

## Phasengleichgewichte in Interlanthanidenoxid – Systemen

U. BERNDT, D. MAIER, AND C. KELLER

*Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum 75 Karlsruhe, Postfach 3640, Germany*

Received June 23, 1975

Investigations in the quasibinary systems  $\text{LaO}_{1.5}\text{--REO}_{1.5}$  (Ce–Lu, Y) and  $\text{YO}_{1.5}\text{--REO}_{1.5}$  (La–Lu) at  $1250^\circ\text{C} \leq T \leq 1550^\circ\text{C}$  have shown that besides a perovskite compound  $\text{ABO}_3$  (for  $A = \text{La} \rightarrow B = \text{Y, Ho–Lu}$ ) mixed oxide phases with hexagonal (*A*-type), monoclinic (*B*-type) and cubic (*C*-type) structures of varying phase widths exist. All four phases are only existent in the  $\text{LaO}_{1.5}\text{--HoO}_{1.5}$  ( $\text{YO}_{1.5}$ ) and  $\text{PrO}_{1.5}\text{--LuO}_{1.5}$  systems. The mutual solubility of the individual lanthanide oxides strongly depends on the difference of the ionic radii of the elements, in general, increasing with decreasing difference. Maximum phase widths of *B*-type mixed oxides at  $1550^\circ\text{C}$  occur at  $RE = \text{Tb}$  for the  $\text{LaO}_{1.5}\text{--REO}_{1.5}$  systems and at  $RE = \text{Nd}$  for the  $\text{YO}_{1.5}\text{--REO}_{1.5}$  systems.

At  $1400^\circ\text{C}$  up to 9 mole%  $\text{EuO}_{1.5}$  may be incorporated in the perovskite compound  $\text{PrLuO}_3$ . For the  $\text{LaYO}_3\text{--LaErO}_3$  series a maximum phase width with regard to the  $\text{La}:(\text{Y} + \text{Er})$  ratio is to be observed at the 1:1 composition.

Untersuchungen in den Systemen  $\text{LaO}_{1.5}\text{--REO}_{1.5}$  (Ce–Lu, Y) und  $\text{YO}_{1.5}\text{--REO}_{1.5}$  (La–Lu) zwischen  $1250^\circ\text{C}$  und  $1550^\circ\text{C}$  erbrachten neben der Existenz einer Perowskitverbindung  $\text{ABO}_3$  (für  $A = \text{La} \rightarrow B = \text{Y, Ho–Lu}$ ) ausgedehnte Phasenbereiche mit hexagonaler, monokliner und kubischer Struktur. Die jeweilige Phasenbreite ist dabei eine Funktion der Differenz der Ionenradien der beiden Lanthanidelemente. Maximale Phasenbreiten für die monokline Phase wurden für  $1550^\circ\text{C}$  im System  $\text{La--REO}_{1.5}$  bei  $RE = \text{Tb}$  und im System  $\text{YO}_{1.5}\text{--REO}_{1.5}$  bei  $RE = \text{Nd}$  beobachtet. Sämtliche vier Phasen konnten nur in den Systemen  $\text{LaO}_{1.5}\text{--HoO}_{1.5}$  ( $\text{YO}_{1.5}$ ) und  $\text{PrO}_{1.5}\text{--LuO}_{1.5}$  nachgewiesen werden.

Die Mischkristallreihe  $\text{LaYO}_3\text{--LaErO}_3$  besitzt hinsichtlich des  $\text{La}:(\text{Y} + \text{Er})$ -Verhältnisses bei der 1:1-Zusammensetzung eine maximale Phasenbreite; im Perowskit  $\text{PrLuO}_3$  lassen sich bei  $1400^\circ\text{C}$  maximal 9 Mol%  $\text{EuO}_{1.5}$  einbauen.

### 1. Einleitung

Während über die Stabilität und die Polymorphie der fünf Modifikationen der binären Oxide der Lanthaniden  $\text{REO}_{1.5}$  ( $RE = \text{La–Lu, Y}$ ) zahlreiche Arbeiten vorliegen, die zur Aufstellung eines Temperatur–Stabilitätsdiagramms führten (vergl. z.B. Zusammenfassung in (1)), sind vergleichsweise nur sehr wenige Untersuchungen bekannt, die sich mit Phasenbeziehungen in ternären und polynären Interlanthanidenoxid–Systemen der rein dreiwertigen Lanthaniden befassen. Dies trifft auch für die chemisch sehr nahe verwandten Lanthaniden(III)–Actiniden(III)–Oxid–Systeme zu (2).

