Zur Polymorphie von $TbCl_3$

Polymorphism of $TbCl_3$

Harald Gunsilius[a], Horst Borrmann[a], Arndt Simon[a] und Werner Urland[b,*]

[a] Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80
[b] Hannover, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Callinstraße 9, D-3000 Hannover

Herrn Professor Hans Joachim Berthold zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **43b**, 1023–1028 (1988); eingegangen am 28. März 1988

Temperature Polymorphism, Trirutile Structure, Lanthanoid Trichlorides, MAPLE

3 different modifications of $TbCl_3$ were synthesized. $TbCl_3$ (UCl_3-type), probably in a metastable state, crystallizes in space group $P6_3/m$ with $a = 737.63(2)$ pm, $c = 405.71(2)$ pm and $Z = 2$. $TbCl_3$ ($PuBr_3$-type) crystallizes in space group Cmcm with $a = 384.71(6)$ pm, $b = 1177.37(7)$ pm, $c = 851.77(4)$ pm and $Z = 4$. h-$TbCl_3$, the high temperature phase being stable above 790 K, crystallizes in space group $P4_2/mnm$ with $a = 642.51(4)$ pm, $c = 1177.14(18)$ pm and $Z = 4$.

Einleitung

Bei den Trichloriden der Lanthanoide waren bisher 3 Strukturtypen bekannt: der UCl_3-Typ (CN = 9), der $PuBr_3$-Typ (CN = 8+1) und der $AlCl_3$-Typ (CN = 6) [1–11]. Die Strukturen treten in dieser Abfolge nacheinander in der Reihe der Lanthanoidtrichloride von Lanthan bis Lutetium auf. Die Abfolge läßt sich als Ausschnitt eines schrittweisen Übergangs von einer gemeinsam dichtesten Packung von Kationen und Anionen (CN = 12), die im UCl_3-Typ schon verzerrt vorliegt, zu einer dichtesten Anionenpackung mit Kationen in Oktaederlücken (CN = 6) auffassen, die im $AlCl_3$-Typ realisiert ist [12]. $TbCl_3$ liegt in der oben angesprochenen Reihe an der Nahtstelle zwischen UCl_3- und $AlCl_3$-Typ und erschien uns deshalb für strukturelle Untersuchungen besonders interessant.

Methoden

$TbCl_3$ wurde über die Umsetzung von handelsüblichem Terbiumoxid mit Aluminiumtrichlorid und anschließendem chemischem Transport dargestellt [13]. Bei der Abscheidungstemperatur 580 K schlug es sich in mehreren Versuchen meistens im UCl_3-Typ, bei 670 K immer im $PuBr_3$-Typ kristallin nieder.

Zur strukturellen Untersuchung der Pulverproben wurde das modifizierte Guinierverfahren [14] mit $CuK_{\alpha 1}$-Strahlung benutzt. Hochtemperaturuntersuchungen wurden mit einem Gerät nach [15] durchgeführt. Für die Raumtemperaturaufnahmen wurde als interner Standard Si [16] verwendet. Die Hochtemperaturaufnahme wurde mit nachträglich auf dem Film abgebildetem Standard Si korrigiert. Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem Koinzidenzmaßstab vermessen. Die Messung der Reflexintensitäten in der Hochtemperaturaufnahme des $TbCl_3$ wurde mit dem Schnellphotometer G2 der Firma Jenoptik GmbH Jena durchgeführt. Dabei ergab sich die Intensität als Differenz der Schwärzung im Reflexmaximum und des Mittels aus linkem und rechtem Untergrund.

Die zu untersuchenden Einkristalle wurden in Glaskapillaren unter Ar eingeschmolzen. Zur Fixierung diente Siliconfett. Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurden die Kristalle auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer ($P2_1$, Fa. Syntex) vermessen.

Zur Auswertung der Röntgendiagramme wurden die Rechenprogramme Param [17], Lazy Pulverix, modifizierte Version mit Plotprogramm für Strichdiagramme [18, 19], und Index [20] benutzt. Strukturaufklärung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL [21]. Struplo [22] diente für die graphische Darstellung der h-$TbCl_3$-Struktur.

