

## Die Kristallstruktur von Lanthantrifluorid

Von M. MANSMANN \*

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München

(Eingegangen am 25. August 1965)

### Abstract

The  $\text{LaF}_3$  structure has previously been described in the space group  $P6_3/mmc$  with two formula units per unit cell. Weak additional reflections on single-crystal photographs lead to a larger unit cell with  $a = 7.190 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.367 \pm 0.002 \text{ \AA}$ , space group  $P\bar{3}c1$ , and six  $\text{LaF}_3$  per unit cell. The structure has been refined by full-matrix least-squares computations. The deviation from the high symmetry is caused by displacements of the F ions.  $\text{LaF}_3$  is shown to be isotypic with  $\text{HoD}_3$ . The calculated ionic-lattice energy ( $-1151.6 \text{ kcal/mole}$ ) agrees with the energy calculated by a Born-Haber cycle ( $-1144.4 \text{ kcal/mole}$ ). The probable critical radius ratio for the change from the  $\text{LaF}_3$  to the orthorhombic  $\text{YF}_3$  structure is 0.94. For smaller ratios the  $\text{LaF}_3$  structure can be stabilized by anion vacancies.

### Auszug

Die  $\text{LaF}_3$ -Struktur wurde bisher in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle beschrieben. Schwache zusätzliche Reflexe auf Einkristallaufnahmen führen zu einer größeren Elementarzelle mit  $a = 7,190 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,367 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , Raumgruppe  $P\bar{3}c1$ , und 6  $\text{LaF}_3$  in der Zelle. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) verfeinert. Die Abweichung von der hohen Symmetrie wird durch Verschiebungen der Fluorionen bedingt.  $\text{LaF}_3$  ist isotyp mit  $\text{HoD}_3$ . Die berechnete Gitterenergie ( $-1151,6 \text{ kcal/mol}$ ) stimmt mit der aus einem Born-Haber-Zyklus berechneten überein ( $-1144,4 \text{ kcal/mol}$ ). Das Grenznadienverhältnis für den Übergang der  $\text{LaF}_3$ - zur rhombischen  $\text{YF}_3$ -Struktur liegt wahrscheinlich bei 0,94. Für kleinere Radienverhältnisse kann die  $\text{LaF}_3$ -Struktur durch Anionenleerstellen stabilisiert werden.

### Einleitung

Im Verlauf der Strukturbestimmung von  $\text{HoD}_3$  mit Neutronenbeugung (MANSMANN und WALLACE, 1964) stieß der Verfasser bei der Suche nach bekannten  $\text{AB}_3$ -Typen für eine mögliche Isotypiebeziehung zu  $\text{HoD}_3$  auf die  $\text{LaF}_3$ -Struktur. Seit längerer Zeit ist bekannt, daß salzartige Hydride, wozu

\* Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, 415 Krefeld-Uerdingen.

auch  $\text{HoD}_3$  gehört, die gleiche Struktur wie die entsprechenden Halogenide, insbesondere die Fluoride, besitzen. Bei der röntgenographischen Untersuchung der Trihydride der Seltenen Erden konnte gezeigt werden (PEBLER und WALLACE, 1962), daß die Trihydride von Samarium bis Lutetium ein Gitter aufweisen, in dem die Metallatome eine hexagonal dichte Kugelpackung mit einem  $c/a$ -Verhältnis von 1,80 bilden; es sollten demnach zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle enthalten sein. Die Neutronenbeugungsuntersuchung an  $\text{HoD}_3$  führte jedoch zu einer Elementarzelle mit sechs Formeleinheiten. Die größere Elementarzelle geht aus der ursprünglichen durch eine  $30^\circ$ -Drehung um die  $c$ -Achse und Verlängerung der  $a$ -Achse um den Faktor  $\sqrt{3}$  hervor. Auf Grund von Röntgenaufnahmen an  $\text{LaF}_3$ -Pulverpräparaten und an Einkristallen des natürlich vorkommenden Minerals Tysonit, einem Lanthan-Cerfluorid, kamen OFTEDAL (1929, 1931) und später SCHLYTER (1952) zu einem Strukturvorschlag für  $\text{LaF}_3$ , nach dem die Metallionen ebenfalls eine hexagonal dichte Kugelpackung mit einem  $c/a$ -Verhältnis von 1,775 bilden. OFTEDAL (1929) fand jedoch in einer Laue-Aufnahme, die im übrigen die volle hexagonale Symmetrie zeigte, einige schwache Reflexe, die nur mit einer dreimal größeren Elementarzelle erklärt werden konnten. Diese neue Zelle ist gegenüber der kleinen Elementarzelle um  $30^\circ$  um die  $c$ -Achse gedreht mit  $a' = a\sqrt{3}$ . Unter Berücksichtigung der Laue-Symmetrie und des Fehlens eines piezoelektrischen Effektes sollte die wahrscheinlichste Raumgruppe für die größere Zelle  $P6_3/mcm$  sein. SCHLYTER (1952) fand bei seinen Untersuchungen keine Reflexe, die für eine größere Elementarzelle sprechen. Seine Elementarzelle enthält also nur zwei Formeleinheiten und kann mit der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  beschrieben werden. Im Gegensatz dazu berichteten ZALKIN und TEMPLETON (1953), daß sie bei synthetischen  $\text{CeF}_3$ -Einkristallen Reflexe fanden, die nur mit der großen Elementarzelle von OFTEDAL mit  $Z = 6$  indizierbar sind.

