

T. S., Müller, P. Rogin, M. Mennig, H. Schmidt,  
INM - Leibnitz-Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

## Zur Entwicklung von superparamagnetischen Kompositpartikeln zur Entfernung von Schwermetallionen aus Industrieabwässern

### Zusammenfassung

Es wurden neue Kompositpartikel zur Abtrennung von Schwermetallionen aus wässrigen Abwasserströmen entwickelt. Die Kompositpartikel bestehen aus superparamagnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln in einer Borosilikatglasmatrix. Die Oberfläche der Kompositpartikel ist mit Organosilanen modifiziert. Eine Siloxanfunktion erlaubt die chemische Anbindung an die Partikel, eine Komplexbildnerfunktionalität erlaubt die reversible Bindung von Metallionen.

Die Kombination der großen freien Oberfläche der superparamagnetischen Kompositpartikel (SPMK) mit einer schnellen Bindungskinetik ermöglicht Abtrennungen insbesondere bei geringen Schwermetallkonzentrationen, die mit herkömmlichen Trennverfahren nur unzureichend durchführbar sind. Ein möglicher Einsatz der neuen Technik lohnt sich daher vor allem dann, wenn das abzutrennende Schwermetall hochgiftig ist (z.B. Cd) und deshalb besonders niedrige Grenzwerte zu erfüllen sind.

### 1. Einleitung und Stand der Technik

Stand der Technik bei der Aufarbeitung schwermetallbelasteter Industrieabwässer ist die Chemisch-Physikalische Behandlung. Diese Kombination von Oxidations- oder Reduktionsprozessen mit nachfolgender Fällung, die nach ihrem englischsprachigen Namen Chemical-Physical-Treatment oft als CPT abgekürzt wird, hat allerdings einige entscheidende Nachteile. Sie hat eine geringe Selektivität, produziert große Mengen von Schlämmen und ist nur schwer im Sinne eines Recyclings in den Produktionsprozess integrierbar. Außerdem versagt sie oft bei geringen Schwermetallkonzentrationen.

Zur Abtrennung von Spurenkonzentrationen von Schwermetallionen aus Abwässern werden im Stand der Technik Absorberbetten verwendet. Diese müssen allerdings, um einen guten Wirkungsgrad zu erreichen, voluminös sein und stellen einen erheblichen Strömungswiderstand dar.

Die Zielsetzung der vorgestellten Arbeit bestand nun darin, insbesondere für den genannten Fall von Schwermetallabwässern geringer Konzentration ein suspendierbares Adsorbens bereitzustellen, das nach der Adsorption der Verunreinigungen mit diesen vom Abwasserstrom abgetrennt und wieder aufgearbeitet werden kann. Eine magnetische Abtrennung des Adsorbens sollte gegenüber konventionellen Methoden wie Filtration oder Zentrifugation einen höheren Durchsatz erlauben.

Diese Aufgabe konnte durch die Entwicklung mikrometergroßer, oberflächenmodifizierter superparamagnetischer Kompositpartikel gelöst werden. Die Größe der Partikel um 1  $\mu\text{m}$  gewährleistet einerseits eine schnelle Abtrennung beim Anlegen eines Magnetfeldes, andererseits jedoch auch eine gute Suspendierbarkeit und eine hohe aktive Oberfläche. Diese Oberfläche ist dabei mit spezifischen Liganden modifiziert,

die unter neutralen bis basischen Bedingungen mit den Zielionen stabile Komplexe bilden, unter sauren Bedingungen dagegen die Ionen leicht wieder freigegeben und so eine Wiederaufarbeitung ermöglichen.

