

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 $\text{P}6_3/m$ 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 $Z = 4$. $h\text{-TbCl}_3$, the high temperature phase being stable above 790 K, crystallizes in space group $\text{P}4_2/mnm$ 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 Terbiumpulver mit Aluminiumtrichlorid und anschließendem chemischem Transport dargestellt [13]. Bei der Abscheidungs-temperatur 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 $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung benutzt. Hochtemperaturuntersuchungen wurden mit einem Gerät nach [15] durch-

geführt. 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.

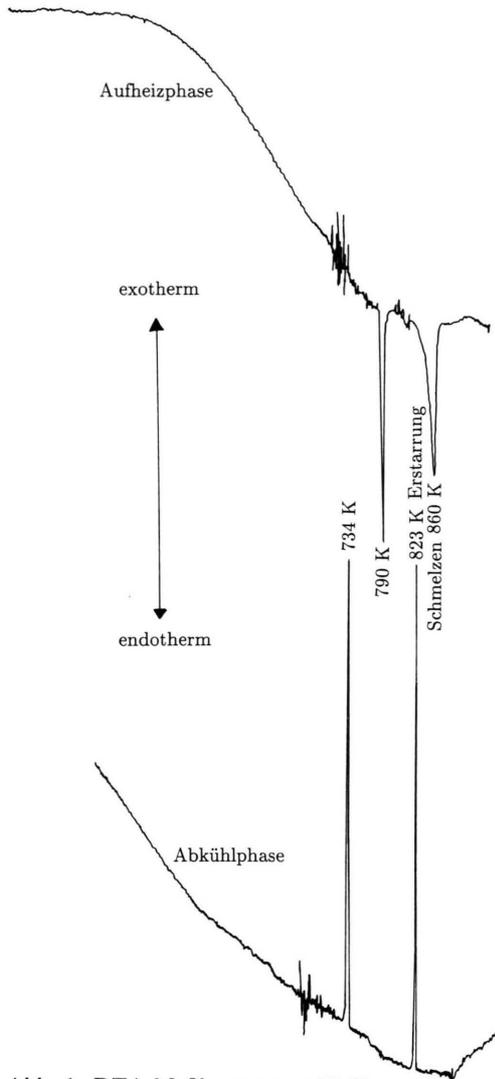
Die zu untersuchenden Einkristalle wurden in Glaskapillaren unter Ar eingeschmolzen. Zur Fixierung diente Siliconfett. Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurden die Kristalle auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer ($\text{P}2_1$, Fa. Syntex) vermessen.

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 $h\text{-TbCl}_3$ -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 niedrigerer Temperatur zum UCl_3 -Typ bei höherer Temperatur interpretiert, während nach [10] TbCl_3 oberhalb 530 °C im AlCl_3 -Typ vor-

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. W. Urland.

Abb. 1. DTA-Meßkurven von TbCl_3 .

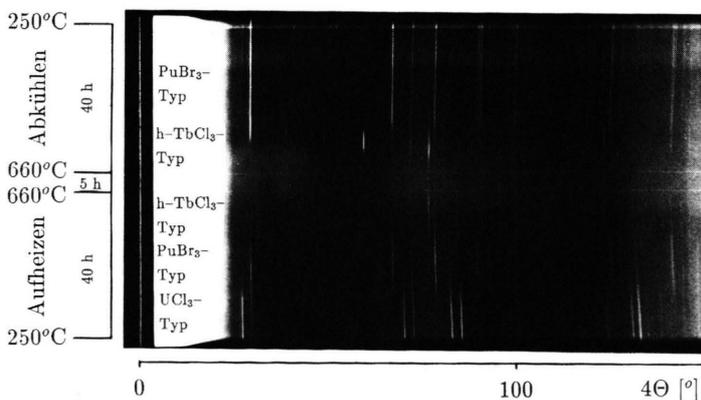
liegt. Dabei wird auf 2 Quellen verwiesen [4, 11], die jedoch über TbCl_3 im AlCl_3 -Typ nichts angeben.

