

Magnetische Eigenschaften der Normaltemperaturform von CsYbO₂

Werner Urland

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Gießen

Z. Naturforsch. **35a**, 247–251 (1980); eingegangen am 4. Januar 1980

Magnetic Properties of the Normal-Temperature Form of CsYbO₂

The magnetic behaviour of the normal-temperature form of CsYbO₂ has been studied in the temperature range between 2.8 and 251.3 K. Besides at temperatures below about 12 K the magnetic data are well interpreted by means of a model in which the influence of the crystal field is theoretically described by the angular overlap model and the influence of magnetic interaction by the molecular field model. By this the transferability of the angular overlap parameters from one compound to another is tested. The energy values of the crystal-field levels of the ²F_{7/2} ground state are calculated.

Einleitung

In früheren Publikationen wurde das magnetische Verhalten von Cs₂NaTmF₆, Cs₂KTmF₆, Cs₂RbTmF₆, Cs₂KTmCl₆ und Cs₂KTmBr₆ [1] sowie von Cs₂NaYbF₆, Cs₂KYbF₆, Cs₂RbYbF₆ und Cs₂NaYbBr₆ [2] interpretiert. Der Einfluß des Kristallfeldes mit der hohen Kristallfeld (KF)-Symmetrie O_h wurde durch Anwendung des Angular-Overlap-Modells (AOM) für f-Elektronen [3] berücksichtigt. Die Angular-Overlap (AO)-Parameter $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ wurden bestimmt. Für Cs₂NaYbCl₆ konnten aus schon bekannten KF-Parametern [4] die AO-Parameter ebenfalls abgeleitet werden [2]. In einer weiteren Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften der Normaltemperatur-(NT-)Form von CsTmO₂ mit Hilfe des AOM gedeutet [5]. Da bei NT-CsTmO₂ die relativ niedrige KF-Symmetrie D_{3d} vorliegt, mußte noch zusätzlich der Parameter $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ eingeführt werden. Die Bestimmung von $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ (sowie $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ bei NT-CsTmO₂) war jedoch meistens nicht eindeutig; es wurde daher sowohl von der Annahme der Übertragbarkeit der AO-Parameter (sowie $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$) auf andere Verbindungen Gebrauch gemacht [2, 5] als auch wurden Berechnungen des Überlappungsintegrals zwischen Funktionen des Seltenen Erdions („Zentralion“) und des Ions der ersten Koordinationssphäre („Ligand“) herangezogen [2].

Bislang noch nicht magnetisch untersucht und mit Hilfe des AOM gedeutet war eine Verbindung mit

Yb³⁺ als „Zentralion“ und O²⁻ als „Liganden“. Hier bot sich NT-CsYbO₂ an, das von Hoppe und Brunn zum ersten Mal dargestellt worden war [6]. NT-CsYbO₂ kristallisiert wie NT-CsTmO₂ hexagonal [6] im β -RbScO₂-Typ [7, 8].

Mit Hilfe der bekannten AO-Parameter der erwähnten Verbindungen sowie $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ von NT-CsTmO₂ sollte es möglich sein, das magnetische Verhalten von NT-CsYbO₂ zu deuten. Es besteht also hier die Möglichkeit, die Übertragbarkeit der AO-Parameter sowie $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ auf andere Verbindungen zu überprüfen.

Magnetische Messungen

NT-CsYbO₂, das von R. Hoppe et al. freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden war, wurde im Temperaturbereich von 2,8 bis 251,3 K nach der Faraday-Methode magnetisch untersucht [9]. In Abb. 1 sind die beobachteten reziproken Suszeptibilitätswerte $1/\chi$ in mol/cm³ gegen die Temperatur aufgetragen, in Tab. 1 die dazugehörigen nach dem Curie-Gesetz berechneten magnetischen Momente μ_{eff} in Bohrschen Magnetonen (B.M.) aufgeführt. Bei jeder Temperatur wurde die magnetische Feldstärke H zwischen 1990 und 13 600 A/cm variiert; dabei wurde unterhalb von ca. 12 K eine schwache Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilität beobachtet.