In den Interlanthanidenoxid–Systemen ist

neben Bereichen ausgedehnter Mischkristallbildung zwischen den fünf verschiedenen Lanthanidensequioxidmodifikationen bisher nur die Existenz von Interlanthaniden–Perowskiten  $A^{III}B^{III}O_3$  bekannt. Während derartige Verbindungen mit  $A = \text{La}$  ( $B = \text{Ho–Lu}$ ) schon länger bekannt sind (vergl. z.B. Angaben in (3–5)), wurde die Darstellung des ersten Perowskits mit  $A = \text{Pr}$  ( $B = \text{Lu}$ ) erst im Jahre 1968 (3) und der ersten Verbindung mit  $A = \text{Ce}$  ( $B = \text{Tm–Lu}$ ) (4, 5) bzw.  $A = \text{Nd}$  ( $B = \text{Lu}$ ) (5) erst in jüngster Zeit beschrieben. Während Interactiniden–Perowskite  $A^{III}B^{III}O_3$ , Lanthaniden–Actiniden–Perowskite  $A^{III}B^{III}O_3$  und Interlanthaniden–Perowskite  $A^{II}B^{IV}O_3$  nicht bekannt sind und sich wahrscheinlich auch nicht synthetisieren

lassen (2), gelang mit  $\text{Eu}^{II}\text{U}^{IV}\text{O}_3$  (6, 7) und  $\text{Eu}^{II}\text{Np}^{IV}\text{O}_3$  (6) erstmals die Darstellung von Lanthaniden – Actiniden – Perowskiten  $A^{II}B^{IV}\text{O}_3$ , wobei besonders die Bildung von  $\text{EuUO}_3$  aus  $\text{EuO}_{1.5}$  und  $\text{UO}_2$  überrascht.

Nach einer ersten Untersuchung über Interlanthanidenoxid-Systeme in (8) bzw. neueren Studien über Mischkristallbildung von  $\text{SmO}_{1.5}$  mit  $\text{YO}_{1.5}$  ( $\text{YbO}_{1.5}, \text{DyO}_{1.5}$ ) (9) erfolgten in (10, 11) ausführlichere Untersuchungen über Phasengleichgewichte und vollständige Phasendiagramme der Systeme  $\text{LaO}_{1.5}\text{--DyO}_{1.5}$  ( $\text{ErO}_{1.5}, \text{YbO}_{1.5}$ ) (10) und  $\text{NdO}_{1.5}\text{--YbO}_{1.5}$  ( $\text{YO}_{1.5}$ ) (11).

In dieser Arbeit soll speziell über Phasenbeziehungen in den ternären (quasibinären) Systemen  $\text{LaO}_{1.5}\text{--}M\text{O}_{1.5}$  ( $M = \text{Ce--Lu}$ ) und  $\text{YO}_{1.5}\text{--}M'\text{O}_{1.5}$  ( $M' = \text{La--Lu}$ ) im Temperatur-

bereich  $1250^\circ\text{C} \leq T \leq 1550^\circ\text{C}$  sowie in den quarternären (quasiternären) Systemen  $\text{LaO}_{1.5}\text{--ErO}_{1.5}\text{--YO}_{1.5}$ ,  $\text{NdO}_{1.5}\text{--GdO}_{1.5}\text{--HoO}_{1.5}$ ,  $\text{PrO}_{1.5}\text{--EuO}_{1.5}\text{--LuO}_{1.5}$  und  $\text{LaO}_{1.5}\text{--SmO}_{1.5}\text{--YbO}_{1.5}$  bei jeweils  $1400^\circ\text{C}$  berichtet werden. In diesem Temperaturbereich sind von den fünf  $\text{REO}_{1.5}$ -Modifikationen nur die hexagonale (als  $A\text{--REO}_{1.5}$  aufgeführt), die monokline ( $B\text{--REO}_{1.5}$ ) und die kubische ( $C\text{--REO}_{1.5}$ ) existent. Die Phasendiagramme der Systeme  $\text{LaO}_{1.5}\text{--HoO}_{1.5}$  ( $\text{YO}_{1.5}$ ) und  $\text{LaO}_{1.5}\text{--SmO}_{1.5}\text{--YbO}_{1.5}$  wurden bereits in (5) kurz diskutiert.