Die Temperaturpolymorphie von $TbCl_3$

$TbCl_3$ soll bei etwa 530 °C eine strukturelle Phasenumwandlung zeigen [9, 10]; die Angaben über die beteiligten Phasen sind allerdings widersprüchlich. So werden die Befunde in [9] als Umwandlung vom $PuBr_3$-Typ bei niederer Temperatur zum UCl_3-Typ bei höherer Temperatur interpretiert, während nach [10] $TbCl_3$ oberhalb 530 °C im $AlCl_3$-Typ vor-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Urland.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/88/0800–1023/$ 01.00/0

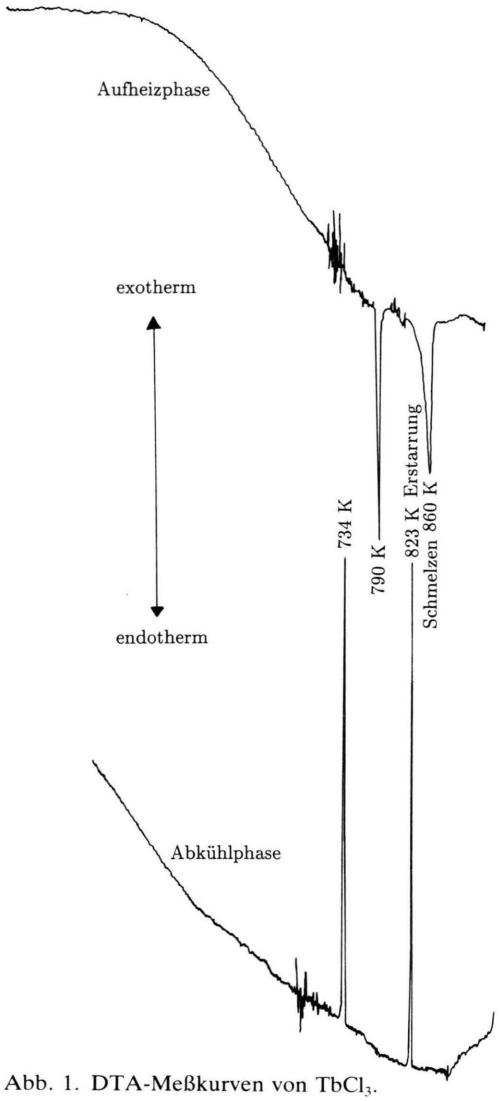


Abb. 1. DTA-Meßkurven von $TbCl_3$.

liegt. Dabei wird auf 2 Quellen verwiesen [4, 11], die jedoch über $TbCl_3$ im $AlCl_3$-Typ nichts angeben.

Um die Temperaturpolymorphie des $TbCl_3$ zu klären, führten wir zunächst eine DTA-Untersuchung durch. Wir gingen von $TbCl_3$ (UCl_3-Typ) aus und untersuchten den Temperaturbereich von 300–900 K. Dabei wurde eine Phasenumwandlung bei 790 K (Abkühlung 734 K) gefunden (Abb. 1).

Eine weitere Phasenumwandlung trat in der DTA weder beim Aufheizen noch beim Abkühlen in Erscheinung. Im Gegensatz hierzu zeigte eine Guinieraufnahme (Abb. 2) mit kontinuierlich variierter Temperatur, ausgehend von $TbCl_3$ (UCl_3-Typ), 2 Phasenumwandlungen (Temperatur mit 10,25 °C/h von 520 K auf 930 K steigend, 5 h auf 930 K konstant und wieder mit 10,25 °C/h auf 520 K fallend).