Ergebnisse und Diskussion

Zur eingehenden Interpretation des magnetischen Verhaltens von NT-CsYbO₂ wurde ein Rechenprogramm [5, 10] herangezogen, über dessen theoretische Grundlage bereits früher berichtet wurde [11].

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Urland, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen.

0340-4811 / 80 / 0200-0247 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

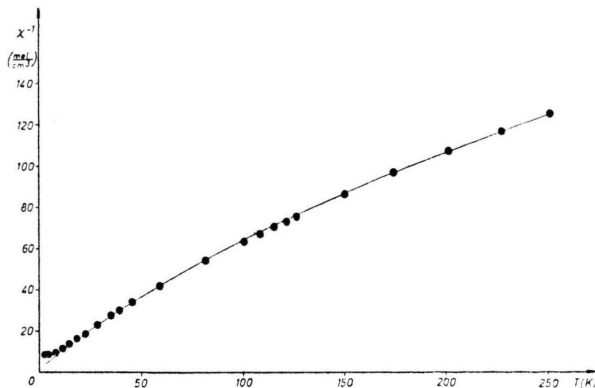


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität von NT-CsYbO₂ (● ● ● Meßpunkte, ab 11,3 K für $H = 1990$ A/cm; — nach Gl. (1) berechnete Werte).

Tab. 1. Beobachtete und berechnete effektive magnetische Momente ($\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ ohne, $\mu_{\text{eff}}^{\text{MF}}$ mit Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkung nach der Molekularfeldnäherung) für NT-CsYbO₂ (in Bohrschen Magnetonen).

T [K]	μ_{eff} (beob.)	μ_{eff} (ber.)	
		$\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{MF}}$
251,3	4,00	4,03	4,00
227,2	3,94	3,97	3,94
201,1	3,87	3,91	3,87
174,3	3,79	3,83	3,79
150,4	3,73	3,75	3,71
126,2	3,65	3,67	3,63
121,4	3,64	3,65	3,61
115,3	3,61	3,63	3,58
108,5	3,59	3,60	3,56
100,4	3,55	3,57	3,52
81,4	3,45	3,50	3,44
59,0	3,35	3,40	3,33
45,5	3,26	3,35	3,26
39,3	3,23	3,32	3,22
35,0	3,19	3,30	3,19
28,4	3,14	3,27	3,14
22,4	3,08	3,25	3,09
18,1	3,01	3,23	3,04
14,7	2,95	3,21	2,99
11,3	2,84 ^a	3,20	2,92
8,0	2,63 ^a	3,19	2,81
4,1	1,95 ^a	3,17	2,54
2,8	1,63 ^a	3,16	2,35

^a $H = 1990$ A/cm.

Bei der Berechnung der paramagnetischen Suszeptibilitäts- (χ_{para}) sowie der dazugehörigen $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ -Werte wurden die Spin-Bahn-Wechselwirkung und der Einfluß des Kristallfeldes (unter Anwendung des AOM, vgl. Einleitung) berücksichtigt. Der Einfluß des Magnetfeldes wurde durch den Magnetfeldoperator $\beta H(k\hat{L} + 2\hat{S})$ (β = Bohrsches Magneton, k = Orbitalreduktionsfaktor) beschrieben. Zu den Rechnun-

gen wurden alle 14 möglichen Zustände innerhalb des L, S, J, M_J -Quantisierungsschemas für die f^{13} -Elektronenkonfiguration herangezogen. Für den Spin-Bahn-Kopplungsparameter ζ wurde der Wert $\zeta = 2883 \text{ cm}^{-1}$ [12] übernommen.