## 2. Experimentelles

Die in dieser Arbeit untersuchten Präparate wurden überwiegend durch eine Mischhydroxidfällung aus  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen

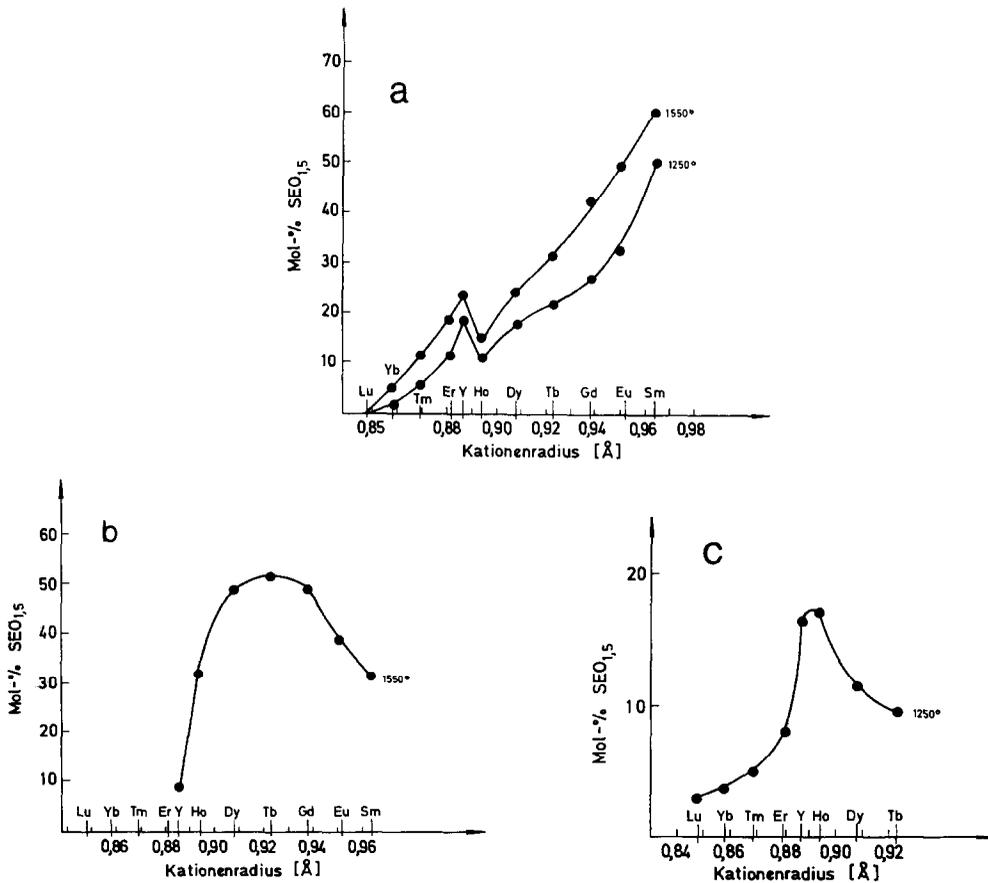


Abb. 1. Abhängigkeit der Phasenbreiten in den Systemen  $\text{LaO}_{1.5}\text{--REO}_{1.5}$  vom Ionenradius des  $\text{RE}^{3+}$ : (a) hexagonale A-Phase; (b) monokline B-Phase; (c) kubische C-Phase.

(Reinheit jeweils  $\geq 99.9\%$   $REO_{1.5}$ ) mit carbonatfreiem Ammoniak erhalten. Der getrocknete Niederschlag wurde im Sauerstoffstrom bzw. im extrem gereinigtem Wasserstoffstrom ( $M = Ce, Pr, Tb$ ) bis zu 7 d bei den angegebenen Temperaturen ( $\pm 20^\circ C$ ) erhitzt, rasch abgeschreckt und bei Raumtemperatur röntgenographisch untersucht. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden entsprechende Rechenprogramme (Kugiko bzw. B-106) für die Rechenanlage IBM 360/65 benutzt.

Bezüglich näherer experimenteller Einzelheiten zur Untersuchung der ternären Interlanthanidenoxid-Systeme siehe (12).

**3. Ergebnisse und Diskussion**

**3.1. Die ternären Systeme  $LaO_{1.5}-CeO_{1.5}$  ( $PrO_{1.5}-LuO_{1.5}$ )**

Diese Systeme lassen sich gemäß den in ihnen auftretenden Phasen in folgende Untergruppen einteilen:

3.1.1.  $LaO_{1.5}-CeO_{1.5}$  ( $PrO_{1.5}, NdO_{1.5}$ ); hier wurden stets nur Mischkristalle des hexagonalen  $A-REO_{1.5}$ -Types beobachtet.

