

Beiträge zum thermischen Verhalten von Sulfaten

IX. * Einkristallstrukturverfeinerung der Metall(III)-sulfate $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Thomas Dahmen und Reginald Gruehn

Institut für anorganische und analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, Deutschland

Eingegangen am 11. Oktober 1991; in endgültiger Form: 16. Dezember 1991

Chrome(III)-sulfate / Aluminum(III)-sulfate / Chemical transport / Crystal structures

Abstract. Well shaped crystals of $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ could be prepared by chemical transport reactions using HCl ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) or SOCl_2 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) as transport agent. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ are isostructural to the rhombohedral modification of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and crystallize in the trigonal space group $R\bar{3}$ with $a = 8.1245(7)$ ($8.0246(4)$) Å and $c = 21.944(3)$ ($21.357(1)$) Å, $Z = 6$ (hexagonal setting). The crystal structures were refined to a residual $R = 0.035$ using 828 unique reflections with $|F| \geq 3 \sigma|F|$ for $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ and to $R = 0.026$ (772 unique reflections with $|F| \geq 3 \sigma|F|$) for $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Main building units of the two compounds are MO_6 -octahedra and SO_4^- -tetrahedra which are linked via common corners to a 3-dimensional network.

Einleitung

Während die Darstellung mikrokristalliner Pulver der bereits länger bekannten, rhomboedrisch kristallisierenden, wasserfreien Sulfate $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (Kokkoros, 1965) und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Kato und Diamon, 1979) in der Literatur beschrieben ist, bereitete die Präparation größerer, für Einkristalluntersuchungen geeigneter Kristallindividuen Schwierigkeiten. Nachdem wir

* Beitrag VIII siehe (Dahmen und Gruehn, 1992).

zeigen konnten, daß Kristalle des ebenfalls rhomboedrischen $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Dahmen und Gruehn, 1990) durch chemische Transportreaktionen (Schäfer, 1962) zugänglich sind, ist uns nun auf diesem Wege auch die Kristallisation der thermisch wenig stabilen Sulfate $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gelungen. Thermodynamischen Berechnungen zufolge (Dahmen, 1992) beträgt der Zersetzungsdruck in $\text{SO}_{3,\text{g}}$, $\text{SO}_{2,\text{g}}$ und $\text{O}_{2,\text{g}}$ bei 650°C 0,15 atm für die Chrom- und 0,17 atm bei der Al-Verbindung. In Anbetracht der geringen Stabilität und der Tatsache, daß binäres Aluminium(III)-oxid bislang noch nicht über einen chemischen Transport in geschlossenen Quarzglasampullen kristallisiert werden konnte, überrascht dieses Ergebnis besonders bei $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Der Zugang zu Kristallen der wasserfreien Sulfate des Chrom(III) und Aluminium(III) ermöglichte die Strukturverfeinerung anhand von Einkristalluntersuchungen.

Darstellung

Ausgehend von den Hydraten [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$: Fa. Merck; p. a.] wurden zunächst durch thermische Dehydratisierung ($T \approx 450^\circ\text{C}$) im getrockneten (konz. H_2SO_4) Luft-Strom pulverförmige Präparate der wasserfreien Sulfate dargestellt. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ wurde röntgenamorph, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kristallin erhalten.

Die Sulfate wurden als Ausgangsbodenkörper (bei T_2 ; $T_2 > T_1$) mit dem Transportmittel [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$: 1 atm HCl bei 298 K; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 20 mg SOCl_2 /Ampulle] in abgeschmolzenen Quarzglasampullen ($l \approx 10 \text{ cm}$, $d_{\text{innen}} \approx 1,5 \text{ cm}$, $V \approx 19 \text{ cm}^3$, Wandstärke: 1 mm) in den Temperaturgradienten eines Zweizonenofens gebracht. Während die Abscheidungsraten für $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ mit der mittleren Transporttemperatur stark ansteigen ($525 \rightarrow 425^\circ\text{C}$: 0,1 mg/h; $800 \rightarrow 700^\circ\text{C}$: 52 mg/h), liegen sie für $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in diesem Temperaturbereich im Mittel deutlich unter 1 mg/h (max. Transportrate 0,9 mg/h bei $\bar{T} = 575^\circ\text{C}$). $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (grün) und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (farblos) scheiden sich dabei bevorzugt in Form kleiner (Kantenlänge bis ca. 0,3 mm), meist würfelförmiger Kristalle auf der weniger heißen Seite bei T_1 ab.