Die Analogie zu den Befunden bei  $\text{HoD}_3$  ist offenkundig: In beiden Fällen kann die Anordnung der Metallionen mit einer hexagonal dichten Kugelpackung ( $Z = 2$ ) beschrieben werden. Bei genauerer Untersuchung erhält man jedoch Interferenzen, die nur mit einer größeren Elementarzelle ( $Z = 6$ ) erklärt werden können und auf Abweichungen von den speziellen Plätzen der kleinen Zelle beruhen müssen. Außerdem stimmen die beobachteten  $c/a$ -Verhältnisse in beiden Fällen sehr gut überein. Eine Isotypie beider Verbindungen ist also wahrscheinlich.

Während über die Gittergeometrie von  $\text{LaF}_3$  schon berichtet wurde (MANSMANN, 1964), sollen hier die Ergebnisse der Strukturbestimmung von Lanthantrifluorid mitgeteilt werden.

### Experimentelle Methode

Von einem größeren synthetischen  $\text{LaF}_3$ -Einkristall, der in dankenswerter Weise von Dr. H. GUGGENHEIM, Bell Telephone Co., Murray Hill, N.J., U.S.A. zur Verfügung gestellt worden war, wurde ein geeigneter Kristall der ungefähren Größe  $0,1 \times 0,15 \times 0,5$  mm abgespalten, an dem die Untersuchungen durchgeführt wurden. Der Kristall enthielt 1% Nd. Drehkristallaufnahmen um  $[210]$  der großen

Elementarzelle als Drehachse mit Zr-gefilterter MoK-Strahlung lieferten bis zur 15. Schicht wohlausgebildete Reflexe. Die Reflexe  $2h + k = 0 \pmod{3}$  waren intensiv, alle übrigen schwach. Nur die starken Reflexe können mit der kleinen Elementarzelle ( $Z = 2$ ) erklärt werden, nicht dagegen die schwachen, die zu ihrer Indizierung eine dreimal größere Elementarzelle mit einer um den Faktor  $\sqrt{3}$  größeren  $a$ -Achse erfordern. Die Gitterkonstanten ergaben sich zu  $a = 7,190 \pm 0,002 \text{ \AA}$  und  $c = 7,367 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,025$  (MANS-MANN, 1964). Daraus errechnet sich mit  $Z = 6$  eine Dichte  $\rho_R = 5,918 \text{ g/cm}^3$ , die mit der experimentellen Dichte  $\rho_{\text{pykn}} = 5,890 \text{ g/cm}^3$  gut übereinstimmt.

