

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Sc, Y, La–Lu SELTENERDELEMENTE

Teil C6

Sc, Y, La und Lanthanide

Bromide. Jodide. Entsprechende basische Halogenide.
Salze der Halogensauerstoffsäuren und Alkalidoppelsalze

System-Nummer 39

1978

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

BEGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

ACHTE AUFLAGE

begonnen im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

von R. J. Meyer

E. H. E. Pietsch und A. Kotowski

fortgeführt von

Margot Becke-Goehring

HERAUSGEGEBEN VOM

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie

der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften



Springer-Verlag

Berlin · Heidelberg · New York 1978

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:
ENGLISH HEADINGS ON THE MARGINS OF THE TEXT:

E. LELL, LINZ, ÖSTERREICH

ENGLISCHE ZUSAMMENFASSUNGEN:
REVIEWS:

J.F. ROUNSAVILLE

DIE LITERATUR IST BIS ENDE 1977 AUSGEWERTET
IN EINIGEN FÄLLEN DARÜBER HINAUS

LITERATURE CLOSING DATE: UP TO END 1977
IN SOME CASES MORE RECENT DATA HAVE BEEN CONSIDERED

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93370-0 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93370-0 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwendung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1978

Gesamtherstellung Universitätsdruckerei H. Stürtz AG, Würzburg

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

KURATORIUM (ADVISORY BOARD)

Dr. J. Schaafhausen, Vorsitzender (Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst), Dr. G. Breil (Ruh Chemie AG, Oberhausen-Holten), Prof. Dr. R. Brill (Lenggries), Dr. G. Broja (Bayer AG, Leverkusen), Prof. H.J. Emeléus, Ph.D., D.Sc., FRS (University of Cambridge), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. E. Gebhardt (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart), Prof. Dr. W. Gentner (Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg), Prof. Dr. Dr. E.h. O. Glemser (Universität Göttingen), Prof. Dr. Dr. E.h. O. Haxel (Heidelberg), Prof. Dr. Dr. h.c. H. Hellmann (Chemische Werke Hüls AG, Marl), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Prof. Dr. E.L. Muetterties (Cornell University, Ithaca, N.Y.), Prof. Dr. H. Schäfer (Universität Münster)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. E.h. Margot Becke

STELLVERTRETENDER DIREKTOR

Dr. W. Lippert

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. K.-C. Buschbeck, Ständiger Hauptredakteur
Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. H. Katscher, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. U. Krüerke, Dr. H.K. Kugler, Dr. E. Schleitzer-Rust, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars, Dr. R. Warncke

MITARBEITER (STAFF)

Z. Amerl, D. Barthel, Dr. N. Baumann, I. Baumhauer, R. Becker, Dr. K. Beeker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, M. Brandes, E. Brettschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, R. Dombrowsky, R. Dowideit, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, I. Eifler, M. Engels, Dr. H.-J. Fachmann, I. Fischer, J. Füßel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H.W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, E.-M. Kaiser, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, Dipl.-Phys. E. Koch, Dr. E. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, H. Köppe, Dipl.-Chem. H. Kötzelwesch, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. A. Kubny, Dr. N. Kuhn, Dr. P. Kuhn, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, H. Mathis, K. Mayer, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. A. Mirtsching, K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, Dr. B.v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, R. Wagner, Dipl.-Chem. S. Waschk, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, C. Wolff, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler, G. Zosel

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. A. Böhne, Dr. W. Kästner, Dr. I. Kubach, Dr. K. Rumpf, Dr. U. Trobisch

AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER
(CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Hans Bock
Prof. Dr. Dr. Alois Haas, Sc. D. (Cantab.)
Prof. Dr. Dr. h.c. Erich Pietsch

Vorwort

In der vorliegenden Lieferung werden Verbindungen und Systeme behandelt, die Sc, Y, La, Ln sowie Br oder J enthalten. Hinzu kommen die Verbindungen und Systeme, die zusätzlich noch Elemente enthalten, die im Gmelin-System vor Br bzw. J stehen, also insbesondere die basischen Salze und Verbindungen der Halogensauerstoffsäuren. Außerdem werden die entsprechenden Alkalidoppelsalze, vorzugsweise die Alkalibromometallate und Alkalijodometallate beschrieben.