3.1.2.  $LaO_{1.5}-SmO_{1.5}$  ( $EuO_{1.5}, GdO_{1.5}$ ); hier beobachtet man sowohl eine hexagonale

als auch eine monokline Phase, die sich jeweils von den Endgliedern aus erstreckt. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit der monoklin kristallisierenden Oxide in hexagonalem  $LaO_{1.5}$  zu, während die Löslichkeit von  $LaO_{1.5}$  in  $SmO_{1.5}$  ( $EuO_{1.5}, GdO_{1.5}$ ) entsprechend abnimmt. Man erkennt gleichzeitig, daß die Breite der hexagonalen Phase um so größer und diejenige der monoklinen Phase um so kleiner ist, je kleiner der Unterschied in den Ionenradien der beiden Lanthaniden ist.

3.1.3.  $LaO_{1.5}-TbO_{1.5}$  ( $DyO_{1.5}$ ); hier beobachtet man das Auftreten einer hexagonalen, einer monoklinen und einer kubischen Phase, die durch entsprechende Zweiphasengebiete getrennt sind. Die Breite der hexagonalen Phase nimmt analog 3.1.2. mit steigender Temperatur zu, während die der kubischen Phase abnimmt. Die Breite der  $B$ -Phase ist nur wenig temperaturabhängig. Sie verschiebt sich beim Übergang vom System  $LaO_{1.5}-TbO_{1.5}$  zum System  $LaO_{1.5}-DyO_{1.5}$  auf die  $LaO_{1.5}$ -reichere Seite. Mit steigender Differenz ( $r_{La^{3+}} - r_{RE^{3+}}$ ) verringert sich die Breite aller drei Phasen. In diese Untergruppe lassen sich

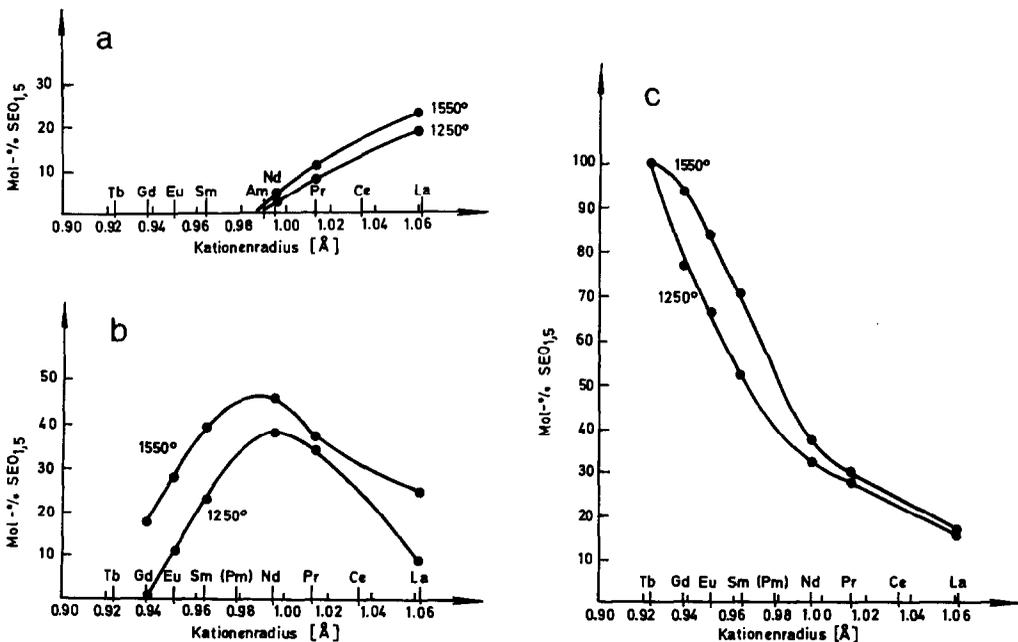
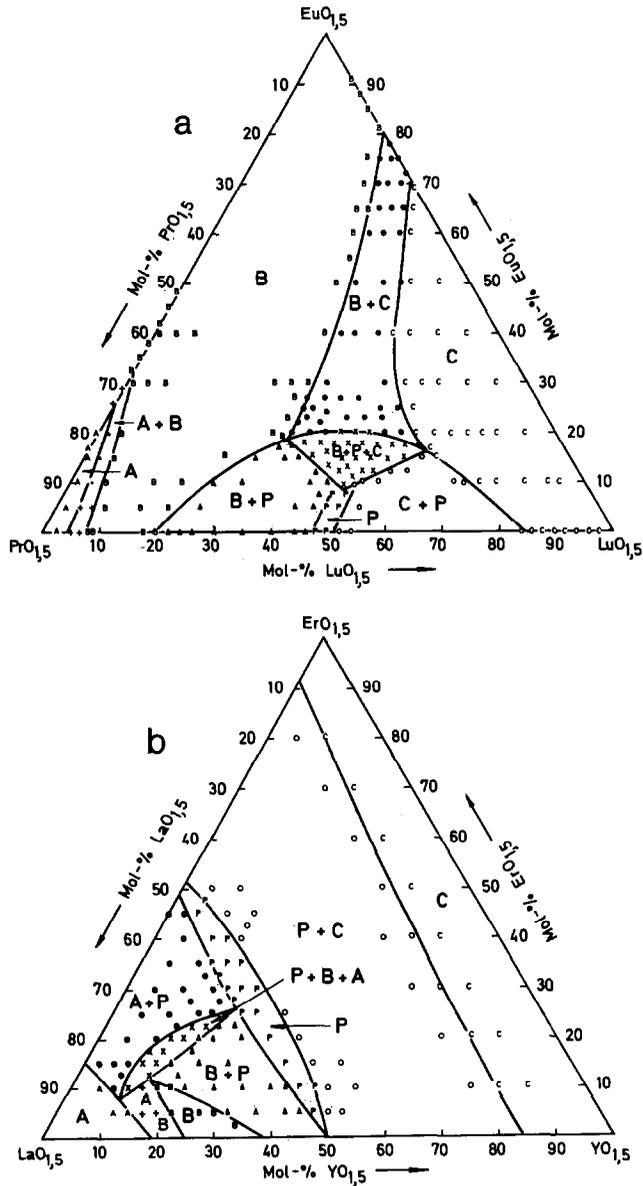


