1940).

Son araştırmalara göre fizikokimyasal analiz yöntemlerinin bir başka yönde kullanıldığı yönündedir. Anorganik kimyada bazı elementlerin bazı kimyasal bileşiklerinin elde edilişi çok basamaktır ve pahalı olduklarından dolayı kullanım alanları pek gelişmemiştir. Hipofosfitler, hipofosforöz asidin tuzları olmak üzere kuvvetli bazların sıcak çözeltileri ile fosforun karşılıklı etkileşmesi sonucu elde edilmektedir ve

hipofosfitlerde elde edilişi açısından bu bileşiklere dâhildir (Van Vezer, 1962). Çok basamaklı yöntemlerle elde edilen hipofosfitler pahalı olup, kullanım alanları pek gelişmiş değildir. Bu soruna bir çözüm olarak düşünülmesi gereken daha kolay ve pratik olabilecek bir yöntemin hazırlanması gerekmektedir. Bunun nedenle ucuz hipofosfitler (NaH₂PO₂ veya KH₂PO₂ gibi) ile bakırın iyi çözünebilir ve ucuz olan tuzları (CuSO₄, CuBr₂ ve Cu(NO₃)₂ gibi) arasındaki yer değiştirme tepkimelerine dayanan, daha kolay ve pratik olabilecek bir yöntem hazırlanabilir. Böyle bir yöntemin fizikokimyasal esaslarının hazırlanabilmesi için dörtlü karşılıklı A⁺, Cu⁺²//X⁻, H₂PO₂⁻//H₂O su-tuz sistemleri üzerinde fizikokimyasal analiz yöntemleri kullanılarak faz dengelerinin araştırılması yapılmıştır (Zulfugarlı ve Aliyev, 1983; Aliyev ve Velieva, 1985; Aliyev ve ark., 1989; 1990; 1991; Alişoğlu ve Necefoğlu, 1997; Alişoğlu, 1998; 2002).

Materyal ve Yöntem

Baryum

Baryum ilk olarak 1774 yılında Carl Scheele tarafından tanımlanmıştır. İlk olarak 1808 yılında Humphry Davy tarafından İngiltere’de ekstrakte edilmiş. s-blok elementi olan Baryum elementinin atom numarası 56, atom ağırlığı 137.327 g/mol’dur. Baryum tuzları alevde yeşil renk verirler. Metal oksitleri su ve alkolle çok çabuk reaksiyon verirler. Baryum sülfat kalıcı beyazlık sağlamak veya beyazlatmak için boya endüstrisinde, cam yapımında, baryum karbonat fare zehiri olarak, nitrati ve

klorati yeşil renk elde etmek için, sülfürleri ise beyaz pigment olarak ve lastik yapımında kullanılır. BaSO₄ (barit) petrol kuyularının yapımında kullanılır. Baryumun bazı fiziksel özellikleri şöyle sıralanabilir; yoğunluğu 3.51 g/ml, erime noktası 727 °C (1000 K), kaynama noktası 1870 °C (2143 K), molar hacmi 38.16 ml/mol, mineral sertliği 1.25, özgül ısı 0.204 J/gK.