Wie schon in allen früheren Lieferungen von „Seltenerdelemente“ Teil C werden für eine Verbindungsklasse allgemeingültige sowie vergleichbare Angaben in gesonderten Kapiteln vorausgestellt, die Behandlung der speziellen Systeme und Verbindungen schließt sich an. In physikalischen Dimensionen wird an Stelle der Symbole grad , $^{\circ}\text{C}$ und $^{\circ}\text{K}$ entsprechend dem SI-System nur noch „K“ benutzt, bei reinen Temperaturangaben kommen auch grad und $^{\circ}\text{C}$ noch zur Anwendung. Nur soweit es zur Vereinheitlichung erforderlich schien, wurden vorgefundene Werte umgerechnet. In anderen Fällen werden vor größeren Abschnitten Umrechnungsfaktoren angegeben. Nicht eingehend behandelt werden in dieser Lieferung die physikalischen Eigenschaften der Lanthanid-Ionen im Kristallgitter (Kristallspektren, Elektronenspinresonanz usw.), Leuchtstoffe und ähnliche anwendungstechnische Gebiete sowie die Komplexchemie. Diese Sachverhalte werden in späteren Bänden des Gmelin-Handbuchs beschrieben.

Den größten Umfang dieser Lieferung haben die Angaben über die Darstellung sowie die kristallographischen und thermodynamischen Eigenschaften der wasserfreien Dihalogenide und Trihalogenide. Im Falle der Dijodide wird gezeigt, daß außer salzartigen Verbindungen auch solche mit metallartigem Charakter auftreten. Sehr wenig ist über die Eigenschaften der Jodidhydrate bekannt. Auch die Angaben über die basischen Salze sind noch lückenhaft, ausgenommen einige Oxidhalogenide des Typs MOX mit $\text{X} = \text{Br}$ oder J . Bei der Beschreibung der Bromate stehen Darstellung und kristallographische Eigenschaften von Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ im Vordergrund, außerdem wurden auch IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Ein umfangreiches Kapitel ist den verschiedenen Verbindungstypen der Jodate und Perjodate gewidmet, wobei ähnliche Sachverhalte wie bei den Bromaten beschrieben werden. Für die meisten der am intensivsten untersuchten Perjodate des Typs $\text{MJO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wird angenommen, daß sie wahrscheinlich richtiger als $\text{MH}_2\text{JO}_6 \cdot (n-1)\text{H}_2\text{O}$ zu formulieren sind. In den Kapiteln über die Alkalibromometallate und die Alkalijodometallate werden vorzugsweise die Zustandsdiagramme der Systeme ABr-MBr_3 bzw. AJ-MJ_3 und einige Eigenschaften der Schmelzen behandelt. Systematische Untersuchungen über die Eigenschaften der in diesen Systemen auftretenden Verbindungen liegen nicht vor. Ammoniumdoppelsalze sind bis jetzt weder mit den Bromiden noch mit den Jodiden bekannt. Auch über Lithium- und Rubidiumjodometallate liegen keine Angaben vor.

Frankfurt am Main
Juli 1978

Hartmut Bergmann

Preface

The present volume treats compounds and systems which arise from Sc, Y, La, and Ln with Br or I. Included are compounds and systems with additional elements that precede iodine in the Gmelin System, particularly the basic salts and salts of oxohalogenic acids. Another topic is the alkali double salts, chiefly alkali bromometallates and iodometallates.

Like previous volumes of "Seltenerdelemente" Part C, both general and comparative data for a group of compounds are placed in a separate chapter before the treatment of specific systems and compounds. In lieu of the symbols grd, °C, and °K, only "K" is used for physical dimensions in accordance with the SI system, although simple temperatures may be given in grd or °C. Data in the literature are converted only if conversion appears desirable for the sake of uniformity. At the beginning of larger chapters on physical properties, the conversion factors are given. Detailed discussion of physical properties of rare earth ions in the crystal lattice (crystal spectra, electron spin resonance, etc.) and the coordination chemistry will be presented elsewhere; the phosphors will be described along with their technical applications.

The most voluminous chapters treat chiefly preparation, crystallography, and thermodynamic properties of the anhydrous dihalides and trihalides. In addition to salt-like diiodides, metal-like diiodides are revealed. Little is known about the properties of the iodide hydrates. The data on basic salts are also fragmentary except for some properties of the oxide halides MOBr or MOI. Main topics in the description of bromates are preparation and crystallographic properties of $M(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; some IR frequencies are given too.