ABB. 2. Abhängigkeit der Phasenbreiten in den Systemen  $YO_{1.5}-REO_{1.5}$  vom Ionenradius des  $RE^{3+}$ : (a) hexagonale  $A$ -Phase; (b) monokline  $B$ -Phase; (c) kubische  $C$ -Phase.



auch die Systeme  $\text{NdO}_{1.5}$ - $\text{YO}_{1.5}$  ( $\text{YbO}_{1.5}$ ) (11) und  $\text{AmO}_{1.5}$ - $\text{YO}_{1.5}$  ( $\text{LuO}_{1.5}$ ) (5) eingruppierten.

3.1.4.  $\text{LaO}_{1.5}$ - $\text{HoO}_{1.5}$  ( $\text{YO}_{1.5}$ ); dies sind die beiden einzigen Systeme, in denen neben den drei bei 3.1.3. genannten Oxidphasen eine Perowskitverbindung auftritt, wobei der Perowskit nur bei relativ niedrigen Temperaturen (Zersetzungstemperaturen:  $1300 \pm 30^\circ\text{C}$  für  $\text{LaHoO}_3$  und  $1470 \pm 30^\circ\text{C}$  für  $\text{LaYO}_3$ )

stabil ist. Die Breite der einzelnen Phasen entspricht in logischer Fortsetzung den unter 3.1.3. angegebenen Befunden.

3.1.5.  $\text{LaO}_{1.5}$ - $\text{ErO}_{1.5}$  ( $\text{TmO}_{1.5}$ ,  $\text{YbO}_{1.5}$ ); in diesen Systemen treten neben einer Perowskitverbindung nur noch relativ schmale Einphasenbereiche mit hexagonaler bzw. kubischer Struktur auf. Die Breite der A-Phase steigt mit der Temperatur an, während diejenige der C-Phase mit steigender Tempera-