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 variiertem 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 variiertem Temperatur.

dene Versuche gemacht. TbCl₃ (UCl₃-Typ) wurde ohne und in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Transportmittel isotherm bei 670 K getempert. Es wurde bei allen Versuchen eine Umwandlung in den PuBr₃-Typ beobachtet. Zur Umwandlung des TbCl₃ (PuBr₃-Typ) in TbCl₃ (UCl₃-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 TbCl₃ (UCl₃-Typ) in TbCl₃ (PuBr₃-Typ) festgestellt werden, nie dagegen umgekehrt. Die Befunde sprechen dafür, daß TbCl₃ (UCl₃-Typ) im untersuchten Temperaturbereich oberhalb 510 K durch chemischen Transport mit Aluminiumchlorid nur metastabil gebildet wird.

Nach den vorliegenden Untersuchungen existieren 3 Modifikationen des TbCl₃: UCl₃-Typ, PuBr₃-Typ und das strukturell zunächst unbekanntes h-TbCl₃. PuBr₃-Typ und h-TbCl₃ konnten reversibel ineinander umgewandelt werden. h-TbCl₃ ist oberhalb 790 K stabil, der PuBr₃-Typ darunter. Der UCl₃-Typ konnte zwar in den PuBr₃-Typ umgewandelt werden, aber nicht umgekehrt. Beim chemischen Transport fällt bei Abscheidungstemperaturen von 580 K meistens der UCl₃-Typ metastabil an, während bei 670 K immer der PuBr₃-Typ entsteht.

Unter Berücksichtigung der Stabilitätsabfolge der Modifikationen von TbCl₃ über den Bereich von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt erscheint die Existenz eines stabilen GdCl₃ (PuBr₃-Typ) unter

370 K [7] fraglich. Die Umwandlung von GdCl₃ (PuBr₃-Typ) zu GdCl₃ (UCl₃-Typ) bei 370 K ist als exotherm beschrieben [7] und es ist daher wahrscheinlich, daß die Autoren GdCl₃ unterhalb 370 K metastabil im PuBr₃-Typ erhalten haben (siehe auch [23]).

Strukturuntersuchungen*

TbCl₃ (UCl₃-Typ)

Das bei einer Abscheidungstemperatur von 580 K gebildete TbCl₃ kristallisierte im UCl₃-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.

TbCl₃ (PuBr₃-Typ)

Das bei einer Abscheidungstemperatur von 670 K gebildete TbCl₃ kristallisierte im PuBr₃-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.

	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
$\mu(\text{MoK}_{\alpha 1})$ [cm ⁻¹]	207,85	205,99
Wellenlänge [pm]		71,069
Meßgerät		P2 ₁
Meßbereich		3° < 2 θ < 65°
Gemessene Reflexe	552	715
Symmetrieunabhängig	256	688
Absorptionskorrektur	ψ -scan	numerisch
Verfeinerung	Startparameter	Startparameter
	für GdCl ₃ nach [6]	nach [8]
		kleinste Fehlerquadrate
Freie Parameter	10	16
R_{anis}	0,035	0,045
R_w	0,039	0,036

Tab. I. Strukturuntersuchung von TbCl₃ (UCl₃-Typ) und TbCl₃ (PuBr₃-Typ): Kristalldaten, Datensammlung, Strukturbestimmung.

Atom	TbCl ₃ (UCl ₃ -Typ)		TbCl ₃ (PuBr ₃ -Typ)		
	Tb	Cl	Tb	Cl ₍₁₎	Cl ₍₂₎
<i>x</i>	1/3	0,6987(2)	0	0	0
<i>y</i>	2/3	0,0901(2)	0,25677(2)	0,9145(1)	0,64757(7)
<i>z</i>	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)

Tab. II. Strukturparameter von TbCl₃ (UCl₃-Typ) und von TbCl₃ (PuBr₃-Typ).