A relatively voluminous chapter treats the many different iodates and periodates. As for the bromates, chiefly preparation and crystallography are presented. The periodates most studied have the general formula $\text{MIO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, frequently and probably also more accurately expressed as $\text{MH}_2\text{IO}_6 \cdot (n-1)\text{H}_2\text{O}$. Main topics of the chapters on alkali bromometallates and iodometallates are the phase diagrams of ABr-MBr_3 and Al-MI_3 systems and some melt properties. Little is known about the compounds formed in these systems. Nothing has been reported on lithium iodometallates, rubidium iodometallates, or ammonium double bromides or iodides.

Frankfurt am Main
July 1978

Hartmut Bergmann

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page X)

	Seite
18 Bromide	1
18.1 Moleküle und Ionen	1
18.1.1 Moleküle des Typs MBr	1
18.1.2 Moleküle des Typs MBr_2	2
18.1.3 Moleküle des Typs MBr_3	3
18.1.4 Ionen	6
18.2 Feste Bromide, Lösungen, Schmelzen	7
18.2.1 Vergleichende Angaben über Systeme $M-MBr_3$ mit $M=Sc, La, Ln$	7
18.2.2 Vergleichende Angaben über MBr_2 mit $M=Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb$	8
Bildung und Darstellung	9
Kristallographische Eigenschaften und Dichte	9
Thermische Eigenschaften	9
Farbe	11
Chemisches Verhalten	11
18.2.3 Vergleichende Angaben über MBr_3 mit $M=Sc, Y, La, Ln$	12
Bildung und Darstellung	13
Kristallographische Eigenschaften. Gitterschwingungen. Dichte	17
Thermische Eigenschaften	22
Schmelzpunkt	22
Schmelzenthalpie ΔH_f , Schmelzentropie ΔS_f	23
Dampfdruck und Siedepunkt	23
Thermodynamische Daten der Verdampfung und Sublimation	25
Thermodynamische Daten der Bildung	26
Molare Wärmekapazität	28
Enthalpie- und Entropie-Inkrement, freie Enthalpiefunktion und Standardentropie	28
Elektrische Leitfähigkeit von Schmelzen	30
Optische Eigenschaften	32
Chemisches Verhalten	33
18.2.4 Lösungen von MBr_3	36
Wäßrige Lösungen	36
Nichtwäßrige Lösungen	40
18.2.5 Vergleichende Angaben über $MBr_3 \cdot nH_2O$ mit $M=Sc, Y, La, Ln$	43
18.2.6 MBr_3 -Solvate organischer Verbindungen	46
Solvate mit Pyridin und Acetonitril	46
Solvate mit Dimethylformamid	46
Solvate mit Tetrahydrofuran	46
18.2.7 Angaben über einzelne Bromide	47
Scandiumbromide	48
Wasserfreie Scandiumbromide	48
Das System $Sc-ScBr_3$	48
„ Sc_2Br_3 “	48
$ScBr_2$ (?)	49
$ScBr_3$	49
Lösungen von $ScBr_3$	51
$ScBr_3 \cdot nH_2O$ mit $n=6, 5, 3$ (?)	52

	Seite
Yttriumbromide	53
YBr ₃	53
Lanthanbromide	54
Das System La-LaBr ₃	54
LaBr ₃ und dotiertes LaBr ₃	54
Bildung und Darstellung	54
Kristallographische Eigenschaften, Gitterschwingungen	54
Thermische Eigenschaften von mit Ln ³⁺ dotiertem LaBr ₃ (Ln=Pr, Er)	56
Magnetische Eigenschaften von mit Ln ³⁺ dotiertem LaBr ₃ (Ln=Pr, Nd, Er)	56
Brechungszahl	56
Chemisches Verhalten	57
Cerbromide	58
Das System Ce-CeBr ₃	58
CeBr ₃	58
Praseodymbromide	59
Das System Pr-PrBr ₃	59
PrBr ₃ und (La, Pr) Br ₃ -Mischkristalle	60
Neodymbromide	60
Neodym(II)-bromid NdBr ₂	60
Neodym(III)-bromid NdBr ₃	61
Lösungen von NdBr ₃	61
Promethiumbromid PmBr ₃	61
Samariumbromide	62
Phasen im System Sm-SmBr ₃	62
Samarium(II)-bromide	64
SmBr ₂	64
SmBr ₂ · H ₂ O	65
Samarium(III)-bromid SmBr ₃	65
Europiumbromide	66
Europium(II)-bromide	66
EuBr ₂	66
EuBr ₂ · H ₂ O	69
Europium(III)-bromid EuBr ₃	70
Gadoliniumbromide	71
GdBr ₃	71
Terbiumbromide	73
Wäßrige Lösungen von TbBr ₃	73
Dysprosiumbromide	74
Dysprosium(II)-bromid DyBr ₂	74
Holmiumbromide	74
Erbiumbromide	74
ErBr ₃	74
ErBr ₃ · 6H ₂ O	74
Thuliumbromide	75
Thulium(II)-bromid TmBr ₂	75
Ytterbiumbromide	75
Ytterbium(II)-bromid YbBr ₂	75
Ytterbium(III)-bromid YbBr ₃	76
Lutetiumbromide	76