Ab *ca.* 640 K begann in der Aufheizphase das $TbCl_3$ (UCl_3-Typ) sich in $TbCl_3$ ($PuBr_3$-Typ) umzuwandeln. Bei *ca.* 680 K waren die Linien des $TbCl_3$ (UCl_3-Typ) völlig verschwunden. Ab *ca.* 800 K entstand ein neues Linienmuster einer Hochtemperaturphase (h-$TbCl_3$), das keinem bekannten Strukturtyp zugeordnet werden konnte. Oberhalb *ca.* 900 K verschwanden alle Linien, da das $TbCl_3$ schmolz. Beim Abkühlen erschien zunächst das Linienmuster von h-$TbCl_3$ ab *ca.* 830 K wieder. Beim weiteren Abkühlen verschwanden die entsprechenden Linien, und die des $TbCl_3$ ($PuBr_3$-Typ) waren ab *ca.* 810 K wieder zu sehen. Die Umwandlung zum $TbCl_3$ (UCl_3-Typ) wurde beim Abkühlen nicht beobachtet. Offenbar erfolgt die Umwandlung vom UCl_3-Typ in den $PuBr_3$-Typ so langsam, daß sie in der DTA-Untersuchung nicht in Erscheinung tritt.

Zur Umwandlung des $TbCl_3$ (UCl_3-Typ) in das $TbCl_3$ ($PuBr_3$-Typ) und umgekehrt wurden verschie-

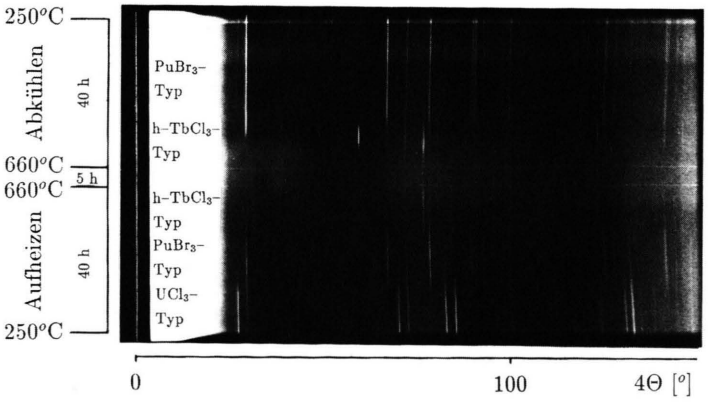


Abb. 2. Guinieraufnahme von $TbCl_3$ bei kontinuierlich variierter Temperatur.

dene Versuche gemacht. $TbCl_3$ (UCl_3-Typ) wurde ohne und in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Transportmittel isotherm bei 670 K getempert. Es wurde bei allen Versuchen eine Umwandlung in den $PuBr_3$-Typ beobachtet. Zur Umwandlung des $TbCl_3$ ($PuBr_3$-Typ) in $TbCl_3$ (UCl_3-Typ) wurde unter Vorlage von Keimkristallen beider Modifikationen in Gegenwart von Aluminiumchlorid in mehreren Versuchen bei 580 K, 540 K und 510 K isotherm zwischen 2 und 5 Tagen getempert. Bei allen Versuchen konnte eine zumindest partielle Umwandlung von $TbCl_3$ (UCl_3-Typ) in $TbCl_3$ ($PuBr_3$-Typ) festgestellt werden, nie dagegen umgekehrt. Die Befunde sprechen dafür, daß $TbCl_3$ (UCl_3-Typ) im untersuchten Temperaturbereich oberhalb 510 K durch chemischen Transport mit Aluminiumchlorid nur metastabil gebildet wird.

Nach den vorliegenden Untersuchungen existieren 3 Modifikationen des $TbCl_3$: UCl_3-Typ, $PuBr_3$-Typ und das strukturell zunächst unbekannte h-$TbCl_3$. $PuBr_3$-Typ und h-$TbCl_3$ konnten reversibel ineinander umgewandelt werden. h-$TbCl_3$ ist oberhalb 790 K stabil, der $PuBr_3$-Typ darunter. Der UCl_3-Typ konnte zwar in den $PuBr_3$-Typ umgewandelt werden, aber nicht umgekehrt. Beim chemischen Transport fällt bei Abscheidungstemperaturen von 580 K meistens der UCl_3-Typ metastabil an, während bei 670 K immer der $PuBr_3$-Typ entsteht.

Unter Berücksichtigung der Stabilitätsabfolge der Modifikationen von $TbCl_3$ über den Bereich von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt erscheint die Existenz eines stabilen $GdCl_3$ ($PuBr_3$-Typ) unter 370 K [7] fraglich. Die Umwandlung von $GdCl_3$ ($PuBr_3$-Typ) zu $GdCl_3$ (UCl_3-Typ) bei 370 K ist als exotherm beschrieben [7] und es ist daher wahrscheinlich, daß die Autoren $GdCl_3$ unterhalb 370 K metastabil im $PuBr_3$-Typ erhalten haben (siehe auch [23]).