In NT-CsYbO₂ ist Yb³⁺ von sechs O²⁻ in erster Koordinationssphäre (KF-Symmetrie: D_{3d}) mit folgenden Positionskoordinaten umgeben [13]:

$$R = 219 \text{ pm}, \quad \vartheta = 66^\circ 39'.$$

Mit diesen Positionskoordinaten und den allgemeinen Matrizen von [3] erhalten wir die Gleichungen der Tab. 2, die die Transformation der durch die KF-Symmetrie D_{3d} bestimmten KF-Parameter $R_2 c_{20}$, $R_4 c_{40}$, $R_4 c_{43}$, $R_6 c_{60}$, $R_6 c_{63}$ und $R_6 c_{66}$ ($R_k c_{kq}$) [3] in die AO-Parameter $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ besorgen. Da der KF-Parameter $R_2 c_{20}$ nicht durch das AOM allein abschätzbar ist, muß noch $(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ (vgl. Tab. 2) mit dem Parameter $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$, der elektrostatische Anteile berücksichtigt und dem ein Wert von etwa 2 zukommt [14], multipliziert werden.

Mit den Parametern ζ , $e_\sigma(R)$, $e_\pi(R)$, $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ und k wurden $1/\chi_{\text{para}}$ - und $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ -Werte für verschiedene Temperaturen berechnet und letztere nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die beobachteten μ_{eff} -Werte angepaßt. (Optimal wäre dieses Anpassungsverfahren dann, wenn über den untersuchten Temperaturbereich kontinuierliche Messungen vorlägen.) Im Falle der schwach feldstärkeabhängigen μ_{eff} -Werte ($T \leq 11,3$ K) wurden zur Anpassung die Werte bei $H = 1990$ A/cm herangezogen. Der Orbitalreduktionsfaktor k wurde wie ζ nicht verändert und bei allen Rechnungen gleich 1

Tab. 2. Gleichungen für die Transformation der durch Symmetrie bestimmten Kristallfeldparameter $R_k c_{kq}$ in die Angular-Overlap-Parameter $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ bei NT-CsYbO₂^{a, b}.

$$\begin{aligned} (R_2 c_{20})_{\text{AOM}} &= -1,796 e_\sigma(R) - 2,694 e_\pi(R) \\ (R_4 c_{40})_{\text{AOM}} &= -0,967 e_\sigma(R) - 0,322 e_\pi(R) \\ (R_4 c_{43})_{\text{AOM}} &= 4,135 e_\sigma(R) + 1,378 e_\pi(R) \\ (R_6 c_{60})_{\text{AOM}} &= 3,161 e_\sigma(R) - 4,742 e_\pi(R) \\ (R_6 c_{63})_{\text{AOM}} &= -2,737 e_\sigma(R) + 4,106 e_\pi(R) \\ (R_6 c_{66})_{\text{AOM}} &= 3,116 e_\sigma(R) - 4,674 e_\pi(R) \end{aligned}$$

^a Die KF-Parameter werden hier $(R_k c_{kq})_{\text{AOM}}$ genannt, um zu verdeutlichen, daß sie nach dem Angular-Overlap-Modell berechnet werden.

^b Das zugrundeliegende Koordinatensystem ist so gewählt worden, daß keine imaginären KF-Parameter auftreten.

gesetzt. Dies stellt für Verbindungen der Lanthaniden eine brauchbare Näherung dar (für Rechnungen mit $k < 1$ vgl. [2]).