19 Basische Bromide des Sc, Y, La und Ln	77
19.1 Oxidbromide	77
19.1.1 Vergleichende Angaben über MOBr mit M=Sc, Y, La, Ln	77
Bildung und Darstellung	77
Kristallographische Eigenschaften und Dichte	78
Thermische Eigenschaften	80
Optische Eigenschaften	81
Chemisches Verhalten	82
19.1.2 M_3O_4Br mit M=Nd, Sm, Eu, Tm, Yb	83
Bildung und Darstellung	83
Physikalische Eigenschaften	83
Chemisches Verhalten	84
19.1.3 Angaben über einzelne Oxidbromide	85
Scandiumoxidbromide	85
Oxidbromide von Y, La und Ce bis Nd	85
Promethiumoxidbromid	85
Samariumoxidbromide	85
Europiumoxidbromide	86
Europium(II)-oxidbromide	86
Eu_3OBr_4 ($EuO \cdot 2EuBr_2$)	86
Eu_4OBr_6 ($EuO \cdot 3EuBr_2$)	86
Weitere Europium(II)-oxidbromide	86
Europium(III)-oxidbromide	86
$EuOBr$	86
Eu_3O_4Br	87
Weitere Europium(III)-oxidbromide	87
Oxidbromide von Gadolinium bis Lutetium	87
19.2 Hydroxidbromide	87
Bildung und Darstellung	88
Kristallographische Eigenschaften	89
IR-Spektrum von $Sc(OH)Br_2 \cdot 5H_2O$	89
Chemisches Verhalten	89
19.3 Oxidhydroxidbromide	90
20 Bromate von Sc, Y, La und Ln	93
20.1 Vergleichende Angaben über $M(BrO_3)_3$ mit M=Y, La, Ln	93
20.2 Vergleichende Angaben über $M(BrO_3)_3 \cdot nH_2O$ mit M=Sc, Y, La, Ln	94
20.2.1 Bildung und Darstellung	95
$M(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$	95
$M(BrO_3)_3 \cdot nH_2O$ mit $n < 9$	96
20.2.2 Kristallographische Eigenschaften und Dichte	97
Habitus	97
Polymorphie	97
Gitterstruktur	98
Dichte	101
20.2.3 Thermische Eigenschaften	101
20.2.4 Optische und elektrische Eigenschaften	102
20.2.5 Chemisches Verhalten	104

	Seite
20.3 Lösungen von Bromaten	105
20.4 Angaben über einzelne Bromate	106
20.4.1 Scandiumbromate, Yttriumbromate	106
20.4.2 Lanthanbromate	106
20.4.3 Cerbromate	107
Cer(III)-bromate	107
Cer(IV)-bromate	107
20.4.4 Praseodymbromate	107
20.4.5 Neodymbromate	108
Nd(BrO ₃) ₃ ·9H ₂ O	108
Mischkristalle (Nd, Pr) (BrO ₃) ₃ ·9H ₂ O („Di(BrO ₃) ₃ ·9H ₂ O“)	109
20.4.6 Samariumbromate	110
Sm(BrO ₃) ₃ ·9H ₂ O	110
20.4.7 Europiumbromate	111
Eu(BrO ₃) ₃ ·9H ₂ O	111
20.4.8 Gadoliniumbromate	112
20.4.9 Terbiumbromate	112
20.4.10 Bromate des Dy bis Lu	112
21 Bromidfluoride der Lanthanide	113
22 Alkalibromometallate des Sc, Y, La und der Lanthanide	114
22.1 Systeme ABr-MBr₃ mit A=Alkalimetalle und M=Sc, Y, La, Ln	114
22.2 Lithiumbromometallate	116
22.2.1 Lithiumscandiumbromide	116
22.2.2 Lithiumcerbromid Li ₃ CeBr ₆	116
22.3 Natriumbromometallate	117
22.3.1 Natriumscandiumbromide	117
22.3.2 Natriumlanthanbromide	118
22.3.3 Natriumcerbromide	119
22.3.4 Natriumpraseodymbromide	119
22.3.5 Natriumneodymbromide	119
22.3.6 Natriumsamariumbromide	120
22.3.7 Natriumeuropiumbromide	121
22.3.8 Natriumgadoliniumbromide	121
22.3.9 Systeme NaBr-MBr ₃ -H ₂ O mit M=Dy, Ho, Er, Yb	122
22.4 Kaliumbromometallate	122
22.4.1 Kaliumscandiumbromide	122
22.4.2 Systeme KBr-MBr ₃ -H ₂ O mit M=La, Ln	124
22.5 Bromometallate von Oniumverbindungen	125
22.6 Rubidiumbromometallate	126
22.7 Caesiumbromometallate	128
23 Jodide	132
23.1 Moleküle und Ionen	132
23.1.1 Moleküle des Typs MJ	132