Bemerkenswert ist, daß es hier bei mäßigen Temperaturen, verglichen mit den sonst zum Transport von oxidischen Feststoffen benötigten Bedingungen, gelang, eine Aluminium und Sauerstoff enthaltende Verbindung über chemische Transportreaktionen in kristalliner Form abzuscheiden. Bisherige Transportexperimente mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ unter Verwendung von HCl bzw. Cl_2 als Transportmittel ($\bar{T}_{\text{max.}} = 885^\circ\text{C}$) ergaben, offensichtlich aufgrund der ungünstigen Gleichgewichtslage, keinen Transporteffekt (Spiess, 1978). Eine eingehende quantitative Untersuchung des Transportverhaltens der beiden Sulfate ist vorgesehen (Dahmen, 1992).

Strukturverfeinerung

Unter einem Lichtmikroskop (mit Polarisationsfilter) wurden Kristalle von Cr₂(SO₄)₃ (isometrisch; 0,1 mm · 0,1 mm · 0,1 mm) und Al₂(SO₄)₃ (quaderförmig; 0,2 mm · 0,2 mm · 0,1 mm) ausgesucht. Die anhand von Filmaufnahmen nach der Drehkristall-, Weißenberg- und Präzessionsmethode (MoK α_1 -Strahlung) ermittelten systematischen Auslöschungsbedingungen stimmen mit der aufgrund der Isotypie der beiden Sulfate mit Fe₂(SO₄)₃ erwarteten Raumgruppe $R\bar{3}$ überein. Die aus der Literatur bekannte Metrik beider Verbindungen wurde ebenfalls bestätigt. Die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte zusammen mit der Messung der Reflexintensitäten der für die Strukturverfeinerung verwendeten Kristalle mittels eines automatischen Vierkreisdiffraktometers AED-2 (Fa. Siemens-Stoe). Mit variabler Abtastgeschwindigkeit (0,5°/s bis 2°/s) wurden für Cr₂(SO₄)₃ (Al₂(SO₄)₃) die Intensitäten von 4932 (4596) Reflexen des gesamten reziproken Raumes $[-11(-11) \leq h \leq 11(11); -11(-11) \leq k \leq 11(11); -31(-30) \leq l \leq 31(30); 6^\circ \leq 2\theta < 60^\circ]$ gemessen.

Nach der Reduktion unter Berücksichtigung des Lorentz- und des Polarisationsfaktors erfolgte für beide Datensätze eine empirische Absorptionskorrektur anhand der ψ -scan Daten von 10 ausgesuchten Reflexen. Für die Verfeinerung der beiden Strukturen unter Verwendung des Programms SHELX-76 (Sheldrick, 1976) verblieben nach der Datenmittelung 828 (Cr₂(SO₄)₃) bzw. 772 (Al₂(SO₄)₃) symmetrieunabhängige Reflexe mit $|F| \geq 3 \sigma|F|$.

Die Verfeinerung der Strukturparameter erfolgte unter Einbeziehung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148). Als Startwerte wurden die Punktlagen des als isotyp angesehenen rhomboedrischen Fe₂(SO₄)₃ (Christidis und Rentzeperis, 1976) eingesetzt. Unter Berücksichtigung aller Reflexe konvergierte der $R(R_w)$ -Wert¹ für Cr₂(SO₄)₃ bei 0,035(0,020) und für Al₂(SO₄)₃ bei 0,026(0,024) für jeweils 53 freie Parameter. Der in den abschließenden Rechenzyklen zusätzlich verfeinerte Extinktionsfaktor (Extin.)² ergab sich für Cr₂(SO₄)₃ zu 0,00045 und für Al₂(SO₄)₃ zu 0,000156. Lageparameter und die sich daraus ergebenden interatomaren Abstände beider Verbindungen sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefaßt.³

¹ $R_w = \frac{\sum \sqrt{w}(|F_o| - |F_c|)}{\sum \sqrt{w}|F_o|}$ mit $w = k/\sigma^2 F_o$. Cr₂(SO₄)₃ (Al₂(SO₄)₃): $k = 1,3858(2,1707)$.

² $F_{\text{corr}} = F_{\text{obs}} \cdot (1 - (\text{Extin.} \cdot F_{\text{obs}}^2)/\sin^2 \theta)$.