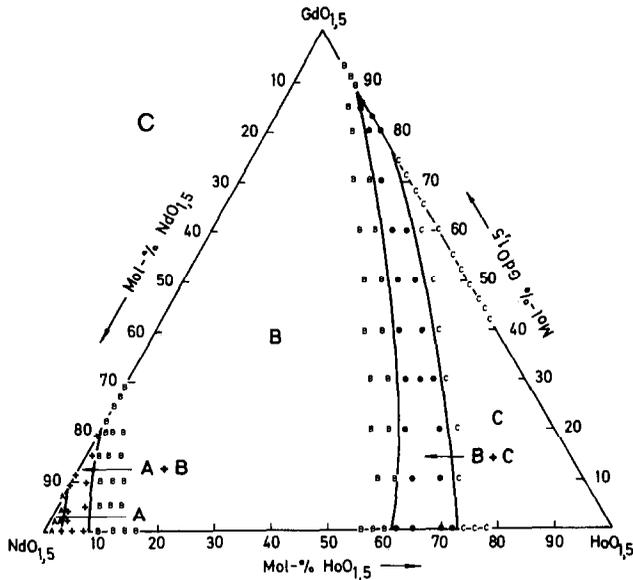


ABB. 3. Phasendiagramme für 1400°C der Systeme: (a)  $\text{PrO}_{1.5}\text{-EuO}_{1.5}\text{-LuO}_{1.5}$ ; (b)  $\text{LaO}_{1.5}\text{-ErO}_{1.5}\text{-YO}_{1.5}$ ; und (c)  $\text{NdO}_{1.5}\text{-GdO}_{1.5}\text{-HoO}_{1.5}$ .

tur entweder zunimmt ( $\text{ErO}_{1.5}, \text{TmO}_{1.5}$ ) bzw. innerhalb der Fehlergrenzen temperaturunabhängig ist ( $\text{YbO}_{1.5}$ ). Während nach (10) die Stabilität von  $B\text{-(La,Er)O}_{1.5}$  bis gegen 1500°C und nach (8) bis 1900°C reichen soll, konnte in dieser Arbeit trotz intensiver Suche keine monokline Oxidphase im System  $\text{LaO}_{1.5}\text{-ErO}_{1.5}$  beobachtet werden. Die mit steigender Temperatur zunehmende Phasenbreite von  $\text{LaErO}_3$  wurde bestätigt (bei 1550°C Phasenbreite: 49–52 Mol%  $\text{ErO}_{1.5}$  ( $\pm 0.5$ )), wengleich die hier gefundene Phasenbreite merklich geringer ist als der in (10) graphisch wiedergegebene Wert (ca. 43–58 Mol%  $\text{ErO}_{1.5}$ ).

3.1.6.  $\text{LaO}_{1.5}\text{-LuO}_{1.5}$ ; neben dem Perowskit  $\text{LaLuO}_3$  beobachtet man nur eine temperaturunabhängige Löslichkeit von 3 Mol%  $\text{LaO}_{1.5}$  in  $\text{C-LuO}_{1.5}$ . Eine Löslichkeit von  $\text{C-LuO}_{1.5}$  in  $\text{A-LaO}_{1.5}$  wurde nicht festgestellt (Nachweisgrenze: 0.2 Mol%).

3.2. Die ternären Systeme  $\text{YO}_{1.5}\text{-LaO}_{1.5}$  ( $\text{PrO}_{1.5}\text{-LuO}_{1.5}$ )

Diese Systeme lassen sich gemäß den in ihnen auftretenden Phasen in folgende Untergruppen einteilen:

- 3.2.1.  $\text{YO}_{1.5}\text{-LaO}_{1.5}$ , siehe 3.2.4.
- 3.2.2.  $\text{YO}_{1.5}\text{-CeO}_{1.5}$  ( $\text{PrO}_{1.5}, \text{NdO}_{1.5}$ );

diese Systeme entsprechen hinsichtlich der auftretenden Phasen den unter 3.1.3. genannten Systemen, nur beobachtet man hier wesentlich schmalere hexagonale und kubische Phasen verbunden mit einer sehr breiten monoklinen Phase.

3.2.3.  $\text{YO}_{1.5}\text{-SmO}_{1.5}$  ( $\text{EuO}_{1.5}, \text{GdO}_{1.5}$ ); in diesen Systemen tritt neben einer kubischen Phase mit großer Phasenbreite, die mit steigender Temperatur abnimmt und geringer werdender Differenz ( $r_{\text{RE}^{3+}} - r_{\text{Y}^{3+}}$ ) zunimmt, nur eine relativ schmale monokline Phase auf. Die Phasenbreite von  $B\text{-(Y,RE)O}_{1.5}$  nimmt mit zunehmender Temperatur und steigendem Ionenradius von  $\text{RE}^{3+}$  zu. In diese Untergruppe läßt sich auch das System  $\text{SmO}_{1.5}\text{-YbO}_{1.5}$  (9) einordnen.