Zur Intensitätsbestimmung wurden Weissenberg-Äqui-Inklinations-Aufnahmen nach der Mehrfachfilm-Methode ebenfalls um [210] als Drehachse mit MoK $\alpha$ -Strahlung bis zur 15. Schichtlinie angefertigt. Die Intensität wurde visuell gegen einen Vergleichsmaßstab, der vom gleichen Kristall hergestellt war, geschätzt. Es wurde nach üblichen Methoden die Lorentz- und Polarisationskorrektur mit Hilfe eines selbst geschriebenen Programms auf der elektronischen Rechenmaschine IBM 7090 angebracht. Eine Absorptionskorrektur war überflüssig, da die Kristallgröße genügend nahe an der optimalen Dicke von 0,1 mm lag (linearer Absorptionskoeffizient  $\mu = 206 \text{ cm}^{-1}$ ). Da nur die schwachen Schichten für die Strukturbestimmung herangezogen wurden, war eine Korrektur für Extinktion nicht erforderlich. Aus Gründen der Kristallsymmetrie wurden zahlreiche äquivalente Reflexe in verschiedenen Schichten bis zu dreimal unabhängig gemessen. Um die dadurch gewonnene höhere Meßsicherheit dieser Reflexe bei der Verfeinerung zu berücksichtigen, wurde jeder der äquivalenten Reflexe bei der Verfeinerung als unabhängiger Reflex behandelt. Die Skalierung der einzelnen Schichten wurde im Verlauf der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des Programms von BUSING, MARTIN und LEVY (1962) auf der Rechenmaschine IBM 7090 durchgeführt.

Als Atomstreu Faktoren wurden für La $^{3+}$  die von THOMAS und UMEDA (1957), für F $^-$  die von BOYS (1958) den Berechnungen zugrunde gelegt.

### Strukturbestimmung

Die Auslöschungsregel  $h0l$  nur mit  $l = 2n$  führt bei Berücksichtigung der Reflexsymmetrie  $\bar{3} \frac{2}{m}$  auf die beiden möglichen Raumgruppen  $P3c1$  und  $P\bar{3}c1$ . Wegen der wahrscheinlichen Isotypie mit HoD $_3$ , für

das als Raumgruppe  $P\bar{3}c1$  gefunden wurde, und der Abwesenheit eines piezoelektrischen Effektes (OFTEDAL, 1931), wurde für  $\text{LaF}_3$  die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{3}c1$  zugrunde gelegt.

In Raumgruppe  $P\bar{3}c1$  können unter der Annahme plausibler Ionenradien für  $\text{La}^{3+}$  und  $\text{F}^-$  und einer hexagonal dichten Anordnung der Metallionen nur die folgenden Positionen besetzt sein:

$$\begin{aligned} & 6 \text{ La in } (f): x, 0, \frac{1}{4}; \text{ usw.} \\ & 12 \text{ F(1) in } (g): x, y, z; \text{ usw.} \\ & 4 \text{ F(2) in } (d): \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \text{ usw.} \\ & 2 \text{ F(3) in } (a): 0, 0, \frac{1}{4}; \text{ usw.} \\ \text{oder} & 2 \text{ F(3) in } (b): 0, 0, 0; \text{ usw.} \end{aligned}$$

Der Zusammenhang mit den früher zur Beschreibung benützten Raumgruppen ergibt sich aus Tab. 1.

Tabelle 1

Gegenüberstellung der Punktlagen für  $\text{LaF}_3$  in den verschiedenen Raumgruppen  
Die Parameter der kleinen Zelle ergeben sich aus denen von OFTEDAL gemäß  
 $x = X + Y; y = 2X - Y; z = \frac{1}{2} + Z$

Raumgruppe $P\bar{3}c1, Z = 6$ diese Arbeit	Raumgruppe $P6_3/mcm, Z = 6$ OFTEDAL (1931)	Raumgruppe $P6_3/mmc, Z = 2$ SCHLYTER (1952)
6 La in (f): $x 0 \frac{1}{4}$ , usw.	6 La in (g): $x 0 \frac{1}{4}$ , usw. mit $x = \frac{2}{3}$	2 La in (c): $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$ , usw.
12 F(1) in (g): $x y z$ , usw.	12 F(1) in (k): $x 0 z$ , usw. mit $x = \frac{1}{3}, z = 0,075$	4 F(1) in (f): $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ usw. mit $z = 0,57$
4 F(2) in (d): $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ , usw. 2 F(3) in (a): $0 0 \frac{1}{4}$ , usw.	4 F(2) in (c): $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$ usw. 2 F(3) in (a): $0 0 \frac{1}{4}$ , usw.	} 2 F(2) in (b): $0 0 \frac{1}{4}$ , usw.