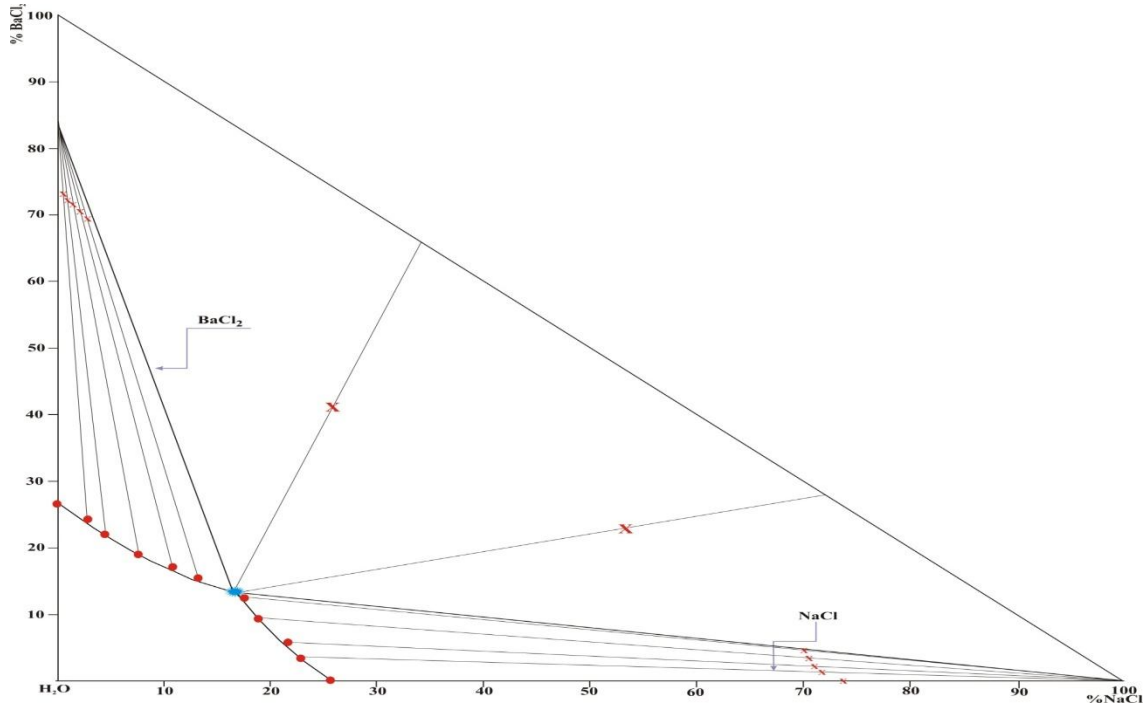
Sodyumun Özellikleri

Atom numarası 11, atom ağırlığı 22,989770 g/mol olan sodyum elementi ilk olarak 1877 yılında Humphrey Davy tarafından sodyum hidroksitten elektroliz yolu ile izole edilmiştir. Oda koşullarında (25 °C 298 K) gümüşümsü beyaz metalik renge sahiptir. Sodyum metali deniz suyunda çok miktarda bulunan NaCl tuzunun elektrolizi ile saf olarak elde edilir. Sıvı sodyum gazı soğutucu özelliği nedeni ile nükleer santrallerde ve birçok uygulamada, NaK bileşiği ısı ileticisi olarak ve indirgen ajan olarak birçok uygulamada, Na metali organik esterlerin indirgenmesinde ve birçok organik sentezde, sodyum hidrür, sodyum peroksit, sodyum siyanür üretiminde, sofr tuzu olarak bilinen NaCl bileşiği, kabartma tozu olarak bilinen NaHCO₃ bileşiği, kostik soda olarak bilinen NaOH bileşiği, soda külü olarak bilinen Na₂CO₃ bileşiği kâğıt, gıda, tekstil, kimya, sabun, cam ve metal gibi birçok endüstride, sokak aydınlatmalarında, tarım ve fotoğrafçılık alanlarında, vuruntuyu azaltmak için tetraetil kurşun (PbEt₄) bileşiğinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Bulgular

Çizelge 1. $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü su-tuz sisteminin oda sıcaklığındaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi.