Das Innere der Kompositpartikel besteht aus Eisenoxid-Nanopartikeln in einer magnetisch inerten Borosilikatmatrix, die die Nanopartikel nicht nur magnetisch voneinander isoliert, sondern auch vor chemischem Angriff schützt und außerdem eine gute Basis für die kovalente Anbindung der Liganden darstellt. Die Nanopartikel, die wesentlich kleiner sind als eine typische magnetische Domäne in makroskopischem Material, zeigen Superparamagnetismus, d.h. eine hohe Magnetisierbarkeit durch ein externes magnetisches Feld bei völliger Abwesenheit einer remanenten Magnetisierung ohne ein externes Feld [1]. Durch den Einbau vieler solcher Nanopartikel in ein Kompositpartikel werden diese Eigenschaften auf das Mikroteilchen übertragen: Das Anlegen eines Magnetfeldes führt zu einer starken Magnetisierung und raschen Abtrennung, während die Teilchen ohne ein Magnetfeld unmagnetisch sind und deshalb nicht aggregieren und lange suspendiert bleiben können.

Superparamagnetische Kompositpartikel sind in der Literatur beschrieben. Unter anderem existiert ein Patent auf Ionenaustauscher-Polymerharz-Partikel mit eingebauten Magnetitpartikeln [2]. Die verwendeten Ionenaustauscher sind allerdings unspezifisch und das organische Material, welches zur Kompositierung verwendet wurde lässt Fragen zur chemischen Beständigkeit offen. Ferner sind Magnetbeads mit monoklonalen Antikörpern für Hg, Pb, Cd etc. bekannt [3]. Das verwendete biologische Material ist allerdings sehr teuer und gegenüber Änderungen der Temperatur und des pH-Wertes empfindlich. Auf magnetischen Partikeln adsorbierte Organophosphorverbindungen wurden ebenfalls beschrieben [4]. Da die Partikelbeschichtung nur adsorbiert ist, stellen sich Fragen zu Wiederverwendbarkeit.

Im vorliegenden Beitrag sollen erste Untersuchungen zum Einsatz der neuentwickelten Partikel zur Abtrennung einiger Schwermetallionen unter kontrollierten Bedingungen vorgestellt werden. Die oben skizzierte Lösung, die im folgenden näher ausgeführt wird, stellt gegenüber den bisherigen Partikelsystemen einen bedeutenden Fortschritt dar. Die neuentwickelte Technik steht keineswegs in Konkurrenz zu der CPT, sondern ergänzt diese nach unten, da besonders gute Ergebnisse bei der Abtrennung von Schwermetallen im Bereich der Einleit-Grenzwerte für Abwässer erzielt wurden.

## 2. Experimentelles

### 2.1. Synthese der superparamagnetischen Eisenoxidpartikel

Über den nasschemischen Weg der wachstumskontrollierten Fällung aus wässrigen Lösungen wurden agglomeratfreie Suspensionen von Maghemit hergestellt [5]. Aus 3,8 l einer Lösung von 32,8 g Eisen-(II)-chlorid Tetrahydrat und 88,93 g Eisen-(III)-chlorid Nonahydrat wurde durch Zugabe von 250 ml 11 molarer Ammoniaklösung unter intensivem Rühren Magnetit gefällt. Nach Aktivierung des gewaschenen Niederschlages durch 400 ml 2 molare Salpetersäure wurde bei 90 °C mit 600 ml einer Lösung von 82,4 g Eisen-(III)-nitrat Hexahydrat das Magnetit in das superparamagnetische Eisenoxid Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) oxidiert. Durch Waschen und eine Dialyse wurden die Nebenprodukte entfernt, es entstand eine stabile wässrige Suspension des Maghemit. Diese kann direkt bei der Synthese der Kompositpartikel weiterverwendet werden.



## 2.2. Synthese der Kompositpartikel

250 ml Tetraethoxysilan wurde unter intensivem Rühren mit 40,7 ml einer 0,15 N Salpetersäure versetzt. Nachdem das Gemisch einphasig wurde, wurden 95,2 ml Triethylborat zugesetzt und weitere 2 Stunden gerührt, wonach 40,7 ml Wasser zugesetzt wurden. In das erhaltene Sol wurden 40 g durch Flockung aus der Suspension erhaltene Maghemitpartikelpaste (Feststoffgehalt der Paste 50 %) eingerührt und durch Ultraschallbehandlung (15 min bei Raumtemperatur) dispergiert.