Strukturuntersuchungen*

$TbCl_3$ (UCl_3-Typ)

Das bei einer Abscheidungstemperatur von 580 K gebildete $TbCl_3$ kristallisierte im UCl_3-Typ hauptsächlich in Form hexagonaler Säulen. Die Guinieraufnahme ergab die Gitterkonstanten a = 737,63(2) pm und c = 405,71(2) pm. Ein gut ausgebildeter Kristall wurde auf dem Diffraktometer untersucht. Kristalldaten und die Ergebnisse der Strukturuntersuchung sind in Tab. I und II dargestellt.

$TbCl_3$ ($PuBr_3$-Typ)

Das bei einer Abscheidungstemperatur von 670 K gebildete $TbCl_3$ kristallisierte im $PuBr_3$-Typ in Form abgeplatteter Nadeln. Diese waren mechanisch recht empfindlich, neigten bei Berührung zum Auffasern

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53034, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Strukturuntersuchung von $TbCl_3$ (UCl_3-Typ) und $TbCl_3$ ($PuBr_3$-Typ): Kristalldaten, Datensammlung, Strukturbestimmung.

	$TbCl_3$ (UCl_3-Typ)	$TbCl_3$ ($PuBr_3$-Typ)
Formel; Formelgewicht	$TbCl_3$; 265,28	
Raumgruppe (Nr.); Z	$P6_3/m$ (176); 2	Cmcm (63); 4
Dichte (röntg.) [g/cm^3]	4,61	4,57
Molvolumen [cm^3/mol]	57,57	58,09
$\mu(MoK_{\alpha 1})$ [cm^{-1}]	207,85	205,99
Wellenlänge [pm]	71,069	
Meßgerät	$P2_1$	
Meßbereich	$3° < 2\theta < 65°$	
Gemessene Reflexe	552	715
Symmetrieunabhängig	256	688
Absorptionskorrektur	ψ-scan	numerisch
Verfeinerung	Startparameter für $GdCl_3$ nach [6]	Startparameter nach [8]
	kleinste Fehlerquadrate	
Freie Parameter	10	16
R_{aniso}	0,035	0,045
R_w	0,039	0,036

Tab. II. Strukturparameter von $TbCl_3$ (UCl_3-Typ) und von $TbCl_3$ ($PuBr_3$-Typ).

	$TbCl_3$ (UCl_3-Typ)		$TbCl_3$ ($PuBr_3$-Typ)		
Atom	Tb	Cl	Tb	$Cl_{(1)}$	$Cl_{(2)}$
x	1/3	0,6987(2)	0	0	0
y	2/3	0,0901(2)	0,25677(2)	0,9145(1)	0,64757(7)
z	1/4	1/4	1/4	1/4	0,06629(8)
U_{iso} [pm^2]	106(4)	128(6)	126(1)	159(3)	145(2)
U_{11} [pm^2]	112(5)	130(6)	96(2)	157(4)	156(3)
U_{22} [pm^2]	112(5)	149(8)	178(2)	148(5)	160(3)
U_{33} [pm^2]	95(6)	124(8)	103(2)	173(4)	120(3)
U_{12} [pm^2]	56(2)	83(6)	0	0	0
U_{13} [pm^2]	0	0	0	0	0
U_{23} [pm^2]	0	0	0	0	−3(2)

und konnten nur schwierig ohne Beschädigung von der Glaswand der Ampulle gelöst werden. Eine Guinieraufnahme ergab die Gitterkonstanten a = 384,71(6) pm, b = 1177,37(7) pm, c = 851,77(4) pm. Eine gut ausgebildete Kristallnadel von rechteckigem Querschnitt wurde auf dem Diffraktometer untersucht. Kristalldaten und die Ergebnisse der Strukturuntersuchung sind in Tab. I und II dargestellt.

h-$TbCl_3$

Die Strukturaufklärung der Hochtemperaturphase erfolgte anhand einer bei 828 K angefertigten Guinieraufnahme (Abb. 3).