³ Die F_o/F_c -Tabellen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH., D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55730, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1. Lageparameter, Auslenkungsparameter, Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; Raumgruppe $R\bar{3}$; $a = 8,1245(7)$ Å, $c = 21,944(3)$ Å (hex. Aufstellung); Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}^*	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cr1	0	0	0,1439(0)	0,0050(2)	0,0050(2)	0,0052(3)	0	0	0,0025(1)
Cr2	0	0	0,3492(0)	0,0048(2)	0,0048(2)	0,0059(3)	0	0	0,0024(1)
S	0,2908(1)	0,2885(1)	0,2507(0)	0,0050(2)	0,0051(2)	0,0063(2)	-0,0008(2)	0,0003(2)	0,0021(2)
O1	0,8703(2)	0,3406(2)	0,1406(1)	0,0134(8)	0,0169(8)	0,0106(7)	0,0013(6)	0,0054(6)	0,0091(7)
O2	0,8094(2)	0,2509(2)	0,0342(1)	0,0126(8)	0,0111(8)	0,0126(7)	-0,0014(6)	-0,0064(6)	0,0065(6)
O3	0,0349(2)	0,2049(2)	0,0891(1)	0,0101(7)	0,0102(7)	0,0099(7)	0,0028(6)	0,0012(6)	0,0076(6)
O4	0,1062(2)	0,5244(2)	0,0675(1)	0,0093(7)	0,0065(7)	0,0149(8)	0,0020(6)	0,0050(6)	0,0026(6)

$d(\text{Cr1}-\text{O1}) = 1,947$ (3 ×); $d(\text{Cr1}-\text{O3}) = 1,956$ (3 ×); $d(\text{Cr2}-\text{O2}) = 1,943$ (3 ×); $d(\text{Cr2}-\text{O4}) = 1,973$ (3 ×);

$\text{O1}-\text{Cr1}-\text{O1} = 92,62$ (3 ×); $\text{O1}-\text{Cr1}-\text{O3} = 84,65$ (3 ×), $97,10$ (3 ×), $170,01$ (3 ×); $\text{O3}-\text{Cr1}-\text{O3} = 86,16$ (3 ×);

$\text{O2}-\text{Cr2}-\text{O2} = 91,18$ (3 ×); $\text{O2}-\text{Cr2}-\text{O4} = 88,97$ (3 ×), $89,54$ (3 ×), $179,26$ (3 ×); $\text{O4}-\text{Cr2}-\text{O4} = 90,30$ (3 ×);

$d(\text{S}-\text{O1}) = 1,467$; $d(\text{S}-\text{O2}) = 1,468$; $d(\text{S}-\text{O3}) = 1,468$; $d(\text{S}-\text{O4}) = 1,478$;

$\text{O1}-\text{S}-\text{O3} = 109,65$; $\text{O1}-\text{S}-\text{O4} = 107,63$; $\text{O1}-\text{S}-\text{O2} = 110,64$; $\text{O3}-\text{S}-\text{O4} = 110,15$; $\text{O3}-\text{S}-\text{O2} = 107,35$; $\text{O4}-\text{S}-\text{O2} = 111,44$

$$* T = \exp \{ -2 \pi (h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} + \dots) \}.$$

Tabelle 2. Lageparameter, Auslenkungsparameter, Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von Al₂(SO₄)₃; Raumgruppe $R\bar{3}$; $a = 8,0246(4)$ Å, $c = 21,357(1)$ Å (hex. Aufstellung); Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}^*	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Al1	0	0	0,1436(1)	0,0056(3)	0,0056(3)	0,0055(5)	0	0	0,0028(2)
Al2	0	0	0,3519(1)	0,0058(3)	0,0058(3)	0,0063(5)	0	0	0,0029(2)
S	0,2890(1)	0,2871(1)	0,2505(0)	0,0056(2)	0,0057(3)	0,0061(3)	-0,0006(2)	0,0003(2)	0,0026(2)
O1	0,1862(2)	0,1992(2)	0,1923(1)	0,0115(8)	0,0117(8)	0,0100(8)	-0,0045(6)	-0,0032(6)	0,0042(7)
O2	0,2174(2)	0,1455(2)	0,3017(1)	0,0116(8)	0,0120(8)	0,0118(8)	0,0052(6)	0,0039(6)	0,0057(7)
O3	0,4940(2)	0,3547(2)	0,2430(1)	0,0061(7)	0,0112(8)	0,0100(8)	-0,0009(6)	0,0011(6)	0,0039(6)
O4	0,2602(2)	0,4499(2)	0,2645(1)	0,0111(8)	0,0092(8)	0,0140(8)	-0,0037(6)	-0,0021(6)	0,0069(6)