Da angenommen wurde, daß die Bestimmungen von OFTEDAL (1931) und SCHLYTER (1952) die wesentlichen Punkte der Struktur richtig wiedergeben, war die Besetzung der Punktlage (a) und damit Einlagerung der F(3) in die Ebene der Metallionen von vornherein wahrscheinlicher als die von (b). Auch für  $\text{HoD}_3$  war die Besetzung der Position (a) durch zwei D(3) festgestellt worden. Im Verlauf der Verfeinerung der Struktur angestellte Rechnungen sprachen tatsächlich eindeutig für die Besetzung der Position (a).

Die Verfeinerung der  $\text{LaF}_3$ -Struktur wurde mit den Parametern der  $\text{HoD}_3$ -Struktur begonnen. Da hierbei nicht allzu große Abweichun-

gen von einer hochsymmetrischen Raumgruppe ermittelt werden sollten, wurden nur die schwachen Reflexe  $2h + k \neq 0 \pmod{3}$  herangezogen. Für die Reflexe  $2h + k = 0 \pmod{3}$  äußert sich die Abweichung von der höheren Symmetrie nur in einer kleinen Intensitätsdifferenz  $\Delta I$  gegenüber den Intensitäten, welche die hochsymmetrische Struktur allein erzeugen würde. Daher ließ sich wegen der unvermeidlichen Schätzfehler der starken Reflexe die Struktur von  $\text{LaF}_3$  wesentlich genauer aus den schwachen Reflexen allein bestimmen.

Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des ORFLS-Programms von BUSING, MARTIN und LEVY (1962), das die volle Matrix zur Minimalisierung des Ausdrucks

$$\sum_H w^H (F_o^H - s |F_c^H|)^2$$

benutzt. Dabei bedeuten  $w^H$  das Gewicht des Reflexes  $hkl$ ,  $F_o^H$  den beobachteten Strukturfaktor,  $F_c^H$  den berechneten Strukturfaktor,  $s$  den Skalierungsfaktor. Zur Verfeinerung wurden 678 Reflexe (davon 375 unabhängige) mit beobachtbarer Intensität verwendet. Wegen der geringen Intensität der verwendeten Reflexe wurden nicht-beobachtete Reflexe nicht zur Verfeinerung herangezogen.

Schon die ersten Rechnungen mit den Parametern der  $\text{HoD}_3$ -Struktur (La mit  $x = \frac{2}{3}$ , F(1) mit  $x = 0,356$ ,  $y = 0,028$ ,  $z = 0,096$ , F(2) mit  $z = 0,167$ ) bei festgehaltenem La-Parameter zeigten, daß damit eine befriedigende Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Strukturfaktoren nicht erzielt werden konnte. Die Verfeinerung zog erst an, als auch der La-Parameter variiert wurde.

Nach den ersten Verfeinerungsschritten wurde den Reflexen ein Gewichtssystem zugeordnet, das solche der kleinsten beobachtbaren Intensität mit dem Gewicht 0,2 bewertet und bis zu Reflexen einer Intensität, die für die Schätzung auf zwei Filmen ausreicht, linear auf das Gewicht 1 ansteigt, mit dem alle größeren Intensitäten gleichmäßig bewertet wurden.

Die Verfeinerung mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren ( $B$ ) lieferte die in Tab. 2 zusammengestellten Parameter. Die Änderungen des letzten Zyklus wirkten sich nicht mehr auf die letzte angegebene Dezimalstelle aus. Wie nicht anders zu erwarten, sind die Schweratomparameter um rund eine Größenordnung genauer als die Parameter der Fluorionen. Der Fehler der einzelnen Parameter wurde aus den Matrixelementen der Verfeinerung berechnet.

Tabelle 2. Parameter der isotropen Verfeinerung von  $LaF_3$   
Raumgruppe  $P\bar{3}c1$

Parameter	La in (f)	F(1) in (g)	F(2) in (d)	F(3) in (a)
$x$	$0,6583 \pm 0,0002$	$0,375 \pm 0,001$	$\frac{1}{3}$	0
$y$	0	$0,064 \pm 0,001$	$\frac{2}{3}$	0
$z$	$\frac{1}{4}$	$0,080 \pm 0,001$	$0,184 \pm 0,002$	$\frac{1}{4}$
$B$	$0,370 \pm 0,037$	$1,07 \pm 0,10$	$1,15 \pm 0,18$	$0,80 \pm 0,23$

Für den Zuverlässigkeitsfaktor  $R_w$ , der gemäß

$$R_w = \frac{\sqrt{\sum_H w^H (F_0^H - s |F_c^H|)^2}}{\sqrt{\sum_H w^H (F_0^H)^2}}$$

definiert ist, ergab sich der Wert 0,190.