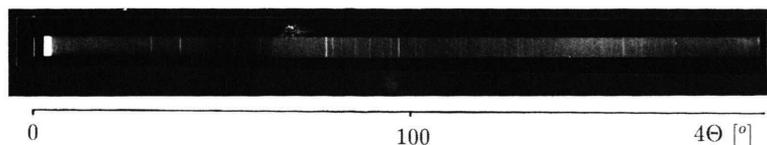
und konnten nur schwierig ohne Beschädigung von der Glaswand der Ampulle gelöst werden. Eine Guinieraufnahme ergab die Gitterkonstanten $a = 384,71(6)$ pm, $b = 1177,37(7)$ pm, $c = 851,77(4)$ pm. Eine gut ausgebildete Kristallnadel von rechteckigem Querschnitt wurde auf dem Diffraktometer untersucht.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

h-TbCl₃

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

Diese Temperatur liegt im Stabilitätsbereich von *h*-TbCl₃. Das Linienmuster stimmt mit dem von *h*-TbCl₃ auf der kontinuierlichen Aufnahme überein. Es wurden 48 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel $\theta = 42,5^\circ$ 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 Ausgleichs-

rechnung 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 $485,94(10) \cdot 10^6$ pm³. Der Vergleich mit dem Zellvolumen des DyCl₃ (AlCl₃-Typ) von $493,5 \cdot 10^6$ pm³ (nach [2]) legt nahe, daß auch im *h*-TbCl₃ 4 Formeleinheiten pro Zelle vorliegen. Mit den gefundenen systematischen Auslöschungen ($0kl$ mit $k+l = 2n$ beobachtet) kommen die Raumgruppen P4₂nm (Nr. 102), P4̄n2 (Nr. 118), P4₃/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 Strukturparameter 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 P4₂/mnm (Nr. 136) ergab sich ein sinnvolles Struk-

Abb. 3. Guinieraufnahme von TbCl₃ 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 bestimm-
baren 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₎
<i>x</i>	0	0,299(7)	0,303(14)
<i>y</i>	0	0,299(7)	0,303(14)
<i>z</i>	0,3293(16)	0,341(6)	0
U_{iso} [pm ²]	454(89)	822(266)	1284(539)

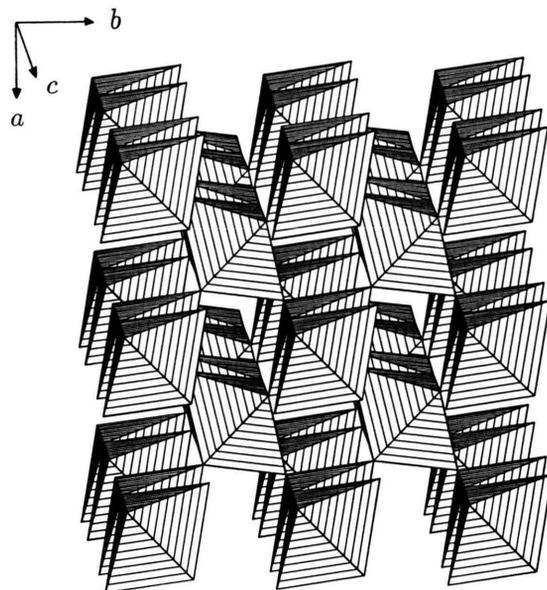
Abstände [pm]

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 ₍₁₎	365,6(85)	-Cl ₍₂₎	357(17)
		-Cl ₍₁₎	375(15)	-Cl ₍₁₎	375,1(92) (4×)
		-Cl ₍₁₎	391,1(84)	-Cl ₍₁₎	380,1(92) (4×)
		-Cl ₍₂₎	375,1(92) (2×)		
		-Cl ₍₂₎	380,1(92) (2×)		

Tab. IV. Atomabstände in h-TbCl_3 .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 Rutilstruktur 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 TbCl₃ 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}O₆ [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. Umland 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. Siebert, 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).