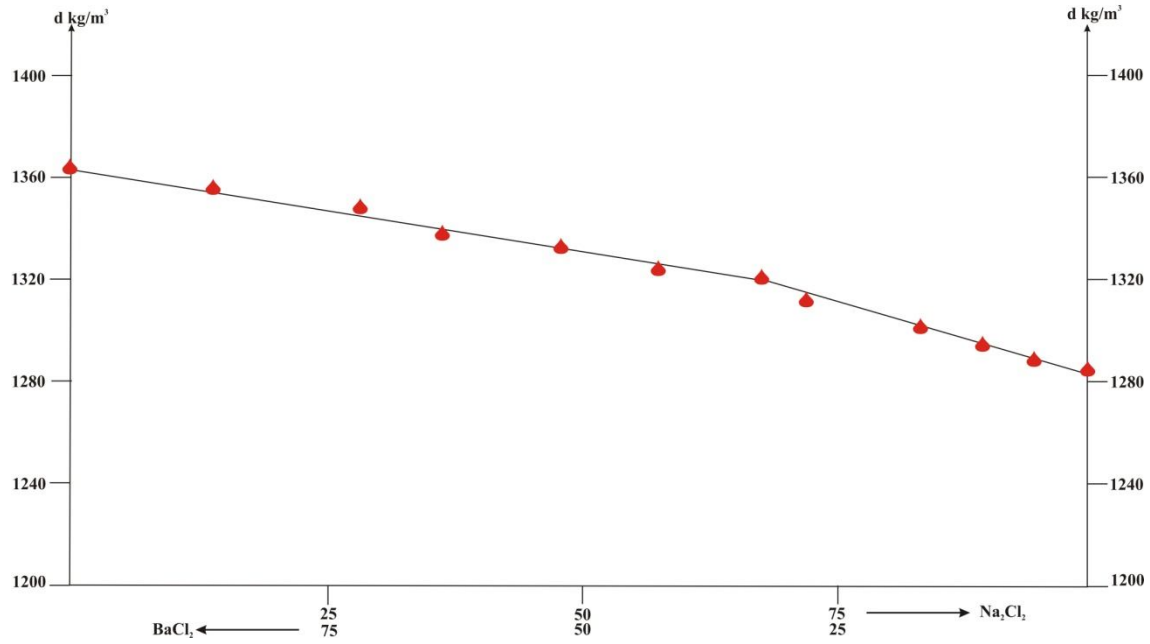
No	Sıvı Faz (% Kütle)			Kuru Kalık (% Kütle)		Katı Fazın Bileşimi
	NaCl	BaCl ₂	H ₂ O	NaCl	BaCl ₂	
1	26.42	0.00	73.58	100.00	0.00	NaCl
2	23.94	3.56	72.50	92.28	7.71	NaCl
3	22.58	5.45	71.97	88.04	11.95	NaCl
4	20.01	9.21	70.78	79.43	20.56	NaCl
5	17.42	12.94	69.64	70.52	29.47	NaCl
6	16.78	13.43	69.79	68.95	31.04	NaCl+BaCl₂.H₂O
7	16.78	13.43	69.79	68.95	31.04	NaCl+BaCl₂.H₂O
8	14.89	15.12	69.99	63.64	36.35	BaCl ₂ .H ₂ O
9	13.04	16.50	70.46	58.41	41.58	BaCl ₂ .H ₂ O
10	9.63	19.81	70.56	46.35	53.64	BaCl ₂ .H ₂ O
11	7.08	22.02	70.90	36.37	63.62	BaCl ₂ .H ₂ O
12	4.15	24.12	71.73	23.42	76.57	BaCl ₂ .H ₂ O
13	0.00	26.51	73.49	0.00	100.00	BaCl ₂ .H ₂ O