Die Verfeinerung wurde fortgesetzt mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Form

$$\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl),$$

bis keine signifikante Änderung der Parameter mehr auftrat. Die endgültigen Werte der Orts- und Temperaturparameter sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Nur im Falle von F(1) liegt das Schwingungsellipsoid allgemein, während für die restlichen Positionen symmetriebedingte Einschränkungen gelten (LEVY, 1956), die ebenfalls in Tab. 3 angegeben sind.

Mit diesen Parametern wurden die in Tab. 4. wiedergegebenen Strukturparameter berechnet. Sie sind für die verschiedenen Schichtlinien der Weissenberg-Aufnahmen gesondert aufgeführt;  $h_{th}$  bedeutet

Tabelle 3. Atomkoordinaten für  $LaF_3$   
Raumgruppe  $P\bar{3}c1$

Parameter	La in (f)	F(1) in (g)	F(2) in (d)	F(3) in (a)
$x$	$0,6587 \pm 0,0002$	$0,3758 \pm 0,0011$	$\frac{1}{3}$	0
$y$	0	$0,0623 \pm 0,0013$	$\frac{2}{3}$	0
$z$	$\frac{1}{4}$	$0,0813 \pm 0,0009$	$0,1825 \pm 0,0017$	$\frac{1}{4}$
$\beta_{11}$	$0,0021 \pm 0,0003$	$0,0108 \pm 0,0016$	$0,00006 \pm 0,039$	$0,00004 \pm 0,027$
$\beta_{22}$	$\beta_{11}$	$0,0061 \pm 0,0015$	$\beta_{11}$	$\beta_{11}$
$\beta_{33}$	$0,0015 \pm 0,0004$	$0,0003 \pm 0,0013$	$0,0038 \pm 0,0020$	$0,0094 \pm 0,0038$
$\beta_{12}$	$0,0009 \pm 0,0002$	$0,0059 \pm 0,0013$	$\frac{1}{2}\beta_{11}$	$\frac{1}{2}\beta_{11}$
$\beta_{13}$	$0,00016 \pm 0,00003$	$-0,0002 \pm 0,0009$	0	0
$\beta_{23}$	$-\beta_{13}$	$0,0006 \pm 0,0009$	0	0

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren für LaF<sub>3</sub>.

Die berechneten Strukturaktoren sind mit folgenden Skalierungsfaktoren multipliziert (in Klammer: Schichtlinie): 0,208 (1); 0,213 (2); 0,198 (4); 0,229 (5); 0,237 (7); 0,229 (8); 0,222 (10); 0,224 (11); 0,218 (14)