3.2.4.  $\text{YO}_{1.5}$  ( $\text{TbO}_{1.5}\text{-LuO}_{1.5}$ ); hier beobachtet man eine lückenlose Mischbarkeit der beiden Oxide.

3.3. Verlauf der Phasenbreiten in Abhängigkeit vom Ionenradius des Lanthanidenelements

Trägt man die Phasenbreiten der einzelnen Oxidphasen gegen den Ionenradius des variierten Partners auf, so erhält man die in Abbildung 1 und 2 aufgeführten Kurvenscharen. Für das System  $\text{LaO}_{1.5}\text{-REO}_{1.5}$

erkennt man maximale Breiten der monoklinen *B*-Phase bei  $RE = \text{Tb}$  und der kubischen *C*-Phase bei  $RE = \text{Ho}$ . Im Falle der *A*-Phase erfolgt eine nahezu kontinuierliche Abnahme der Phasenbreite mit abnehmendem Ionenradius von  $RE^{3+}$ , die Unstetigkeit bei den schweren Lanthaniden ist auf hier erstmalig beobachtete Bildung einer Perowskitverbindung zurückzuführen. Ein derartiges Maxima für die Phasenbreite beobachten wir im System  $\text{YO}_{1.5}\text{-REO}_{1.5}$  nur für die *B*-Phase bei  $RE = \text{Nd}$ , während die Breite der *A*-Phase mit steigendem Ionenradius erwartungsgemäß zu- und die der *C*-Phase abnimmt.

In den Abbildungen 1 und 2 sind die Werte für  $RE^{3+} = \text{Ce}$  nicht eingetragen, da eine quantitative Bildung von  $\text{Ce}^{3+}$  im Mischoxid auch bei Verwendung von extrem gereinigtem Wasserstoff anscheinend nicht erreicht wurde (die beobachteten Phasenbreiten zeigten bei verschiedenen Proben außerhalb der Fehlergrenzen liegende Schwankungen). Da jedoch auch in den Systemen  $\text{YO}_{1.5}\text{-CeO}_{1.5+x}$  über größere Bereiche reine *A*- bzw. *B*-Typ-Mischkristalle zu beobachten waren, ist anzunehmen, daß sowohl in das hexagonale *A-REO*<sub>1.5</sub>-Gitter als auch in das monokline *B-REO*<sub>1.5</sub> Gitter zumindest kleinere Anteile über das  $\text{O:RE}$ -Verhältnis von 1.50 hinausgehender Sauerstoff eingebaut werden kann. Die Versuchsbedingungen in dieser Untersuchung sprechen dafür, daß der Wert von  $x$  in  $\text{CeO}_{1.5+x}$  sicher bei  $x \leq 0.2$  gelegen ist (eine exakte analytische Bestimmung war wegen der extremen Oxidationsempfindlichkeit der schwerlöslichen Proben nicht möglich). Diese Annahme für einen niedrigen Sauerstoffgehalt in  $\text{CeO}_{1.5+x}$  wird durch den Befund gestützt, daß weder  $\text{ThO}_2$  (13) noch  $\text{UO}_2$  (6, 14, 15) sich in *B-REO*<sub>1.5</sub> lösen.

Die Breite der hexagonalen festen Lösung von  $\text{YO}_{1.5}$  in  $\text{CeO}_{1.5+x}$  ist dabei geringer und die der monoklinen festen Lösung von  $\text{YO}_{1.5}$  in  $\text{CeO}_{1.5+x}$  größer als für das Vorliegen von  $\text{CeO}_{1.5}$  zu interpolieren ist.

### 3.4. Die quarternären Systeme $\text{LaO}_{1.5}\text{-ErO}_{1.5}\text{-YO}_{1.5}$ , $\text{PrO}_{1.5}\text{-EuO}_{1.5}\text{-LuO}_{1.5}$ und $\text{NdO}_{1.5}\text{-GdO}_{1.5}\text{-HoO}_{1.5}$

Charakteristisch für das Phasendiagramm des Systems  $\text{LaO}_{1.5}\text{-ErO}_{1.5}\text{-YO}_{1.5}$  bei  $1400^\circ\text{C}$