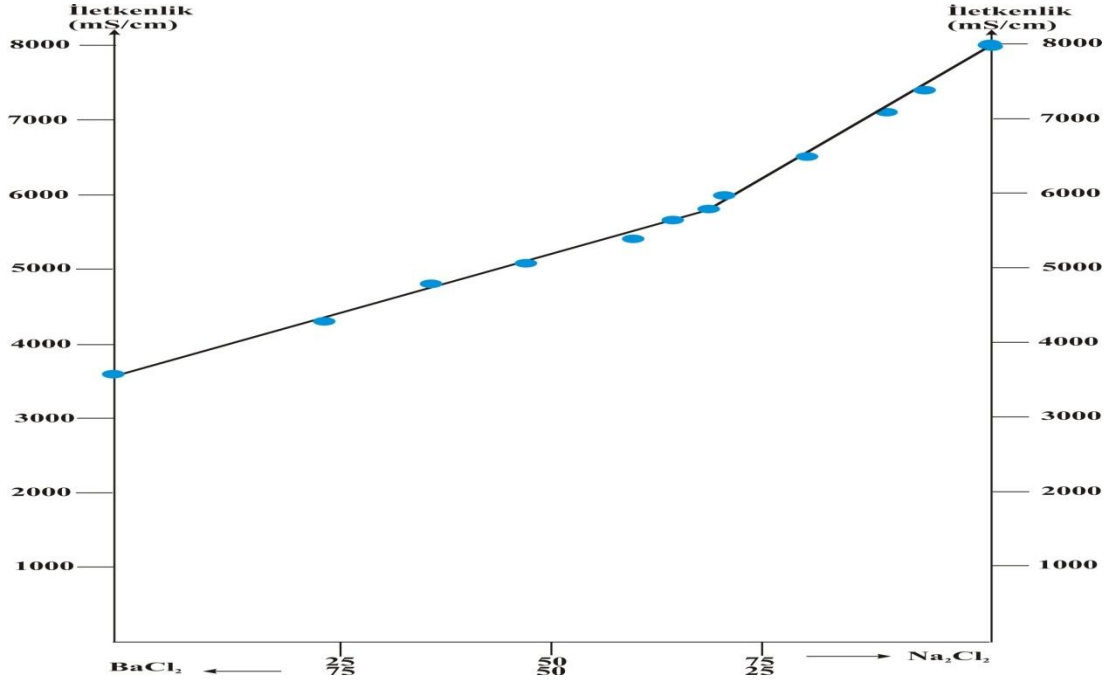


Şekil 1. $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü su-tuz sisteminin oda sıcaklığındaki çözünürlüğü ve faz dengeleri diyagramı (Rozeboom Yöntemi).

Çizelge 2. Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü su-tuz sisteminin oda sıcaklığındaki çözünürlüğü, yoğunluğu ve iletkenliğinin sistemin bileşimi ile değişimi.

No	Sıvı Faz (% Kütle)			100 Mol Tuz Karışımında		100 Mol Tuza Karşı H ₂ O Mol Sayısı	D (kg.m ⁻³)	İletkenlik (mS.cm ⁻¹)
	NaCl	BaCl ₂	H ₂ O	NaCl ₂	BaCl ₂			
1	26.42	0.00	73.58	100.00	0.00	1810	1288	8000
2	23.94	3.56	72.50	92.28	7.71	1817	1298	7500
3	22.58	5.45	71.97	88.04	11.95	1824	1304	7100
4	20.01	9.21	70.78	79.43	20.56	1826	1309	6500
5	17.42	12.94	69.64	70.52	29.47	1833	1312	6000
6	16.78	13.43	69.79	68.95	31.04	1864	1316	5800
7	16.78	13.43	69.79	68.95	31.04	1864	1316	5800
8	14.89	15.12	69.99	63.64	36.35	1945	1322	5300
9	13.04	16.50	70.46	58.41	41.58	2052	1331	5100
10	9.63	19.81	70.56	46.35	53.64	2208	1341	4800
11	7.08	22.02	70.90	36.37	63.62	2367	1349	4400
12	4.15	24.12	71.73	23.42	76.57	2632	1356	4000
13	0.00	26.51	73.49	0.00	100.00	3204	1367	3627

Şekil 2. Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin yoğunluğunun Yeneke-Le Chatelier diyagramı.