Diese Temperatur liegt im Stabilitätsbereich von h-$TbCl_3$. Das Linienmuster stimmt mit dem von h-$TbCl_3$ auf der kontinuierlichen Aufnahme überein. Es wurden 48 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel θ = 42,5° gefunden, von denen 33 so stark und scharf waren, daß sie zur Indizierung [20] herangezogen werden konnten. Das Ergebnis der Indizierung war eine tetragonale Zelle, mit der unter Annahme der Laue-Symmetrie 4/mmm 35 der 48 gefundenen Reflexe einfach indiziert werden konnten; für die restlichen 13 gab es Koinzidenzen im Rahmen der Ablesegenauigkeit. Es gibt keine Hinweise (z.B. aufgrund unterschiedlicher Linienbreiten) auf eine Zelle mit niedrigerer Symmetrie. Eine Ausgleichsrechnung mit 24 genügend genau ausmeßbaren einfach indizierten Reflexen ergab die Gitterkonstanten a = 642,51(4) pm und c = 1177,14(18) pm. Das Volumen der Zelle beträgt 485,94(10)·10^6 pm^3. Der Vergleich mit dem Zellvolumen des $DyCl_3$ ($AlCl_3$-Typ) von 493,5·10^6 pm^3 (nach [2]) legt nahe, daß auch im h-$TbCl_3$ 4 Formeleinheiten pro Zelle vorliegen. Mit den gefundenen systematischen Auslöschungen ($0kl$ mit $k+l = 2n$ beobachtet) kommen die Raumgruppen $P4_2nm$ (Nr. 102), $P\bar{4}n2$ (Nr. 118), $P4_2/mnm$ (Nr. 136) in Frage, die sämtlich zur Laue-Klasse 4/mmm gehören. Für die 35 einfachen Reflexe wurden aus den Intensitäten I unter Berücksichtigung der Flächenhäufigkeitsfaktoren, eines nach [24] geschätzten Absorptionsfaktors (für zylindrische Proben) und der Lorentz-Polarisations-Korrektur Strukturfaktoren F_0 errechnet. Da die Beugungsintensitäten hauptsächlich von Tb bestimmt werden, wurde versucht, in den 3 Raumgruppen sukzessive alle 4-zähligen Positionen bei variierenden Anfangsparametern mit Tb zu besetzen. Nur mit der in den Raumgruppen 118 und 136 vorhandenen Position (0,0,z) (1/2,1/2,z+1/2) (1/2,1/2,$\bar{z}$+1/2) (0,0,$\bar{z}$) ließ sich ein bis R = 0,34 verfeinerbares Modell aufstellen. Analog wurde weiter versucht, 4- und 8-zählige Positionen beider verbliebenen Raumgruppen mit Cl zu besetzen. Nur bei der Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136) ergab sich ein sinnvolles Struk-

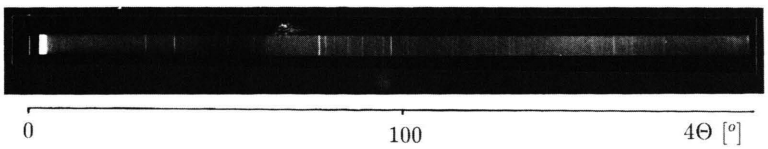


Abb. 3. Guinieraufnahme von $TbCl_3$ bei 828 K.

turmodell, das sich isotrop bis $R = 0{,}11$ verfeinern ließ (9 freie Parameter). Die Ergebnisse der Strukturuntersuchung sind in Tab. III dargestellt.

Aufgrund der wenigen, zudem ungenau bestimmbaren F_o-Werte sind die Cl-Lageparameter mit großen Fehlern behaftet. Die Atomabstände und Winkel am Tb (Tab. IV und V) haben daher große Standardabweichungen.

Tab. III. Strukturparameter von h-$TbCl_3$.

	h-$TbCl_3$		
Atom	Tb	$Cl_{(1)}$	$Cl_{(2)}$
x	0	0,299(7)	0,303(14)
y	0	0,299(7)	0,303(14)
z	0,3293(16)	0,341(6)	0
U_{iso} [pm^2]	454(89)	822(266)	1284(539)

Tab. IV. Atomabstände in h-$TbCl_3$.