h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
h <sub>rh</sub> = 1																								
0	1	2	2,3	1,0	1	0	2	1,9	-0,9	1	2	7	5,2	5,0	-1	7	-1	8,3	7,9	0	7	10	4,2	5,1
4	7,3	-5,0	4	8,9	7,5	0	4	0	7,3	-8,3	2	2	2	2,2	-0,5	-2	4,2	5,0	12	4,4	-4,1			
-1	3	0	2,0	2,7	6	2,9	-1,8	4	8,6	-8,9	-2	5,8	-3,9	-3	5,8	-3,9	-2	6,6	6,4					
1	6,7	9,6	-4	7,1	-5,2	0	2	0	4,5	3,8	-2	6,2	5,7	-4	8,1	5,4	-7	5,0	-5,6					
2	3,9	4,3	0	2	0	10,4	-12,7	-4	8,1	5,4	5	6,0	6,4	7	5,8	-6,5								
3	4,3	-5,2	2	2	0	5,3	4,8	-6	3,6	3,0	-1	8,4	-7,6	6	2,8	-3,4								
4	1,6	0,1	6	5,1	-5,7	1	8,2	8,0	-2	3,9	4,4	9	4,8	5,1	7	5,8	-6,5							
5	2,2	-0,9	8	5,3	4,4	2	1,9	1,8	-3	5,7	6,3	-1	4,3	-4,5	9	4,8	5,1							
6	2,4	-2,1	-2	7,7	4,2	3	6,3	-6,6	-4	3,2	-3,9	-2	3,5	-4,0	5	4,7	4,5							
7	5,3	-5,2	-1	4	0	3,7	-4,5	5	7,7	4,2	3	5,9	-6,0	6	2,8	-3,4								
-1	5,2	3,3	3	2,0	2,3	1	3,1	-1,7	6	3,7	-3,2	-2	3,9	4,4	7	5,8	-6,5							
-2	6,2	-5,4	4	4,8	4,3	2	2,9	3,2	7	5,5	-6,2	-9	4,0	2,9	-8	4,3	-4,5							
-3	5,5	5,3	5	5,2	-5,3	4	4,8	4,3	9	4,3	4,3	0	6,3	6,5	-1	9	0	3,5	3,2					
-4	3,8	3,6	7	2,2	1,4	5	2,2	-0,6	-1	3,2	-0,6	2	8,3	-8,5	1	7,1	7,3							
-5	5,9	-5,7	9	2,7	1,7	-2	4,4	-4,4	4	8,3	9,4	3	5,9	-6,0	3	6,8	-6,6							
-6	5,0	-4,5	-1	6,9	7,8	-3	6,9	6,5	6	7,4	-6,9	6	6,0	6,4	5	4,7	4,5							
h <sub>rh</sub> = 2																								
-2	5	0	4,1	4,6	-2	2,7	1,7	-5	6,2	-6,0	10	4,9	-4,9	8	7,0	6,2	5	4,7	4,5					
1	4,7	-3,4	-3	2,3	-2,4	-6	4,3	-4,8	-7	3,5	0,6	-2	7,0	-7,4	5	2,8	-3,4							
2	4,9	0,5	5	1,1	0,8	-7	3,5	0,6	-4	7,2	6,5	-4	3,2	3,7	6	2,8	-3,4							
3	5,1	5,3	6	4,3	-4,2	-8	5,2	-6,3	8	7,0	6,2	-4	3,2	3,7	5	4,7	4,5							
4	6,0	6,2	7	3,7	3,8	-7	5,5	-4,7	-10	4,9	-6,4	-3	4,7	-5,8	6	2,8	-3,4							
5	1,1	0,8	8	4,3	2,9	9	1,9	-3,1	-4	13	0	4,5	4,2	-3	4,7	-5,8								
6	4,3	-4,2	9	1,9	-3,1	-1	3,1	-1,7	8	5,4	7,9	-2	11	0	4,5	4,2								
7	3,7	3,8	-1	3,1	-1,7	-2	6,0	0,9	-10	4,9	-6,4	-3	13	0	5,3	-5,4								
8	4,3	2,9	-2	10,6	-10,4	5	6,9	7,1	6	4,1	-4,1	4	0	6	4,2	3,5								
9	1,9	-3,1	-3	5,5	-5,4	7	3,9	-2,4	7	3,3	4,1	8	4,5	-4,1	8	4,5	-4,1							
-1	4,8	3,6	-4	5,1	4,7	8	5,9	7,0	8	2,8	3,6	-8	5,4	7,9	-4	2,6	-0,6							
-2	10,6	-10,4	-5	5,3	4,6	-1	9,4	-9,3	-9	3,0	-3,9	-10	4,9	-6,4	-4	10,3	-10,3							
-3	5,5	-5,4	-6	6,3	-5,9	-2	3,8	4,0	10	3,0	-3,9	-4	13	0	4,9	-5,4								