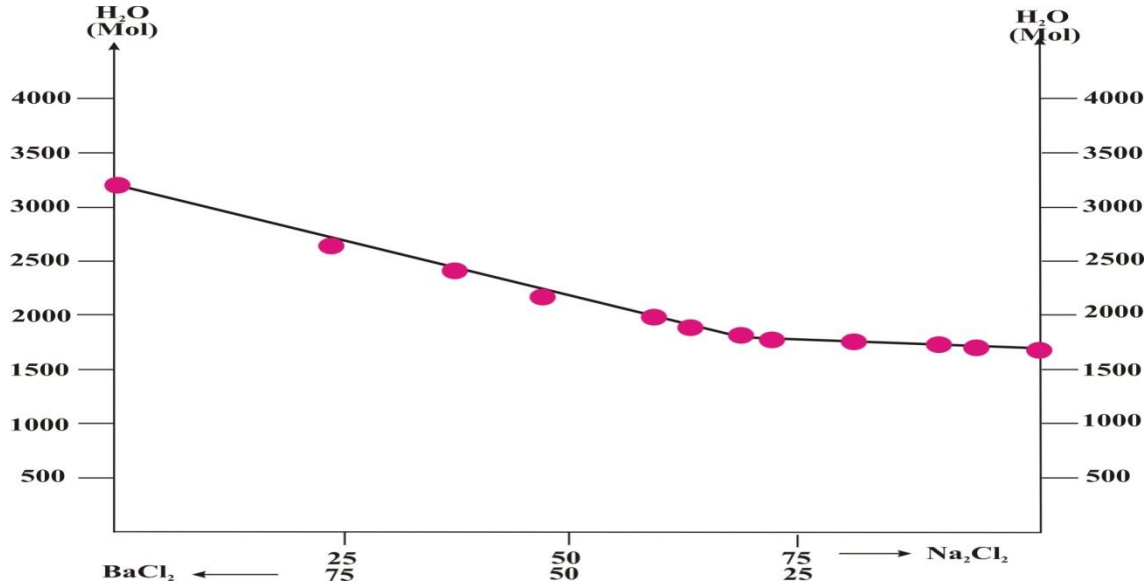


Şekil 3. $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin iletkenliğinin Yeneke-Le Chatelier diyagramı.

Çizelge 3. $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü su-tuz sisteminin oda sıcaklığındaki çözünürlüğü.

No	Sıvı Faz (% Kütle)			100 Mol Tuz Karışımında		100 Mol Tuza Karşı H ₂ O Mol Sayısı	1000 Mol H ₂ O'da Tuzun Mol Sayısı	
	NaCl	BaCl ₂	H ₂ O	Na ₂ Cl ₂	BaCl ₂		Na ₂ Cl ₂	BaCl ₂
1	26.42	0.00	73.58	100.00	0.00	1810	55.24	0.00
2	23.94	3.56	72.50	92.28	7.71	1817	50.80	4.25
3	22.58	5.45	71.97	88.04	11.95	1824	48.27	6.55
4	20.01	9.21	70.78	79.43	20.56	1826	43.49	11.26
5	17.42	12.94	69.64	70.52	29.47	1833	38.48	16.08
6	16.78	13.43	69.79	68.95	31.04	1864	36.99	16.65
7	16.78	13.43	69.79	68.95	31.04	1864	36.99	16.65
8	14.89	15.12	69.99	63.64	36.35	1945	32.73	18.69
9	13.04	16.50	70.46	58.41	41.58	2052	28.47	20.27
10	9.63	19.81	70.56	46.35	53.64	2208	21.00	24.30
11	7.08	22.02	70.90	36.37	63.62	2367	15.36	26.88
12	4.15	24.12	71.73	23.42	76.57	2632	8.90	29.10
13	0.00	26.51	73.49	0.00	100.00	3204	0.00	31.21

Çizelgede 3'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin oda sıcaklığındaki çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramı çizilmiştir.



Şekil 4. Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier diyagramı.