Zunächst wurden die Werte von $e_\pi(R)/e_\sigma(R) = 0,169$ und $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}} = 2,10$ von NT-CsTmO₂ [5] übernommen und $e_\sigma(R)$ von 450 cm⁻¹ ($e_\sigma(R)$ von NT-CsTmO₂) bis 330 cm⁻¹ in Schritten von 30 cm⁻¹ variiert. Kleinere Schrittweiten waren nicht sinnvoll, da dann die einem Schritt entsprechende Änderung der berechneten Werte für die magnetischen Daten den Meßfehler der zugehörigen beobachteten Werte unterschreitet. Hierbei wird mit kleiner werdendem $e_\sigma(R)$ ein Ansteigen der $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ -Werte für den Temperaturbereich $251,3 \text{ K} \geq T \geq 14,7 \text{ K}$ gefunden, während für den feldstärkeabhängigen Bereich $11,3 \geq T \geq 2,8 \text{ K}$ praktisch keine Änderung der $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ -Werte festgestellt wird. Für $e_\sigma(R) = 360 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ konnte für $251,3 \text{ K} \geq T \geq 59,0 \text{ K}$ („Hochtemperaturbereich“) eine annehmbare Anpassung der berechneten $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ - an die beobachteten μ_{eff} -Werte erreicht werden. Unterhalb von 59,0 K werden jedoch die $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ -Werte deutlich zu hoch berechnet. Es wurde deshalb versucht, durch zusätzliches Variieren von $e_\pi(R)/e_\sigma(R)$ und $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ auch eine Übereinstimmung der berechneten und der beobachteten μ_{eff} -Werte im „Tiefemperaturbereich“ zu erhalten. Wie Rechnungen zeigen, ist dies jedoch nicht möglich. Eine Abnahme von $e_\pi(R)/e_\sigma(R)$ und $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ zusammen um etwa 15% führt bei $e_\sigma(R) = 360 \text{ cm}^{-1}$ zwar zu noch besseren Anpassungen im „Hochtemperaturbereich“, die großen Abweichungen bei tiefen Temperaturen bleiben dennoch bestehen. Da sich die Anpassung für die Parameter $e_\sigma(R) = 360 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$, $e_\pi(R)/e_\sigma(R) = 0,169$ ($e_\pi(R) = 61 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$) und $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}} = 2,1$, die zum Teil von NT-CsTmO₂ übernommen wurden [5], nur geringfügig (größtenteils innerhalb der Meßfehler der beobachteten μ_{eff} -Werte) von den besseren Anpassungen unterscheidet, dürfen die genannten Parameter als die von NT-CsYbO₂ angesehen werden; zumal durch Variieren aller Parameter keine eindeutige Bestimmung möglich ist und Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten im „Hochtemperaturbereich“ zu Änderungen der $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ -Werte führen können. Der Wert für $e_\sigma(R)$ wird durch Vergleich mit $e_\sigma(R)$ -Werten ähnlich zusammengesetzter Verbindungen bestätigt. Da die $e_\sigma(R)$ -Werte für Cs₂NaTmF₆ [1] und NT-CsTmO₂ [5] ($e_\sigma(R) = 450 \text{ cm}^{-1}$) übereinstimmen, sollten auch die von Cs₂NaYbF₆ ($e_\sigma(R) = 360$

$\pm 30 \text{ cm}^{-1}$ [2]) und NT-CsYbO₂ untereinander gleich sein. Eine gute Übereinstimmung findet man auch bei Berechnung der Überlappungsintegrale S_σ für σ -Bindung zwischen der Yb³⁺-4f- und der F⁻-2p- bzw. O²⁻-2p-Funktion. Berechnet man S_σ^2 für NT-CsYbO₂, so erhält man nach [14] $2,18 \cdot 10^{-4}$, für Cs₂NaYbF₆ nach [2] $2,11 \cdot 10^{-4}$.

Die so bestimmten AO-Parameter und $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ sowie die mit Hilfe der Gleichungen der Tab. 2 erhaltenen KF-Parameter sind in Tab. 3 zusammengestellt. In Tab. 1 sind die mit den KF-Parametern berechneten $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ -Werte den beobachteten μ_{eff} -Werten gegenübergestellt. Nur im „Hochtemperaturbereich“ findet man, wie bereits erwähnt, eine annehmbare Übereinstimmung.

In Tab. 4 sind die Energiewerte der KF-Niveaus des ²F_{7/2}-Grundzustands wiedergegeben. Sie wurden mit dem schon angegebenen Parameter $\zeta = 2883 \text{ cm}^{-1}$ und den KF-Parametern der Tab. 3 berechnet. Dies geschah ebenfalls mit dem schon erwähnten Rechenprogramm [5, 10].