Abstände [pm]					
Tb–$Cl_{(1)}$	271,2(65) (2×)	$Cl_{(1)}$–Tb	271,2(65)	$Cl_{(2)}$–Tb	268,9(59) (2×)
–$Cl_{(1)}$	271,9(43) (2×)	–Tb	271,9(43)		
–$Cl_{(2)}$	268,9(59) (2×)			–$Cl_{(2)}$	357(17)
		–$Cl_{(1)}$	365,6(85)	–$Cl_{(1)}$	375,1(92) (4×)
		–$Cl_{(1)}$	375(15)	–$Cl_{(1)}$	380,1(92) (4×)
		–$Cl_{(1)}$	391,1(84)		
		–$Cl_{(2)}$	375,1(92) (2×)		
		–$Cl_{(2)}$	380,1(92) (2×)		

Tab. V. Winkel am Tb in h-$TbCl_3$.

Atome	Winkel [°]
$Cl_{(1)}$–Tb–$Cl_{(1)}$	84,8(26)
$Cl_{(1)}$–Tb–$Cl_{(1)}$	92,1(13) (4×)
$Cl_{(1)}$–Tb–$Cl_{(1)}$	174,2(33)
$Cl_{(1)}$–Tb–$Cl_{(2)}$	87,8(23) (4×)
$Cl_{(1)}$–Tb–$Cl_{(2)}$	96,0(19) (2×)
$Cl_{(1)}$–Tb–$Cl_{(2)}$	179,2(20) (2×)
$Cl_{(2)}$–Tb–$Cl_{(2)}$	83,2(28)

Die Struktur des h-$TbCl_3$ läßt sich auf eine verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung der Anionen (hexagonale Schichten parallel (100)) zurückführen. Die Tb-Ionen besetzen darin die Zentren jeweils benachbarter über Kanten verknüpfter Anionenoktaeder. Diese Doppeloktaeder sind untereinander über Ecken verknüpft. Die Struktur ist mit der Rutil-Struktur verwandt. Sie geht aus dieser durch Entfernung jedes dritten Metallatoms aus den Strängen kantenverknüpfter Oktaeder hervor, und zwar so, daß eine Lücke in einem Strang von je 2 besetzten Oktaedern der 4 benachbarten Stränge umgeben ist. So entspricht der Aufbau der Trirutilstruktur von Verbindungen der Zusammensetzung AB_2X_6 (z. B. Tapiolit $FeTa_2O_6$), in der die Position der A-Atome unbesetzt bleibt. In Abb. 4 ist die Anordnung der Koordinationsoktaeder in der Struktur von h-$TbCl_3$ gezeichnet.

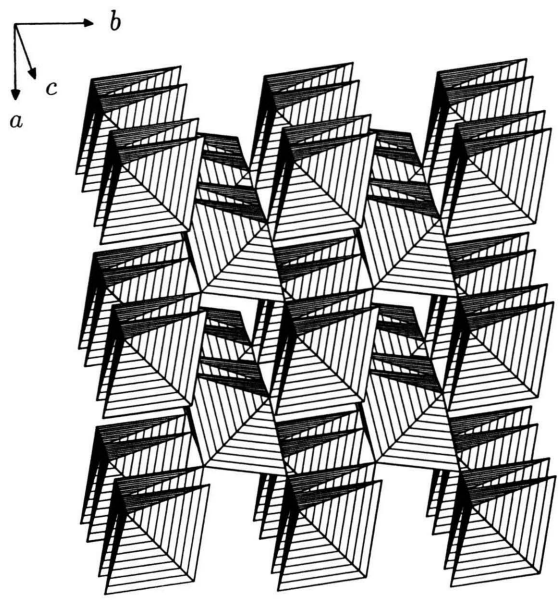


Abb. 4. Strukturprojektion von h-$TbCl_3$; dargestellt sind die Koordinationsoktaeder um Tb.