23.1.2	Moleküle des Typs MJ_2	133
23.1.3	Moleküle des Typs MJ_3	136
	Bildung	136
	Struktur und Bindung	136
	Spektren und Kraftkonstanten	136
	Ionisation	137
	Dissoziation	138
	Thermodynamische Daten	138
23.1.4	Ionen	141
23.2	Feste Jodide, Lösungen, Schmelzen	141
23.2.1	Vergleichende Angaben über Systeme $M-MJ_3$ mit $M=Sc, Y, La, Ln$	141
23.2.2	Vergleichende Angaben über MJ_2 mit $M=Sc, La, Ln$	144
	Bildung und Darstellung	144
	Kristallographische Eigenschaften. Dichte	146
	Thermische Eigenschaften	149
	Optische Eigenschaften	152
	Chemisches Verhalten	152
23.2.3	Vergleichende Angaben über MJ_x mit $x \approx 2.5$, $M=La, Ce, Pr$	153
23.2.4	Vergleichende Angaben über MJ_3 mit $M=Sc, Y, La, Ln$	154
	Bildung und Darstellung	155
	Kristallographische Eigenschaften. Dichte	159
	Thermische Eigenschaften	161
	Schmelzpunkt	162
	Thermodynamische Daten des Schmelzens	162
	Dampfdruck, Siedepunkt, Sublimation	163
	Thermodynamische Daten der Verdampfung und Sublimation	164
	Thermodynamische Daten der Bildung	166
	Molare Wärmekapazität	167
	Enthalpie-Inkrement. Entropie-Inkrement	167
	Standard-Entropie	168
	Freie Enthalpiefunktion	168
	Optische Eigenschaften	170
	Chemisches Verhalten	171
23.2.5	Lösungen von MJ_3 mit $M=Sc, Y, La, Ln$	173
	Wäßrige Lösungen	173
	Nichtwäßrige Lösungen	174
23.2.6	Vergleichende Angaben über $MJ_3 \cdot nH_2O$ mit $M=La, Ln$	175
23.2.7	Vergleichende Angaben über Solvate von MJ_3 mit N, N' -Dimethylformamid (DMF) mit $M=La, Ln$	176
23.2.8	Vergleichende Angaben über Polyjodide des Sc, La, Ln	176
23.2.9	Angaben über einzelne Jodide	177
	Scandiumjodide	177
	System $Sc-ScJ_3$	177
	ScJ_2	177
	ScJ_3	178
	$ScJ_3 \cdot 6H_2O$	179
	Yttriumjodide	180
	System $Y-YJ_3$	180