Man sieht, daß das verwendete Modell nicht das magnetische Verhalten von NT-CsYbO₂ bei tiefen Temperaturen zu deuten gestattet. Besonders für den feldstärkeabhängigen Temperaturbereich $11,3 \text{ K} \geq T \geq 2,8 \text{ K}$ werden die $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ -Werte wesentlich zu hoch berechnet (vgl. Tabelle 1). Dies mag mit dem Auf-

Tab. 3. Kristallfeld-, Angular-Overlap-Parameter (in cm⁻¹) und $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ für NT-CsYbO₂.

$R_2 c_{20}$	-1703
$R_4 c_{40}$	-368
$R_4 c_{43}$	1573
$R_6 c_{60}$	849
$R_6 c_{63}$	-735
$R_6 c_{66}$	837
$e_\sigma(R)$	360 ± 30
$e_\pi(R)$	61 ± 5
$R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$	2,1

Tab. 4. Berechnete Energiewerte der Kristallfeldzustände für den ²F_{7/2}-Grundzustand von NT-CsYbO₂.

KF-Zustand ^a	Berechneter Energiewert (in cm ⁻¹)
Γ_4^-	0
Γ_4^-	435
$\Gamma_5^- + \Gamma_6^-$	761
Γ_4^-	910

^a Die KF-Zustände sind nach [18] benannt worden.

treten paramagnetischer Sättigungseffekte zusammenhängen, die bei dem bisher verwendeten Modell [11], das auf der Näherung $k_B T \gg \beta < \Gamma_4^- |k \hat{L}_\alpha + 2 \hat{S}_\alpha | \Gamma_4^- > H$ (k_B = Boltzmannsche Konstante; Γ_4^- = Grundzustand; $\alpha = z, x$) beruht, nicht berücksichtigt werden. Mit Hilfe der „nicht genäherten“ Gl. (6) – (9) von [11] wird daher $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ für $T = 2,8 \text{ K}$ und $H = 1990 \text{ A/cm}$ berechnet. Es wird lediglich eine Erniedrigung von $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ von 3,16 auf 3,15 B.M. gefunden. Paramagnetische Sättigungseffekte spielen demnach bei den hier in Betracht gezogenen tiefen Temperaturen ($T \approx 3 \text{ K}$) sowie Feldstärken ($H \approx 2000 \text{ A/cm}$) eine vernachlässigbare Rolle.

Für die Abweichungen im „Tiefemperaturbereich“ sollte daher nach dem Gesagten der Einfluß der Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten, kurz als magnetische Wechselwirkung bezeichnet, verantwortlich sein. Betrachten wir den Abstand von nur 348,2 pm, der zwischen den Yb³⁺-Ionen in der Struktur von NT-CsYbO₂ vorliegt [6], so erscheint eine solche Annahme gerechtfertigt. Die Suszeptibilität χ hängt bei Anwendung der Molekularfeldnäherung einfach nach Gl. (1) [15] mit der paramagnetischen Suszeptibilität χ_{para} zusammen.

$$1/\chi = 1/\chi_{\text{para}} - \lambda. \quad (1)$$

In Gl. (1) stellt die Molekularfeldkonstante λ ein Maß für den isotropen Anteil der magnetischen Wechselwirkung dar. Die beste Anpassung der aus χ nach dem Curie-Gesetz berechneten $\mu_{\text{eff}}^{\text{MF}}$ -Werte an die beobachteten μ_{eff} -Werte ergibt die Molekularfeldkonstante zu $\lambda = -1,8 \text{ mol/cm}^3$. In Abb. 1 sind die mit den KF-Parametern von Tab. 3 und mit $\lambda = -1,8 \text{ mol/cm}^3$ berechneten $1/\chi$ - und in Tab. 1 die dazugehörigen $\mu_{\text{eff}}^{\text{MF}}$ -Werte den beobachteten Werten gegenübergestellt. Eine gute Übereinstimmung ist bei allen Werten mit Ausnahme der des feldstärkeabhängigen Temperaturbereichs zu beobachten. Die Molekularfeldnäherung erklärt danach nur unzureichend das magnetische Verhalten von NT-CsYbO₂ bei sehr tiefen Temperaturen. Dies ist zu verstehen, wenn man bedenkt, daß NT-CsYbO₂ als Schichtenstruktur [13] wohl ein zweidimensionales magneti-