MAPLE-Rechnungen für die verschiedenen $TbCl_3$-Modifikationen

Die Gitterenergien der verfeinerten Strukturen der 3 $TbCl_3$-Modifikationen wurden anhand der MAPLE-Werte (MAdelung Part of Lattice Energy) [25, 26] verglichen [27]. Beim h-$TbCl_3$ wurde außer

Tab. VI. MAPLE-Werte für die verschiedenen Modifikationen von $TbCl_3$ nach [27].

Strukturtyp	Parameter	MAPLE kcal · mol^{-1}
UCl_3-Typ	diese Arbeit	1079,6
$PuBr_3$-Typ	diese Arbeit	1064,0
$PuBr_3$-Typ	[8]	1058,2
h-$TbCl_3$	diese Arbeit	1058,5
h-$TbCl_3$	entsprechend Tapiolit [28] (Röntgendaten)	1084,1

mit den verfeinerten Parametern auch noch (bei gleichen Gitterkonstanten) mit den entsprechenden Parametern für einen Tapiolit der Zusammensetzung $FeNb_{0,2}Ta_{1,8}O_6$ [28] gerechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. VI dargestellt.

Für alle 3 Strukturen sind die berechneten MAPLE-Werte sehr ähnlich. Die Rechnungen bestätigen also die Plausibilität der Polymorphie.

Für wertvolle Diskussionen danken wir Herrn Dr. W. Hönle.

[1] J. D. H. Donnay und H. M. Ondik (Herausg.): Crystal Data Determinative Tables, Inorganic Compounds, 3rd Ed., JCPDS (1973).
[2] D. H. Templeton und G. F. Carter, J. Chem. Phys. **58,** 940 (1954).
[3] W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. **1,** 265 (1948).
[4] F. Weigel und V. Scherer, Radiochim. Acta **7,** 40 (1967).
[5] D. H. Templeton und C. H. Dauben, J. Am. Chem. Soc. **76,** 5237 (1954).
[6] B. Morosin, J. Chem. Phys. **49,** 3007 (1968).
[7] A. L. Harris und C. R. Veale, J. Inorg. Nucl. Chem. **27,** 1437 (1965).
[8] J. D. Forrester, A. Zalkin, D. H. Templeton und J. C. Wallmann, Inorg. Chem. **3,** 185 (1964).
[9] H. Mattausch, A. Simon, N. Holzer und R. Eger, Z. Anorg. Allg. Chem. **466,** 7 (1980).
[10] G. Garton und P. J. Walker, Mat. Res. Bull. **17,** 1227 (1982).
[11] H. Bommer und E. Hohmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **248,** 373 (1941).
[12] H. Gunsilius, Dissertation, Universität Stuttgart (1987).
[13] H. Gunsilius, W. Urland und R. Kremer, Z. Anorg. Allg. Chem. **550,** 35 (1987).
[14] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **3,** 11 (1970).
[15] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **4,** 138 (1971).
[16] P. Becker, P. Seyfried und H. Siegert, Z. Phys. **B48,** 17 (1982).
[17] J. M. Stewart, TR-446, PARAM-Rechenprogramm, University of Maryland, Maryland (1976).
[18] K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé, LAZY PULVERIX-Rechenprogramm, Universität Genf, Genf (1969).
[19] R. Nesper, Modifizierung des LAZY PULVERIX-Rechenprogramms, unveröffentlicht, Stuttgart (1982).
[20] Fa. STOE, Software STADI2/PL, INDEX-Rechenprogramm, Version 3.0, Darmstadt (1986).
[21] G. M. Sheldrick, SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Göttingen (1983).
[22] R. X. Fischer, J. Appl. Crystallogr. **18,** 258 (1985).
[23] J. M. Haschke, in K. A. Gschneidner und L. Eyring (Herausg.): Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 4, Amsterdam, New York, Oxford (1964).
[24] L. I. Mirkin, Handbook of X-Ray Analysis of Polycrystalline Materials, New York (1964).
[25] R. Hoppe, Angew. Chem. **78,** 52 (1966).
[26] R. Hoppe, Angew. Chem. **82,** 7 (1970).
[27] R. Hoppe und G. Meyer, persönliche Mitteilung (1988).
[28] O. von Heidenstam, Ark. Kemi **28,** 375 (1968).