$d(\text{Al1}-\text{O1}) = 1,866 (3 \times)$; $d(\text{Al1}-\text{O3}) = 1,866 (3 \times)$; $d(\text{Al2}-\text{O2}) = 1,876 (3 \times)$; $d(\text{Al2}-\text{O4}) = 1,871 (3 \times)$;
 $\text{O1}-\text{Al1}-\text{O1} = 91,94 (3 \times)$; $\text{O1}-\text{Al1}-\text{O3} = 85,69 (3 \times)$, $96,04 (3 \times)$, $171,74 (3 \times)$; $\text{O3}-\text{Al1}-\text{O3} = 86,69 (3 \times)$;
 $\text{O2}-\text{Al2}-\text{O2} = 90,58 (3 \times)$; $\text{O2}-\text{Al2}-\text{O4} = 89,28 (3 \times)$, $89,78 (3 \times)$, $179,26 (3 \times)$; $\text{O4}-\text{Al2}-\text{O4} = 90,36 (3 \times)$;
 $d(\text{S}-\text{O1}) = 1,463$; $d(\text{S}-\text{O2}) = 1,471$; $d(\text{S}-\text{O3}) = 1,461$; $d(\text{S}-\text{O4}) = 1,467$;
 $\text{O1}-\text{S}-\text{O3} = 110,16$; $\text{O1}-\text{S}-\text{O4} = 107,49$; $\text{O1}-\text{S}-\text{O2} = 110,53$; $\text{O3}-\text{S}-\text{O4} = 109,96$; $\text{O3}-\text{S}-\text{O2} = 107,50$; $\text{O4}-\text{S}-\text{O2} = 111,21$

$$* T = \exp \{-2 \pi (h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} + \dots)\}.$$

Beschreibung der Struktur und Diskussion

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gehören zu einer Serie von isotypen Sulfaten der allgemeinen Formel $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ mit $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Rh}, \text{Al}, \text{Ga}$ und In (Thierr-Sorel und Roux, 1968). Während vom Fe und In neben der rhomboedrischen Hochtemperaturmodifikation noch eine monokline Tieftemperaturform bekannt ist (Christidis und Rentzeperis, 1975; Tudo et al., 1974), findet sich kein Literaturhinweis auf eine vergleichbare Polymorphie bei den übrigen Sulfaten dieser Reihe. Auch bei den von uns durchgeführten Transportexperimenten mit Chrom- und Aluminiumsulfat wurde immer die rhomboedrische Form erhalten.

MO_6 -Oktaeder

Die beiden kristallographisch verschiedenen Metallatome dieser Verbindungen werden von 6 O-Atomen der Sulfatgruppen koordiniert. Diese untereinander nicht unmittelbar verknüpften Koordinationspolyeder unterscheiden sich nicht in ihrer Lagesymmetrie ($\sigma = 3$), wohl aber in der Geometrie. Während die M_2O_6 -Baueinheiten nur geringfügige Abweichungen von der idealen Oktaeder-Geometrie zeigen, kommt es bezüglich der O–M1–O Bindungswinkel zu deutlichen Abweichungen von der Idealgestalt (vgl. Tabelle 1 und Tabelle 2). Damit entspricht die Koordination der M1-Ionen der in den entsprechenden Sesquioxiden ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Struktur) anzutreffenden Umgebung der Kationen bei wenig verkürzten Bindungsabständen). Entlang der kristallographischen c -Achse sowie entlang $[1/3\ 2/3\ z]$ und $[2/3\ 1/3\ z]$ verlaufen gegeneinander versetzte Stapel dieser Oktaeder, in denen sich die beiden Baueinheiten nach dem Schema ...//Lücke (M1O_6) / (M2O_6) / Lücke / (M2O_6) / (M1O_6) / Lücke//... abwechseln (vgl. Abb. 1). Jeweils drei dieser Oktaederstapel sind untereinander durch drei Sauerstoffatome der Sulfat-Gruppen verknüpft.

SO_4 -Tetraeder

Diese zeigen die zu erwartende nahezu tetraedrische Gestalt. Ihre Geometrie unterscheidet sich nicht wesentlich von der in anderen, bereits genauer untersuchten Sulfaten (Dahmen und Gruehn, 1990). Der Mittelwert aller S–O-Bindungsabstände beträgt für $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 1,470 (1,466) Å und liegt damit in der bei vielen Sulfaten vorgefundenen Größenordnung. Über zwei Ecken (O1 und O2) einer Sulfatgruppe werden zwei MO_6 -Oktaeder (vgl. Abb. 1) innerhalb eines Stapels miteinander verknüpft. Die sich daraus ergebenden Gruppen ($\text{O}_3\text{M1O}_3/\text{O}_3\text{M2O}_3$) können als die grundlegenden Struktureinheiten der Verbindungen angesehen werden. Die Verbindung zu Oktaedern in benachbarten Stapeln erfolgt über die beiden verbleibenden Ecken (O3 und O4) der Sulfatgruppe.