Die Herstellung der Partikel erfolgte durch Sprühtrocknung in einem Laborsprühtrockner der Fa. Büchi. Beim Einsprühen des Sols in Form feiner Tröpfchen in einen 200 °C heißen Luftstrom verdampfen die Lösungsmittel nahezu sofort. Jedes Tröpfchen wird in ein Kompositgelpartikel, welche tausende isolierte Eisenoxid-Nanopartikel enthält, überführt. Zur Erzielung einer hohen chemischen Stabilität wurden die erhaltenen Pulver anschließend bei 400 °C für 12 Stunden verdichtet.

## 2.3. Oberflächenmodifizierung der SPMKs

20 g der verdichteten SPMKs wurden unter mechanischem Rühren in 250 ml Wasser vergelegt, mit 5 g Eisessig versetzt und die Suspension zum Sieden gebracht. Unter Rückfluss wurden der Oberflächenmodifikator (beispielsweise 10 g Aminoethylaminopropyl-triethoxysilan) langsam über etwa 1 h zugetropft. Die Suspension wurde weitere 4 h am Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen wurde die Suspension mit 250 ml Diethylenglykol versetzt. Am Rotationsverdampfer wurden anschliessend Wasser, Ethanol und Essigsäure entfernt. Die modifizierten Partikel wurden magnetisch aus der Glykolphase abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgte über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C. Es wurden rotbraune, resuspendierbare Pulver erhalten.

Analoge Umsetzungen erfolgten mit anderen Modifizierungsmitteln. Exemplarisch dafür sei N-(Trimethoxysilylpropyl)-ethylendiamintriessigsäure (EDTriA-TMS) genannt. Neben diesen kommerziell erhältlichen Komplexbildnern wurden auch neue Modifikatoren entwickelt, indem bekannte Komplexbildner (siehe Abschnitt 3.2, Tabelle 1) an passende Alkoxysilane gekoppelt wurden, um eine Anbindung an die Partikeloberfläche zu erlauben.

## 2.4. Charakterisierung

Die Partikelgrößen der SPMKs wurden über Laserrückstreuexperimente (Microtrac UPA 150 Ultra-Particle-Analyser der Firma Leeds + Northrup) bestimmt. Die Messungen der magnetischen Eigenschaften erfolgte mittels eines Vibrationsmagnetometers VSM 730 der Firma Lake Shore.

Die chemische Stabilität sollte über einen möglichst großen pH-Bereich gegeben sein, da dieser Parameter zum Schalten der Komplexierung verwendet wird. Aus diesem Grunde wurden Auslaugversuche sowohl mit 1 N NaOH als auch mit 1 N HCl durchgeführt (1h Kontaktzeit, 40 °C). Auch 5 % Oxalsäure wurde für Auslaugversuche verwendet, da diese aufgrund ihrer komplexierenden Eigenschaften besonders aggressiv auf die eingebetteten Eisenoxid-Nanopartikel wirken könnte. Neben Gewichtsverlust und magnetischen Eigenschaften wurden in diesen chemischen Beständigkeitstests bei oberflächenmodifizierten Partikeln auch

die Auswirkungen auf die Komplexierungsfähigkeit untersucht.

Die Abtrenneffizienz wurde untersucht, indem Kleinansätze von 50 ml einer Lösung von etwa 50 mg/l der untersuchten Schwermetallspezies (durch Auflösen eines entsprechenden Salzes in destilliertem Wasser erhalten) mit ca. 50 mg modifizierter Partikel versetzt wurde. Nach fünfminütiger Kontaktzeit wurden die Partikel magnetisch abgetrennt und die Ionenkonzentration in der Ursprungslösung sowie in der gereinigten Lösung mittels eines ICP-AES-Gerätes der Firma Jobin-Yvon bestimmt. ICP-Messungen wurden auch zur Bestimmung der Wiederfindungsraten bei der Desorption und zur Untersuchung der Performance an realen Abwasserströmen durchgeführt.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Eigenschaften der SPMKs