Tartışma ve Sonuç

Na⁺, Ba²⁺/Cl⁻, (H₂PO₂)⁻//H₂O dördümlü karşılıklı su tuz sisteminin bünyesinde yer alan Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemde fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlük, yoğunluk, iletkenlik ve faz dengeleri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 1- Çizelge 3 ve Şekil 1 – Şekil 4’de gösterilmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçlara göre Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sisteminin basit ötonik sistemler türüne ait olduğu saptanmıştır. Söz konusu sistemin bulundurduğu ötonik noktanın bileşimi (% kütle); % 16.78 NaCl, % 13.43 BaCl₂ ve % 69.79 H₂O olarak tespit edilmiştir. Bu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile NaCl ve BaCl₂.H₂O kristal hidratının dengede bulunduğu saptanmıştır.

Çizelge 1 ve Şekil 1’de görüldüğü gibi, oda sıcaklığında Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin araştırılması, üçgenin NaCl-H₂O tarafından BaCl₂ köşesine doğru yönde yapıldığı sırada, NaCl tuzun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen BaCl₂ tuzun etkisi altında % 26.42’den (NaCl tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) azalarak % 16.78’e kadar (NaCl tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) düştüğü tespit edilmiştir.

Oda sıcaklığında Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin araştırılması üçgenin BaCl₂-H₂O tarafından NaCl köşesine doğru yönde yapıldığı sırada ise BaCl₂ tuzun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiliye ilave edilen NaCl tuzun etkisi altında % 26.51’den [BaCl₂ tuzun saf sudaki çözünürlüğü] değişerek % 13.43’e kadar [BaCl₂ tuzun ötonik noktadaki çözünürlüğü] azaldığı hesaplanmıştır.

Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin oda sıcaklığında çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramını kurmak için sistemin bileşiminin % kütle ile ifadesine dayanılarak matematiksel işlemler sonucu söz konusu sistemin bileşimi 100 mol tuz karışımında NaCl ve BaCl₂ tuzların mol sayıları olarak ve % mol tuz karışımına karşın çözeltilideki suyun mol sayısı şeklinde ifade edilmiştir. Çizelge 3 ve Şekil 4.

Oda sıcaklığında Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin sıvı fazın yoğunluğunun araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 2’de ve yoğunluğun sistemde BaCl₂’in bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 2’de gösterilmiştir.

Oda sıcaklığında Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin araştırılması üçgenin

NaCl-H₂O tarafından BaCl₂ köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın yoğunluğu 1288 kg/m³'den (NaCl tuzun doygun çözeltilisinin yoğunluğu) sisteme BaCl₂ tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 1316 kg/m³'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki yoğunluğu) yükseldiği tespit edilmiştir.

Oda sıcaklığında Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin araştırılması üçgenin BaCl₂-H₂O tarafından NaCl köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın yoğunluğu 1316 kg/m³'den [BaCl₂ tuzun doygun çözeltilisinin yoğunluğu] sisteme NaCl tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 1367 kg/m³'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki yoğunluğu) arttığı saptanmıştır.

Oda sıcaklığında Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin sıvı fazın yoğunluğunun ötonik noktadaki değerinin NaCl-BaCl₂ tuzlarının saf sudaki doygun çözeltilerinin yoğunluklarından daha yüksek olması sistemin ötonik noktadaki bulundurduğu çözülmüş olan toplam tuz miktarının [NaCl+BaCl₂] daha yüksek olmasına bağlıdır.

Oda sıcaklığında Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin sıvı fazın iletkenliğinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 2'de ve iletkenliğin sistemde BaCl₂'in bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 3'de gösterilmiştir.

Oda sıcaklığında Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin araştırılması üçgenin NaCl-H₂O tarafından BaCl₂ köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın iletkenliğinin 8000 mS/cm değerinden (NaCl tuzun doygun çözeltilisinin iletkenliği) sisteme BaCl₂ tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 5800 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik

noktadaki iletkenliği) düştüğü saptanmıştır.

Oda sıcaklığında Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O üçlü sistemin araştırılması üçgenin BaCl₂-H₂O tarafından NaCl köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın iletkenliğinin 3627 mS/cm değerinden [BaCl₂ tuzun doygun çözeltilisinin iletkenliği] sisteme NaCl tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 5800 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) yükseldiği bulunmuştur.