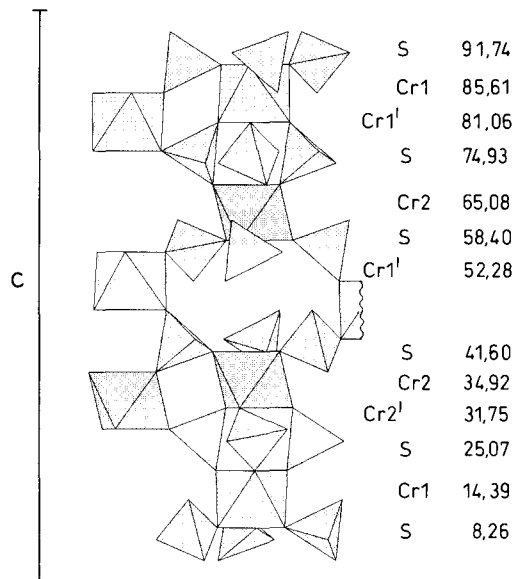


Abb. 1. Zwei Oktaederstapel [Cr1 und Cr2 in (0 1 z); Cr1' und Cr2' in (1/3 2/3 z)] mit den verknüpfenden SO₄-Gruppen (Blickrichtung entlang [1 1 0]; z/c-Koordinaten (* 100) für Cr und S sind angegeben).

Die Kristallstruktur von Cr₂(SO₄)₃ (Al₂(SO₄)₃) läßt sich damit als ein dreidimensionales Netzwerk aus eckenverknüpften MO₆-Oktaedern und SO₄-Tetraedern beschreiben (vgl. Abb. 1 und 2). Ein ähnliches Verknüpfungsmuster entsprechender Baueinheiten (MO₆ und PO₄) findet sich auch bei den Verbindungen des Typs NaM₂(PO₄)₃ mit M = Zr (Hagman und Kierkegaard, 1968) und Mo (Lii, Chen und Wang, 1989) sowie bei dem ebenfalls über chemische Transportreaktionen (Kaiser, 1990) zugänglichem Nb₂(PO₄)₃ (Leclaire et al., 1989). Während bei den hier vorgestellten M(III)-sulfaten die Lücken innerhalb der oben beschriebenen Oktaederstapel unbesetzt bleiben, werden diese in NaZr₂(PO₄)₃ und NaMo₂(PO₄)₃ durch Na-Ionen aufgefüllt.

Damit können die Vertreter der rhomboedrischen Fe₂(SO₄)₃-Struktur als □M₂(SO₄)₃ beschrieben werden. Eine Besetzung der auf (0 0 0) und (0 0 1/2) liegenden Lücken mit Na-Ionen ist auch bei dieser Verbindungsklasse möglich. Dies zeigt sich anhand der zum Fe(III)-sulfat isostrukturellen Verbindungen NaM(II)Rh(SO₄)₃ mit M(II) = Mg, Mn, Ni und Zn (Perret et al., 1975) und NaMgM(III)(SO₄)₃ mit M(III) = Al, Ga, In, Fe und Cr (Perret et al., 1974). Die Besetzung der Oktaederlücken mit Na und der Austausch von M(III) durch ein M(II) erfolgt bei diesen Verbindungen unter Erhalt des Strukturgerüsts von Fe₂(SO₄)₃. Die