Die hergestellten SPMKs wiesen einen mittleren Durchmesser von typischerweise  $1,5 \mu\text{m} \pm 30\%$  auf. In Abhängigkeit von den Sprühtrocknungsbedingungen konnte dieser Wert zwischen 1 und  $3 \mu\text{m}$  variiert werden. Entsprechend dem Gewichtsanteil des magnetischen Materials lagen die Sättigungsmagnetisierungen im Bereich von 17 - 25 EMU / g (reiner Maghemit: 80 EMU / g) bei einer Koerzivität unterhalb der Nachweisgrenze von wenigen Oe. Mit diesen Werten konnten die Partikel aus einem Probenvolumen von 50 ml innerhalb von Minuten magnetisch abgetrennt werden und ließen sich danach wieder problemlos und agglomeratfrei resuspendieren.

Die magnetischen Eigenschaften der Partikel ebenso wie die chemische Stabilität wurden als Funktion der thermischen Nachbehandlung der sprühtrockneten Partikel untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt.

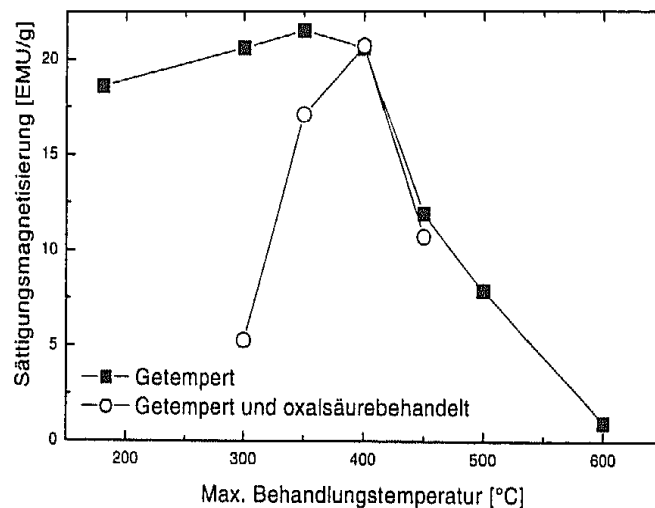


Abb. 1 : Variation der magnetischen Momente einer SPMK-Probe nach Temperaturbehandlung (Quadrate) sowie nach anschließenden Auslaugversuchen mit 5% Oxalsäure (1h, 40 °C) (Kreise)

Die Sättigungsmagnetisierung nahm zunächst mit steigender Behandlungstemperatur zu. Da dies mit einem Gewichtsverlust im Bereich von 10% einherging, wurden als Ursachen das Ausbrennen organischer Reste und fortschreitende Kondensation des Matrixmaterials angenommen. Temperaturen oberhalb von



400 °C führten dagegen zum Verlust der Magnetisierbarkeit. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich die bekannte Umwandlung des Maghemits in die thermodynamisch stabilere Hämatit-Phase [6], was auch durch den Wechsel von einer rostbraunen zu einer tiefroten Farbe belegt wurde.

Die Auslaugversuche ergaben eine deutliche Abhängigkeit auch der chemischen Stabilität von der thermischen Behandlung der Partikel nach der Sprühtrocknung. Unverdichtete Partikel wurden von Natronlauge in kurzer Zeit aufgelöst. Auch die Beständigkeit gegen Oxalsäure wurde erst durch Ausheizen erreicht, wie in Abb. 1 anhand der Sättigungsmagnetisierung nach einem Auslaugversuch illustriert. Sofern die Kompositpartikel nicht bei wenigstens 300 °C getempert wurden, wurde das Eisenoxid durch Oxalsäure vollständig aus den Partikeln herausgelöst. Mit zunehmender Temperatur verbesserte sich die Stabilität, bis bei 400 °C praktisch kein Angriff mehr zu erkennen war. Somit stellt eine Behandlungstemperatur von 400 °C das Optimum dar.