(Abb. 3a) ist das Auftreten einer lückenlosen Mischkristallbildung zwischen den Perowskiten  $\text{LaErO}_3$  und  $\text{LaYO}_3$ . Die größte Phasenbreite hinsichtlich des  $\text{La:(Y + Er)}$ -Verhältnisses erreicht der Perowskit bei  $\text{Er:Y} = 1:1$  mit den Zusammensetzungen  $\text{La}_{0.47}(\text{Y}_{0.265}, \text{Er}_{0.265})\text{O}_3$  bis  $\text{La}_{0.54}(\text{Y}_{0.23}, \text{Er}_{0.23})\text{O}_3$ . Im monoklinen *B-(La,Y)O*<sub>1.5</sub> lassen sich auf der  $\text{LaO}_{1.5}$ -reichen Seite maximal 11 Mol%  $\text{ErO}_{1.5}$  einbauen. Der Einbau erfolgt dabei auf Kosten des  $\text{Y}^{3+}$ , da sich die Phasengrenze auf der  $\text{LaO}_{1.5}$ -reichen Seite nicht ändert und mit steigendem Einbau von  $\text{ErO}_{1.5}$  die *B*-Phase schmaler wird. Der Verlauf der *A*- und der *C*-Phasen entspricht den aus den entsprechenden quasibinären System abzuleitenden Werten.

Letztere Aussage gilt im System  $\text{PrO}_{1.5}\text{-EuO}_{1.5}\text{-LuO}_{1.5}$  auch für die hexagonale *A*-Phase, nicht aber für die *C*-Phase (Phasendiagramm für  $1400^\circ\text{C}$  Abb. 3b). Im *C-(Eu,Lu)O*<sub>1.5</sub> lösen sich bei  $1400^\circ\text{C}$  maximal 25 Mol%  $\text{PrO}_{1.5}$  zu *C-(Pr<sub>0.25</sub>,Eu<sub>0.20</sub>,Lu<sub>0.55</sub>)O*<sub>1.5</sub>, obwohl im System  $\text{PrO}_{1.5}\text{-EuO}_{1.5}$  keine *C*-Phase existiert. Der Perowskit  $\text{PrLuO}_3$  kann maximal 9 Mol%  $\text{EuO}_{1.5}$  in sein Gitter aufnehmen, ohne daß sich seine Phasenbreite (47–51 Mol%  $\text{LuO}_{1.5}$ ) ändert.

Die Phasenverhältnisse im System  $\text{NdO}_{1.5}\text{-GdO}_{1.5}\text{-HoO}_{1.5}$  bei  $1400^\circ\text{C}$  entsprechen den Erwartungen, die sich aus den Werten für die entsprechenden binären Systeme ergeben (Abb. 3c).

### Literatur

1. M. FOEX UND J. P. TRAVERSE, *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.* **3**, 429 (1966).
2. U. BERNDT, R. TANAMAS, D. MAIER, UND C. KELLER, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **10**, 315 (1974).
3. J. M. MOREAU, *Mat. Res. Bull.* **3**, 427 (1968).
4. J. P. COUTURES UND J. COUTURES, in "Proceedings of the 11th Rare Earth Research Conference," Traverse City, Michigan Vol. I, p. 133, (1974).
5. U. BERNDT, D. MAIER, UND C. KELLER, *J. Solid State Chem.* **13**, 131 (1975).
6. U. BERNDT, R. TANAMAS, UND C. KELLER, *J. Solid State Chem.*, im Druck (1976).
7. G. J. MCCARTHY UND J. E. GREEDAN, *Inorg. Chem.* **14**, 772 (1975).
8. S. J. SCHNEIDER UND R. S. ROTH, *J. Research NBS* **64A**, 317 (1960).

9. B. HAJEK, E. KALALOVA, UND H. STOMPFOVA, *Sb. Vys. SK. Chem.-Technol. Praze, Anorg.* **14**, 21 (1972).
10. J. M. BADIE, J. COUTURES, A. ROUANET, UND M. FOEX, *Colloques Internationaux C.N.R.S. No. 205*, p. 439 (1971).
11. J. COUTURES, R. VERGES, UND M. FOEX, *Mat. Res. Bull.* **9**, 1603 (1974).
12. D. MAIER, Kernforschungszentrum Karlsruhe Report KFK-1844 (1973).
13. C. KELLER, U. BERNDT, H. ENGERER, UND L. LEITNER, *J. Solid State Chem.* **4**, 23 (1972).
14. C. KELLER, in "MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry," Series Two, Vol. 7, p. 1. Butterworths, London and University Park Press, Baltimore, 1975.
15. C. KELLER, "Ternäre und Polynäre Oxide des Urans," *Gmelin-Handbuch Uran*, No. 55, Teil C3, Kapitel 8.4. (1975).