-4	5,1	4,7	-8	5,5	5,1	-3	5,6	5,7	-2	6,5	-6,8	3	2	0	6,0	6,0								
-5	6,3	-5,9	-3	7	0	6,4	-7,3	-3	5,6	-5,3	5	1	2	3,0	1,9									
-8	5,5	5,1	4	4,9	-5,2	-4	4,1	-3,0	3	2	3	3,0	-2,7	6	6,6	-6,5								
h <sub>rh</sub> = 3																								
-3	7	0	6,4	-7,3	-5	5,2	5,3	-5	5,6	-5,3	5	1	2	3,0	1,9									
1	4,9	-3,6	6	4,9	-5,2	6	4,9	-5,2	-4	4,8	4,2	3	2	3	3,0	-2,7								
2	3,6	3,1	7	5,6	-5,2	7	5,6	-5,2	4	9,5	-7,6	4	9,5	-7,6	9	3,0	3,4							
4	7,5	-7,5	8	2,7	-0,6	8	2,7	-0,6	5	3,8	2,0	6	3,0	2,6	-1	6,0	-5,9							
5	3,3	-2,5	-1	3,2	3,0	9	3,3	3,6	6	3,0	2,6	7	5,9	-3,3	-2	6,0	0,6							
6	4,9	5,2	-2	5,2	4,9	10	3,0	-3,9	7	5,9	-3,3	-3	7,1	5,9	7	7,1	5,9							
7	5,6	5,2	3	5,6	5,2	-2	5,2	4,9	-2	5,2	4,9	-4	8,2	6,8	-3	8,2	6,8							
8	2,7	-0,6	4	5,2	4,9	-3	5,2	4,9	-3	3,5	2,6	-5	2,2	0,9	-5	2,2	0,9							
-1	3,2	3,0	6	6,8	7,8	4	6,8	7,8	-4	7,5	4,8	-6	5,5	-4,6	-6	5,5	-4,6							
-2	5,2	4,9	8	5,2	-6,1	5	5,2	-6,1	-5	8,0	-5,9	-7	4,7	4,2	-7	4,7	4,2							
-4	5,1	1,5	8	6,8	7,8	6	6,8	7,8	-7	2,1	1,5	-8	4,6	3,2	-8	4,6	3,2							
-5	4,4	3,7	-2	4,2	3,2	10	4,3	-3,4	-8	2,3	-2,6	-9	3,5	-3,4	-9	3,5	-3,4							
-6	4,2	3,5	-3	3,7	-3,7	-2	5,7	-5,1	2	3	0	4,6	5,3	-10	6,0	-6,2								
-8	3,8	-3,5	-4	7,3	-7,0	-3	3,7	-3,7	1	5	0	4,4	4,4	2	4	0	3,0	0,9						
h <sub>rh</sub> = 4																								
-4	9	1	7,6	7,4	-6	4,9	-5,9	2	1	2	7,0	-6,0	2	4	0	3,0	0,9							
3	6,5	-6,6	-8	4,9	6,1	3	6,5	5,9	2	5,9	0,6	1	4,7	-3,6	1	4,7	-3,6							
5	5,3	4,9	-10	5,7	-6,6	4	3,7	3,8	3	6,1	-6,1	2	2,0	0,3	2	2,0	0,3							
7	6,4	-6,3	4	3,3	2,9	5	7,4	-6,3	4	7,7	7,0	3	5,9	6,0	3	5,9	6,0							
9	5,7	4,9	5	3,3	2,9	6	5,6	-5,0	6	4,9	-4,7	5	8,1	-7,6	5	8,1	-7,6							
11	5,2	-3,5	6	5,6	-5,0	8	5,4	-3,0	7	3,9	-4,3	6	3,0	-3,0	6	3,0	-3,0							
13	5,1	4,4	8	4,9	-5,0	9	3,4	-3,0	8	4,0	3,3	7	9,9	-2,6	7	9,9	-2,6							
-1	5,6	-5,0	9	5,7	4,9	1	3	0	4,2	-4,8	9	3,6	3,5	9	3,7	-3,8								
-3	5,6	6,3	11	5,1	4,4	3	3,3	2,9	10	5,4	-6,5	10	5,4	-6,5	-1	9,5	10,0							
-5	5,9	-6,0	-1	5,6	-5,0	4	2,8	-2,1	-1	3,4	2,4	-1	3,4	2,4	-2	4,6	4,3							
-7	2,9	3,6	3	3,3	2,9	5	4,5	-4,8	-2	3,1	3,4	-2	11,5	-11,8	-3	6,7	-6,1							
-9	4,3	-4,4	4	2,8	-2,1	6	4,1	-3,1	-3	2,4	2,5	-3	6,8	6,2	-4	4,5	-3,2							
-11	3,2	3,7	5	4,5	-4,5	7	4,2	3,9	4	6,6	5,3	-4	6,6	5,3	-5	5,6	3,7							
h <sub>rh</sub> = 5																								