Abgesehen von der Stabilität gegen Oxalsäure erwiesen sich bei 400 °C verdichtete Partikel auch gegen starke Säuren und Basen als stabil. Die Komplexbildungsfähigkeit oberflächenmodifizierter Partikel blieb im pH-Bereich zwischen < 1 bis 12 erhalten, während stärkere Basen unabhängig von der komplexierenden Gruppe zum Verlust der Bindungsfähigkeit führten [7]. Als Grund wird ein Angriff auf die Si-O-Bindung zwischen dem Oberflächenmodifikator und der Partikeloberfläche angenommen. Um entsprechende Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde der pH-Wert bei den nachfolgend vorgestellten Abtrennversuchen auf maximal 11 begrenzt.

### 3.2. Ergebnisse der Abwasserreinigungsversuche

Die Eignung der Partikel zur Abwasserreinigung wurde für Ag, Cd, Cr<sup>III</sup>, Cu<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Hg, Ni, Pb<sup>II</sup> und Zn untersucht. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, wurden Laborversuche mit Metallsalzkonzentrationen um 50 ppm durchgeführt, wobei eine Partikelmenge von etwa 50 mg zur Behandlung von 50 ml Lösung verwendet wurde. In Fällen, wo eine fast vollständige Elimination der Ionen beobachtet wurde, wurden weitere Versuche mit einer auf 25 mg verringerten Partikelmenge durchgeführt, um so auf die Kapazität der Partikel zu schließen. Verschiedene Oberflächenmodifikatoren wurden gegen sämtliche untersuchten Metalle getestet. Die Ergebnisse für die jeweils besten Liganden sind in Tabelle 1 dargestellt (siehe nächste Seite).

Zu beachten ist, dass das gefundene Bindungsvermögen eine Untergrenze für die maximale Kapazität darstellt, da ein geringes Bindungsvermögen auch durch eine niedrige Komplexbildungskonstante zustande kommen kann. Die großen Variationen in der molaren Bindungsfähigkeit für unterschiedliche Metalle bei zum Teil identischen Oberflächenmodifikationen, in denen sich eine hohe Selektivität für einzelne Spezies ausdrückt, dürften großenteils darauf zurückzuführen sein. Messungen der Komplexbildungskonstanten wurden im Rahmen dieser Reihenversuche nicht durchgeführt und sollten wegen des hohen analytischen Aufwandes ausgesuchten Systemen in künftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Tabelle 1: Bindungsvermögen der Partikel für die untersuchten Metalle, angegeben als Menge des gebundenen Ions (in mg und in mmol) pro g Partikelmasse, bei Einsatz von 50 mg (bei Zn und Pb: 25 mg) Partikeln zur Abtrennung des Metalls aus 50 ml einer Lösung der Konzentration von 50 Gew.-ppm.

Ion	Ligand (Substanzklasse)	Kapazität (mg / g)	Kapazität (mmol / g)
Ag	Acetyliertes Amin	12,8	0,119
Cd	Amin	33,7	0,300
Cr	Acetyliertes Amin	46,1	0,887
Cu	Polysäure	36,1	0,568
Fe	Acetyliertes Amin	9,4	0,168
Hg	Amin	13,5	0,067
Ni	Acetyliertes Amin	7,0	0,119
Pb	Acetyliertes Amin	93,5	0,451
Zn	Acetyliertes Amin	60,5	0,925

Unter vergleichbaren Bedingungen (Metallsalzkonzentration um 50 mg/l, Behandlung mit etwa 1 g Partikeln pro Liter) wurden auch die Eliminierungsraten für die verschiedenen Metalle mit den jeweils besten Liganden bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 2 gezeigt:

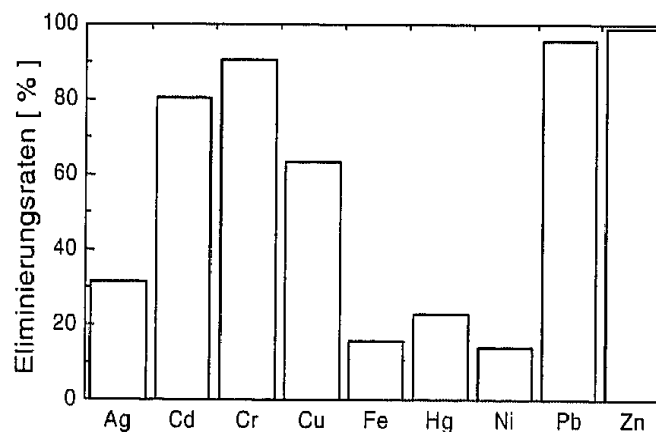


Abb. 2: Die jeweils besten Eliminierungsraten der interessierenden Schwermetallionen mit den in Tabelle 1 genannten Komplexbildnern