sches Gitter besitzt, wo Nahordnungseffekte eine wichtige Rolle spielen, die nicht durch die Molekularfeldnäherung berücksichtigt werden [16]. Genauere Aussagen hierzu können aber erst nach magnetischen Messungen bei Temperaturen unterhalb von 2,8 K und nach weiteren physikalischen Untersuchungen gemacht werden.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das magnetische Verhalten von NT-CsYbO₂ interpretiert, wobei der Einfluß des Kristallfeldes theoretisch durch das AOM und der Einfluß der magnetischen Wechselwirkung durch die Molekularfeldnäherung beschrieben wurde. Abweichungen von der Theorie, die bei Temperaturen etwa unterhalb von 12 K auftraten, sind wahrscheinlich Nahordnungseffekte zuzuschreiben, die hier nicht berücksichtigt wurden.

Die AO-Parameter $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ sowie der Parameter $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ konnten innerhalb einer gewissen Variationsbreite aus dem magnetischen Verhalten im Temperaturbereich $251,3 \text{ K} \geq T \geq 59,0 \text{ K}$ bestimmt werden. Zu ihrer genauen Festlegung (und damit auch zur Festlegung der KF-Parameter $R_k c_{kq}$) wurden AO-Parameter sowie $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ ähnlich zusammengesetzter Verbindungen herangezogen. Die Berechtigung, diese Parameter auf ähnlich zusammengesetzte Verbindungen zu übertragen, konnte, wie schon in früheren Arbeiten [2, 5, 17], erneut bestätigt werden.

Die Energiewerte der KF-Niveaus des ²F_{7/2}-Grundzustands wurden für NT-CsYbO₂ berechnet.

Danksagung

Herr Prof. Dr. R. Hoppe hat diese Arbeit dankenswerterweise durch die großzügige Überlassung von Mitteln und Geräten (insbesondere der magnetischen Waage) ermöglicht. Die Arbeit wurde durch Sach- und Personalmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die umfangreichen Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Gießen durchgeführt.

- [1] W. Urland, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 1042 (1979).
- [2] W. Urland, Z. Naturforsch. **34a**, 1507 (1979).
- [3] W. Urland, Chem. Phys. **14**, 393 (1976).
- [4] B. Kanellakopulos, H.-D. Amberger, G. G. Rosenbauer u. R. D. Fischer, J. Inorg. Nucl. Chem. **39**, 607 (1977).

- [5] W. Urland, Z. Naturforsch. **34a**, 997 (1979).
- [6] R. Hoppe u. H. Brunn, Rev. Chim. Minér. **13**, 41 (1976).
- [7] R. Hoppe u. H. Sabrowsky, Z. Anorg. Allg. Chem. **339**, 144 (1965).
- [8] H. Wiench, G. Brachtel u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **436**, 169 (1977).

- [9] R.-H. Odenthal, D. Paus u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 151 (1974).
- [10] W. Urland, unveröffentlicht.
- [11] W. Urland, Chem. Phys. Letters **46**, 457 (1977).
- [12] G. H. Dieke, in: Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Interscience, New York 1968.
- [13] Dissertation H. Brunn, Gießen 1975.
- [14] W. Urland, Chem. Phys. **38**, 407 (1979).
- [15] B. Bleaney, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **276**, 19 (1963).
- [16] L. J. de Jongh u. A. R. Miedema, Adv. Phys. **23**, 1 (1974).
- [17] W. Urland sowie K. Feldner u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [18] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler u. H. Statz, in: Properties of the Thirty-Two Point Groups, M.I.T. Press, Cambridge (Mass.) 1963.