Bu değerlendirmeler sonucu; Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O, üçlü sistemin araştırılmasında kullanılan fizikokimyasal yöntemlerin, sıvı ve katı fazların bileşimlerinin analizinde uygulanan analitik yöntemlerin ve diğer deneysel çalışmaların doğru ve mümkün olduğu kadarıyla hatasız bir şekilde gerçekleştirildiğinin ve elde edilen sonuçların yüksek derecede sağlam ve güvenilir olduklarının bariz bir göstergesi olarak kabul edilmesi düşünülebilir.

Ayrıca oda sıcaklığında Na⁺, Ba²⁺/Cl⁻, (H₂PO₂)⁻/H₂O dördümlü karşılıklı su tuz sisteminin bünyesinde yer alan; Na₂Cl₂-BaCl₂-H₂O, üçlü sistemin fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlüğü, yoğunluğu, iletkenliği ve faz dengelerinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçların ve onların esasında kurulan ve çizilen diyagramların, tuz sanayisinde uygulanabilecek NaCl, ve BaCl₂ tuzlarının doğal tuz karışımlarından ve sanayi atıklarında bulunan tuz karışımlarından ayrılması yöntemlerinin fizikokimyasal esaslarının işlenip hazırlanmasında uygulanabileceği ve kullanılması beklenebilir.

Kaynaklar

- Aliiev, V.A., Velieva, S.M., (1985). Sodium Chloride Manganese-Hypophosphate-Water System at 20-Degrees-c. Zr. Neorg. Khim., 30, N^o3, pp. 798-800.
- Alişoğlu, V., (2002). Physicochemical Analysis of the System Na⁺, Mn⁺²/Cl⁻, (H₂PO₂)⁻/H₂O. C. R. Chimie 5. pp. 547-549.
- Alişoğlu, V., (1998). Solubility and Phase in Equilibrium in the K₂Br₂, MnBr₂, Mn(H₂PO₂)₂
- Alişoğlu, V., Necefoğlu, H., (1997). Solubility in the Na₂(NO₃)₂/Na₂(H₂PO₂)₂/Mn(H₂PO₂)₂/H₂O System. C. R. Acad. Sci. Paris, t.324, Serie IB, pp. 139-142.
- Aliyev, V.A., Dolinina, R.M., Gadjiev, S., (1990). The Solubility in NaH₂PO₂-Mn(H₂PO₂)₂-H₂O, NH₄H₂PO₂-Mn(H₂PO₂)₂-H₂O and Ca(H₂PO₂)₂-Mn(H₂PO₂)₂-H₂O Systems. C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. II 310, pp. 1191-1194.
- Aliyev, V.A., Dolinina, R.M., Lepechkov I.N., (1989). Potassium Nitrate-Manganese Hypophosphite-Water System at 20-Degrees-c. Zr. Neorg. Khim., 34, N^o5, pp. 1324-1326.
- Aliyev, V.A., Dolinina, R.M., Lepechkov, I.N., (1991). Solubility and Physical-Chemical Properties of Saturated Solutions in NaBr-Mn(H₂PO₂)₂-H₂O System at 25-Degrees-c. Zr. Neorg. Khim., 36, N^o8, pp. 2112-2114.
- Kurnakov, N.S., (1940). *Fizikokimyasal Analize Giriş*. İzd. AN SSCB, M., pp. 3-7.
- Van Vezer, D., (1962). Fosfor ve Onun Bileşikleri. *İzd. İnost. Lit., M.*, pp. 282-285.
- Zulfugarlı, C.I., Aliyev, V.A., (1983). System of Manganese Hypophosphite, Manganese Chloride- Water at 25-Degrees-c and Manganese Hypophosphate, Sodium Hypophosphate Water at 40-Degrees-c. Zr. Neorg. Khim., 30, N^o11, pp. 2981-2982.