Entsprechend den unterschiedlichen Kapazitäten sind die gefundenen Eliminierungsraten sehr unterschiedlich, wobei aber auch in den Fällen geringer Kapazität (Fe, Ni, Hg und Ag, vgl. Tabelle 1) eine wesentlich höhere Eliminierungsrate durch Zugabe höherer Partikelmengen erreichbar gewesen wäre.

Nach der magnetischen Abtrennung der beladenen Partikel und der Dekomplexierung durch verdünnte Mineralsäuren (HCl oder HNO<sub>3</sub>, 0,1 molar) wurde der Metallgehalt in der Elutionslösung bestimmt. Abb. 3 zeigt die Wiederfindungsraten, zu verstehen als das Verhältnis der wiedergefundenen Metallkonzentration zur gebundenen Metallkonzentration.

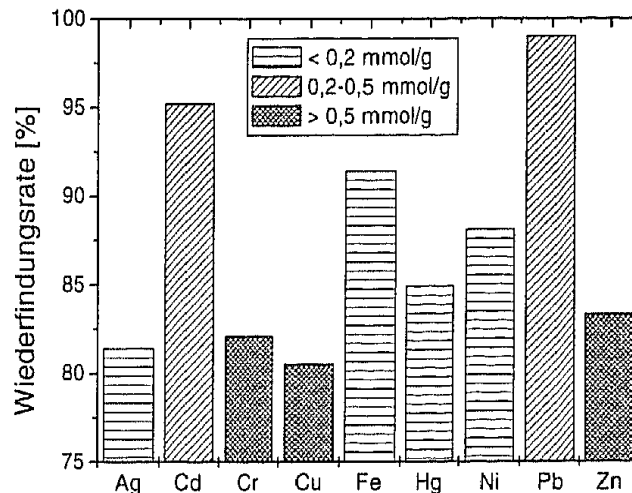
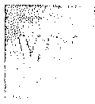


Abb. 3 : Die Wiederfindungsraten der abgetrennten Schwermetallionen. Das Säulenmuster ist entsprechend den unterschiedlichen Kapazitäten (vgl. Tabelle 1) gewählt.

In allen Fällen lag die Wiederfindungsrate über 80 %, zum Teil sogar bei fast 100 %. Allerdings gelang es meistens nicht, die Kompositpartikel vollständig wieder von den Ionen zu befreien. Wiederfindungsraten von etwas weniger als 100 % sind nicht erstaunlich, da auch unter den Bedingungen der Dekomplexierung das Gleichgewicht der Komplexbildungsreaktion nicht vollständig auf der Seite der ungebundenen Ionen liegt. Dies wird auch durch eine gewisse Korrelation zwischen den (molaren) Kapazitäten und den Wiederfindungsraten angedeutet: Während in Fällen niedriger Kapazität (Ni, Fe, in Grenzen auch Cd) relativ hohe Wiederfindungsraten beobachtet wurden, ging eine hohe Komplexbildungsfähigkeit (Zn, Cu, Cr) häufig mit einer geringen Wiederfindungsrate einher. Ausnahmen von dieser Regel (Ag, Hg, Pb) deuten allerdings an, dass die Erklärung allein durch die generelle Stärke der Komplexbildung nicht ausreicht. Für ein tieferes Verständnis wären weitere umfangreiche Untersuchungen notwendig.