	Seite
YJ ₃	180
YJ ₃ ·nH ₂ O (n=3, 6, 9)	181
Lanthaniodide	182
System La-LaJ ₃	182
LaJ ₂	183
LaJ ₃	183
LaJ ₃ ·nH ₂ O mit n=4, 6, 9	184
Ceriodide	185
System Ce-CeJ ₃	185
CeJ ₂	186
CeJ ₃	186
CeJ ₃ -Lösungen	186
Praseodymiodide	187
System Pr-PrJ ₃	187
PrJ ₂	188
PrJ ₃	188
PrJ ₃ ·nH ₂ O mit n=9, 6	188
Neodymiodide. Neodympraseodymiodide	189
System Nd-NdJ ₃	189
NdJ ₂	189
NdJ ₃	190
NdJ ₃ ·9H ₂ O	191
NdJ ₃ -Lösungen	191
(Nd, Pr)J ₃ ·9H ₂ O-Mischkristalle	191
Promethiumjodid PmJ ₃	192
Samariumiodide	192
System Sm-SmJ ₃	192
SmJ ₂	192
SmJ ₂ -Lösungen	193
SmJ ₃	193
SmJ ₃ ·nH ₂ O mit n=4, 9	193
Europiumiodide	194
EuJ ₂	194
EuJ ₂ ·H ₂ O	195
EuJ ₂ -Lösungen	195
EuJ ₃ (?)	196
EuJ ₃ ·xH ₂ O	196
Gadoliniumiodide	197
System Gd-GdJ ₃	197
GdJ ₂	197
GdJ ₃	198
Terbiumiodide	198
Dysprosiumiodide	198
DyJ ₂	198
Holmiumiodide	198
System Ho-HoJ ₃	198
Erbiumiodide	198
System Er-ErJ ₃	199
Thuliumiodide	199

TmJ ₂	199
TmJ ₃	199
Ytterbiumjodide	199
YbJ ₂	199
YbJ ₂ -Lösungen	200
YbJ ₃	200
Lutetiumjodide	201
LuJ ₃	201
24 Basische Jodide des Sc, Y, La, Ln	202
24.1 Oxidjodide von La und Ln	202
24.1.1 Bildung und Darstellung	202
24.1.2 Eigenschaften	203
24.2 Hydroxidjodide von Sc, Y, La und Ln	205
24.2.1 Systeme M ₂ O ₃ -HJ-H ₂ O mit M=Y, La, Nd, Sm, Gd	205
24.2.2 M(OH) _x J _{3-x} ·nH ₂ O (1 ≤ x < 3, n=0 bis 5)	206
24.2.3 Oxidhydroxidjodide	209
25 Jodate und Perjodate von Sc, Y, La und Ln	210
25.1 Wasserfreie Jodate	210
25.1.1 Verbindungen des Typs M(JO ₃) ₃	210
Bildung und Darstellung	210
Kristallographische Eigenschaften. Dichte	211
Thermische Eigenschaften	213
Magnetische Eigenschaften	214
Optische Eigenschaften	214
Chemisches Verhalten	214
25.1.2 Wasserfreie Cer(IV)-jodate	220
Ce(JO ₃) ₄	220
Ce ₂ J ₂ O ₉	220
25.2 Jodat-Hydrate von Sc, Y, La und Ln	221
25.2.1 Verbindungen des Typs M(JO ₃) ₃ ·nH ₂ O	221
Überblick	221
M(JO ₃) ₃ ·6H ₂ O mit M=La, Nd	223
M(JO ₃) ₃ ·5H ₂ O mit M=La, Ln	224
M(JO ₃) ₃ ·4H ₂ O mit M=Y, Ln	224
M(JO ₃) ₃ ·3H ₂ O mit M=La, Ln	226
La(JC ₃) ₃ ·2.5H ₂ O	228
M(JO ₃) ₃ ·2H ₂ O mit M=Sc, Y, Ln	228
M(JO ₃) ₃ ·1.5H ₂ O mit M=Sc, La	229
M(JO ₃) ₃ ·H ₂ O mit M=Sc, Ln	229
M(JO ₃) ₃ ·0.5H ₂ O mit M=La, Ce	232
25.2.2 Cer(IV)-jodat Ce(JO ₃) ₄ ·H ₂ O	232
25.3 Wäßrige Jodatlösungen	233