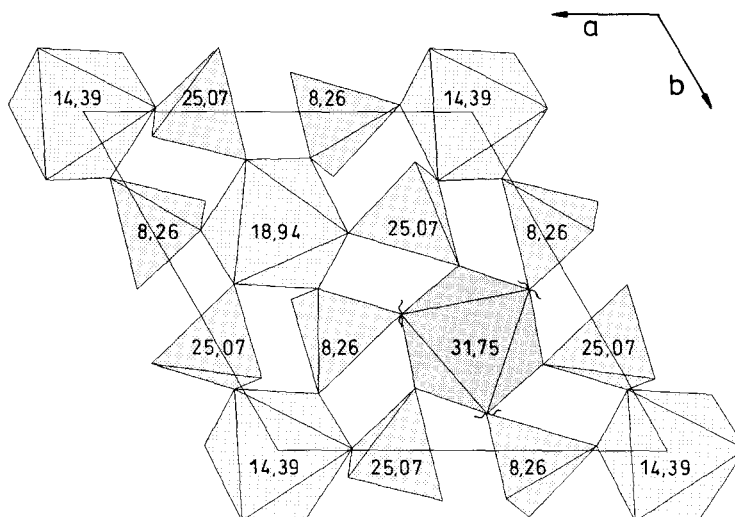


Abb. 2. Teilansicht des Strukturmodells von $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (Projektion auf die ab -Ebene). Das vollständige Modell ergibt sich aus vier übereinanderliegenden „Schichten“, in denen sich die Oktaeder wie in Abbildung 1 abwechseln (z/c -Koordinaten (* 100) sind für Cr und S angegeben).

Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten von M(II) und M(III) verdeutlicht hierbei die Stabilität dieses Grundgerüsts.

Dank. Herrn Dr. R. Glaum und Herrn Dipl.-Chem. F. Reinauer danken wir für ihren Rat, Herrn Dr. M. Serafin danken wir für die sorgfältige Messung der Einkristalldatensätze am Vierkreisdiffraktometer. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie haben wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

Literatur

- Christidis, P. C., Rentzeperis, P. J.: The crystal structure of the monoclinic $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Z. Kristallogr. **141** (1975) 233–245.
- Christidis, P. C., Rentzeperis, P. J.: The crystal structure of rhombohedral iron(3+) sulfate. Z. Kristallogr. **144** (1976) 341–352.
- Dahmen, T., Gruehn, R.: Zur Darstellung und Kristallstruktur von $\text{CrSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Z. Anorg. Allg. Chem. **586** (1990) 141–148.
- Dahmen, T., Gruehn, R.: Zum chemischen Transport von FeSO_4 mit NH_4Cl und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ mit Cl_2 und NH_4Cl . Experimente und Modellrechnungen. Z. Anorg. Allg. Chem. **609** (1992) 139–149.
- Dahmen, T.: Teil der geplanten Dissertation, Univ. Gießen (1992).
- Hagman, L., Kierkegaard, P.: The Crystal Structure of $\text{NaMe}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}$. Z. Acta Chem. Scand. **22** (1968) 1822–1832.
- Kaiser, U.: Diplomarbeit, Univ. Gießen (1990).

- Kato, E., Diamon, K.: Crystal structure of anhydrous aluminum sulfate. *Yogyo Kyokaiski* **87** (1979) 590–595.
- Kokkoros, P. A.: Röntgenuntersuchung der wasserfreien Sulfate der dreiwertigen Metalle Eisen, Chrom und Gallium. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **10** (1965) 45–51.
- Leclaire, A., Borel, M.-M., Grandin, A., Raveau, B.: A Mixed-Valence Niobium Phosphate with an Empty Nasicon Structure: Nb₂(PO₄)₃. *Acta Crystallogr.* **C45** (1989) 699–701.
- Lii, K. H., Chen, J. J., Wang, S. L.: NaMo₂(PO₄)₃: A New Phosphate of Mo(IV). *J. Solid State Chem.* **78** (1989) 93–97.
- Perret, R., Devaux, M., Couchot, P.: Identification cristallographique de quelques composés du sulfate de rhodium. *J. Less-Common Met.* **42** (1975) 43–50.
- Perret, R., Masse, R., Peter, J., Thierri-Sorel, A.: Les sulfates triples NaMgM^{III}(SO₄)₃, M^{III}: Al, Ga, In, Fe, Cr. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **278** (1974) 951–953.
- Schäfer, H.: *Chemische Transportreaktionen*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1962).
- Sheldrick, G. M.: SHELX-76 – Program for Crystal Structure Determination. Cambridge, U. K. (1976).
- Spiess, M.: Dissertation, Univ. Gießen (1978).
- Thierri-Sorel, A., Roux, A.: Identification par diffraction des rayons X des phases cristallisées observées lors de la déshydratation du sulfate d'indium. Relation d'isotypie dans la série des sulfates trivalents anhydres. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **266** (1968) 457–459.
- Tudo, J., Tudo, M., Jolibois, B., Perret, R.: Évolution thermique des sulfates acides MH(SO₄)₂ · 4H₂O des éléments IIIB: identification des deux formes cristallines dans la famille des sulfates anhydres M₂(SO₄)₃. *Rev. Chim. Minér.* **11** (1974), 489–497.