Die Tatsache, dass die Partikel bei der Wiederaufarbeitung nicht vollständig wieder von den gebundenen Ionen befreit wurden, zeigte sich auch in einer gewissen Verringerung der Kapazität beim erneuten Einsatz der wiederaufgearbeiteten Partikel [7]. Entsprechende Versuche wurden im Hinblick auf eine Wiederverwendung der Partikel durchgeführt. Unter Berücksichtigung des anfänglichen Kapazitätsverlustes konnte dieses Recycling in Versuchsreihen 20 mal mit Ausbeuten der Partikel von bis zu 95 % wiederholt werden. Bei der Wiederaufarbeitung der Partikel können im Vergleich zur Beladung erheblich geringere Flüssigkeitsvolumina verwendet werden, was eine Anreicherung der Schwermetallionen erlaubt. Im Falle von Zn konnte z. B. eine Anreicherung um einen Faktor von über 25 beobachtet werden. Dies erleichtert, zusammen mit der Tatsache, dass die Metallspezies der Abwässer aufgetrennt werden, ein Recycling der Metalle z.B. durch Elektrolyse.

Ähnliche Untersuchungen wie oben vorgestellt wurden mit niedrigeren Metallkonzentrationen um 5 ppm durchgeführt. Auch in diesem Bereich, in dem andere Verfahren wie CPT nicht mehr effizient arbeiten, konnten noch hohe Eliminierungsraten erreicht werden [7], was den Prozess insbesondere für solch nied-



rige Konzentrationsbereiche qualifiziert. Ferner wurden auch reale Abwasserströme der galvanischen, Druck- und chemischen Industrie verwendet, die bei einem Betreiber einer CPT-Anlage anfielen. Der Prozess wurde diskontinuierlich mit Batchgrößen von bis zu 10 l durchgeführt, wobei jeweils 1 g modifizierter Partikel pro Liter Lösung eingesetzt wurde. Während hier noch ein gewisser Optimierungsbedarf, z. B. bezüglich der Stabilität der Partikel gegenüber starken Oxidationsmitteln oder bezüglich des Designs des Magnetabscheiders erkennbar wurde, konnten doch die meisten Ergebnisse aus den Laborversuchen im Kleinmaßstab bestätigt werden [7].

#### 4. Ausblick

Weitere Untersuchungen zu Komplexbildnern sollten die Möglichkeiten des vorgestellten Verfahrens erweitern. Zusätzliche Forschungsarbeiten zielen insbesondere auf die Optimierung der Herstellung der SPMKs, der Komplexbildner und der Bedingungen der Komplexierungs- und Dekomplexierungsreaktion im Hinblick auf höhere Kapazitäten und Selektivitäten der Partikel. Eine weitere Verbesserung der Wiederverwendbarkeit der Partikel ist entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Durch den Einsatz anderer Oberflächengruppen eröffnen sich Möglichkeiten zur Herstellung suspendierbarer Adsorbentmaterialien, welche für die Magnetabscheidung von Komponenten aus flüssigen Medien eingesetzt werden kann. Bisher noch nicht untersucht sind Abtrennungen von Anionen oder ungeladenen Teilchen. Denkbar sind aber auch zum Beispiel Systeme zur Abtrennung biologischer Moleküle über das Schlüssel-Schloss-Prinzip. Sogar für die Adsorption von Stoffen aus der Gasphase sind die Partikel prinzipiell verwendbar.

Die Entwicklung wurde unterstützt durch die Europäische Kommission. Es wurde im Rahmen eines BRITE-EURAM-Projektes mit Projektpartnern in Irland, dem Vereinigten Königreich und der Bundesrepublik Deutschland durchgeführt.

---

#### Literatur

- [1] Cullity, B. D., Introduction to magnetic materials, Addison Wesley, Reading Massachusetts, 1972, S 410 ff.
- [2] Kochen, R.L.; Patent US 5,595,666 (1993).
- [3] Wagner, F.W., Wylie, D.E., Schuster S.M.; Patent US 5,807,695 (1996).
- [4] Kaminski, M.D.; J. Mag. Mater. 194 (1999) 31.
- [5] Lesniak, C.; Schiestel, T.; Naß, R.; Schmidt, H.; Patent DE 19614136 (1996).
- [6] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin – New York 1985, S. 1137 f.
- [7] EU-Projekt PARAMAGSEP (BRPR-CT98-8003), Final Technical Report (unveröffentlicht)