25.4	La(JO₃)₃-Hydrosol	235
25.5	Hydrogenjodate von La, Pr, Nd und Sm	235
25.5.1	Das System La(JO ₃) ₃ -HJO ₃ -H ₂ O	235
25.5.2	M(JO ₃) ₃ · x HJO ₃ mit M = La, Pr, Nd, Sm, $0.82 \leq x \leq 1$	235
25.5.3	3 La(JO ₃) ₃ · HJO ₃ · 7 H ₂ O	236
25.6	Basische Jodate des Ce, Nd und Tb	236
25.7	Perjodate von Sc, Y, La und Ln	237
25.7.1	Überblick	238
25.7.2	Perjodate dreiwertiger Metalle	238
	Sc ₂ J ₄ O ₁₇ · 14 H ₂ O	238
	M ₄ J ₆ O ₂₇ · 24 H ₂ O mit M = Sc, Pr	239
	MJO ₅	239
	MJO ₅ · n H ₂ O bzw. MH ₂ JO ₆ · (n-1) H ₂ O	241
	Überblick	241
	EuJO ₅ · 14 H ₂ O bzw. EuH ₂ JO ₆ · 13 H ₂ O	242
	NdJO ₅ · 10 H ₂ O bzw. NdH ₂ JO ₆ · 9 H ₂ O	242
	ScJO ₅ · 7 H ₂ O bzw. ScH ₂ JO ₆ · 6 H ₂ O	242
	MJO ₅ · 6 H ₂ O bzw. MH ₂ JO ₆ · 5 H ₂ O mit M = Y, La, Pr, Nd, Sm	243
	MJO ₅ · 4 H ₂ O bzw. MH ₂ JO ₆ · 3 H ₂ O mit M = Y, Ln	243
	Bildung und Darstellung	243
	Kristallographische Eigenschaften	244
	Dichte	247
	Magnetische Eigenschaften	247
	Optische Eigenschaften	247
	Chemisches Verhalten	249
	MJO ₅ · 3 H ₂ O mit M = Sc, La	250
	PrJO ₅ · 2.5 H ₂ O bzw. PrH ₂ JO ₆ · 1.5 H ₂ O	251
	MJO ₅ · 2 H ₂ O bzw. MH ₂ JO ₆ · H ₂ O mit M = Sc, La, Pr, La ₂ H ₂ J ₂ O ₁₁ · 3 H ₂ O (?)	252
	Y ₆ J ₄ O ₂₃ · 6 H ₂ O (3Y ₂ O ₃ · 2J ₂ O ₇ · 6 H ₂ O) (?)	253
	M ₅ (JO ₆) ₃ mit M = Sc, Y, La, Ln	253
	Y ₄ J ₂ O ₁₃ · 11 H ₂ O	254
25.7.3	Cer(IV)-perjodate	254
	CeHJO ₆ · n H ₂ O (n = 0, 1, 3)	254
	Ce ₂ J ₂ O ₁₁	255
25.7.4	Lösungen von Seltenerdperjodaten	255
25.7.5	Basische Perjodate	255
26	Fluoridjodide der Lanthanide	256
27	Alkalijodometallate des Sc, Y, La, Ln und weitere Alkalidoppelverbindungen	257
27.1	Systeme AJ · MJ₃ mit A = Alkalimetalle, M = La, Ln	257
27.2	Natriumjodometallate	261
27.2.1	Natriumscandiumjodide	261
27.2.2	Das System NaJ · YJ ₃ · H ₂ O	261
27.2.3	Das System NaJ · LaJ ₃	262

Table of Contents

Seite

27.2.4	Das System NaJ-CeJ ₃	262
27.2.5	Das System NaJ-PrJ ₃	262
27.2.6	Natriumneodymjodide	262
27.2.7	Natriumsamariumjodide	263
27.2.8	Natriumgadoliniumjodide	264
27.2.9	Das System NaJ-DyJ ₃	264
27.2.10	Natriumerbiumjodide	264
27.3	Kaliumjodometallate	264
27.3.1	Das System KJ-YJ ₃ -H ₂ O	264
27.3.2	Kaliumlanthanjodide	265
27.3.3	Kaliumpraseodymjodide	265
27.3.4	Kaliumneodymjodide	266
27.3.5	Kaliumsamariumjodide	267
27.3.6	Kaliumgadoliniumjodide	267
27.3.7	Kaliumdysprosiumjodide	268
27.3.8	Kaliumerbiumjodide	268
27.4	Caesiumjodometallate	269
27.4.1	Dampfdruck und Gasphaseneigenschaften der Systeme CsJ-MJ ₃ und CsJ-MJ ₂ mit M = La, Ce, Nd, Sm	269
27.4.2	Caesiumlanthanjodide	270
27.4.3	Caesiumcerjodid	270
27.4.4	Caesiumpraseodymjodide	270
27.4.5	Caesiumneodymjodide	271
27.4.6	Caesiumsamariumjodide	271
27.4.7	Caesiumgadoliniumjodide	272
27.4.8	Caesiumdysprosiumjodide	272
27.4.9	Caesiumerbiumjodide	273
27.5	Pyridinium- und Triphenylphosphoniumjodometallate	273
27.6	Alkalijodometallate	273
27.6.1	KJO ₃ · 2 Ce(JO ₃) ₄ · 8 H ₂ O	273
27.6.2	Das System LiJO ₃ -Sm(JO ₃) ₃ -H ₂ O	274
27.7	Alkaliperjodometallate und Lösungen	274

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s.S. I)

	Page
18 Bromides	1
18.1 Molecules and Ions	1
Review in English	1
18.1.1 Molecules of the MBr Type	1
18.1.2 Molecules of the MBr_2 Type	2
18.1.3 Molecules of the MBr_3 Type	3
18.1.4 Ions	6
18.2 Solid Bromides. Solutions. Melts	7
18.2.1 Comparative Data on $M-MBr_3$ Systems with $M=Sc, La, Ln$	7
Review in English	7
18.2.2 Comparative Data on MBr_2 with $M=Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb$	8
Review in English	8
Formation. Preparation	9
Crystallographic Properties. Density	9
Thermal Properties	9
Color	11
Chemical Reactions	11
18.2.3 Comparative Data on MBr_3 with $M=Sc, Y, La, Ln$	12
Review in English	12
Formation. Preparation	13
Crystallographic Properties. Lattice Vibrations. Density	17
Thermal Properties	22
Melting Point	22
Enthalpy and Entropy of Fusion	23
Vapor Pressure. Boiling Point	23
Thermodynamic Data of Vaporization and Sublimation	25
Thermodynamic Data of Formation	26
Molar Heat Capacity	28
Enthalpy and Entropy Increments, Free Enthalpy Function, and Standard Entropy	28
Electrical Conductivity of Melts	30
Optical Properties	32
Chemical Reactions	33
18.2.4 Solutions of MBr_3	36
Review in English	36
Aqueous Solutions	36
Nonaqueous Solutions	40
18.2.5 Comparative Data on $MBr_3 \cdot nH_2O$ with $M=Sc, Y, La, Ln$	43
Review in English	43
18.2.6 MBr_3 Organic Solvates	46
Review in English	46
Solvates with Pyridine and Acetonitrile	46
Solvates with Dimethylformamide	46
Solvates with Tetrahydrofuran	46

18.2.7 Data on Individual Bromides	47
Review in English	47
Scandium Bromides	48
Anhydrous Scandium Bromides	48
The Sc-ScBr ₃ System	48
"Sc ₂ Br ₃ "	48
ScBr ₂ (?)	49
ScBr ₃	49
Solutions of ScBr ₃	51
ScBr ₃ ·nH ₂ O with n=6, 5, 3 (?)	52
Yttrium Bromides	53
YBr ₃	53
Lanthanum Bromides	54
The La-LaBr ₃ System	54
LaBr ₃ and Doped LaBr ₃	54
Formation. Preparation	54
Crystallographic Properties. Lattice Vibrations	54
Thermal Properties of LaBr ₃ Doped with Ln ³⁺ (Ln=Pr, Er)	56
Magnetic Properties of LaBr ₃ Doped with Ln ³⁺ (Ln=Pr, Nd, Er)	56
Refractive Index	56
Chemical Reactions	57
Cerium Bromides	58
The Ce-CeBr ₃ System	58
CeBr ₃	58
Praseodymium Bromides	59
The Pr-PrBr ₃ System	59
PrBr ₃ and (La, Pr) Br ₃ Solid Solutions	60
Neodymium Bromides	60
Neodymium(II) Bromide NdBr ₂	60
Neodymium(III) Bromide NdBr ₃	61
Solutions of NdBr ₃	61
Promethium Bromide PmBr ₃	61
Samarium Bromides	62
Phases in the Sm-SmBr ₃ System	62
Samarium(II) Bromides	64
SmBr ₂	64
SmBr ₂ ·H ₂ O	65
Samarium(III) Bromide SmBr ₃	65
Europium Bromides	66
Europium(II) Bromides	66
EuBr ₂	66
EuBr ₂ ·H ₂ O	69
Europium(III) Bromide EuBr ₃	70
Gadolinium Bromides	71
GdBr ₃	71
Terbium Bromides	73
Aqueous Solutions of TbBr ₃	73
Dysprosium Bromides	74
Dysprosium(II) Bromide DyBr ₂	74