-5	11	0	5,6	5,2	-1	5,9	5,5	5	6,2	5,7	-5	4,6	-4,1	-5	4,6	-4,1	-7	8,4	-7,4					
2	5,7	-4,8	-2	4,6	5,6	-2	4,6	5,6	-1	8,9	-8,4	-6	7,1	-6,8	-9	4,5	4,2							
3	4,5	3,9	-3	3,3	-3,0	-3	3,3	-3,0	-2	2,9	1,8	-8	6,5	5,8	1	6	0	4,7	-4,2					
4	6,5	5,4	-4	5,1	-5,1	-3	3,0	2,6	-3	3,0	2,6	-9	2,5	-3,6	2	1	5	0	4,4	4,4				
6	4,8	-5,0	-5	4,0	4,7	-4	9,3	-7,4	-5	4,0	-2,0	1	9,1	-9,6	3	3,2	-3,6							
8	5,0	-5,7	-6	4,1	4,9	-7	4,2	-4,5	-7	3,1	2,3	2	3,1	2,2	4	3,4	-0,5							
10	5,0	-5,6	-7	4,2	-4,5	-6	14	0	5,0	5,9	3	2,2	7,8	5	5,9	6,5								
-2	7,0	-7,0	-8	4,5	4,1	0	5	0	5,3	5,0	4	2,0	2,2	7	3,5	-4,5								
-3	4,1	-3,7	0	5,0	5,9	2	11,4	-12,8	2	11,4	-12,8	5	3,3	-1,5	-1	8,6	-7,9							
-4	5,4	6,8	2	0	2	7,0	3,9	4	6,7	8,0	6	3,8	-3,9	-2	4,8	5,0								
-6	4,4	5,0	4	6,3	4,8	6	6,2	6,4	7	6,3	7,4	7	6,3	7,4	-3	4,1	3,9							
h <sub>rh</sub> = 6																								
-6	13	0	4,9	-5,4	6	3,2	-3,1	10	4,0	-2,3	-1	3,4	0,7	-5	6,1	-5,7	-5	6,1	-5,7					
1	4,9	-3,9	8	3,1	2,0	-2	5,9	-3,5	-2	5,6	-5,3	-2	5,6	-5,3	-6	3,7	3,0							
2	5,4	5,8	10	5,6	-4,4	-4	9,5	8,5	-3	8,1	-7,8	-3	8,1	-7,8	-7	6,6	6,1							
4	5,0	-4,5	-2	10,8	-11,8	-6	4,9	-4,9	-6	4,9	-4,9	-4	2,8	2,6	-9	2,8	-2,9							
5	4,5	-3,2	-4	5,5	4,4	-8	5,6	5,5	-9	6,7	7,1	-9	6,7	7,1	0	8	0	8,2	6,0					
6	5,5	4,7	-6	4,5	-5,3	-10	6,9	-7,4	-10	6,9	-7,4	-7	2,4	-0,7	2	9,7	-9,9							
7	4,5	3,4	-8	4,5	4,1	-1	7	0	4,6	-4,2	-7	2,4	-0,7	4	8,3	10,1								
8	3,8	-3,6	-8	4,5	4,1	-1	7	0	4,6	-4,2	-9	3,8	5,0	6	5,9	-6,6								
-2	4,4	2,8	1	2	0	2,0	2,6	1	6,1	-6,3	0	7	0	8,3	-8,8									
-8	17	0	5,9	4,7	2	3,8	4,1	3	3,8	3,6	2	3,7	4,1	10	4,3	-4,9								
-9	19	0	3,9	-3,5	3	4,2	5,0	4	3,6	-3,9	4</													



Schwingungsamplituden  $\mu^{(r)}$  (Å) der einzelnen Atome in Richtung der Hauptachsen  $r$  ihrer Schwingungsellipsoide berechnet, unter Benutzung der von WASER (1955) angegebenen Beziehung zwischen den  $\beta_{ik}$  und den  $\mu^{(r)}$ . Außerdem wurden die Lagen dieser Hauptachsen relativ zu einem kartesischen Koordinatensystem ermittelt, das durch die Gitterrichtungen [210], [010] und [001] definiert ist. In Tab. 5 sind die auf einer IBM 7090 mit Hilfe des Programms ORFFE von BUSING, MARTIN und LEVY (1964) gewonnenen Werte angegeben. Für F(2) und F(3) wurden keine Richtungen relativ zu [210] und [010] angegeben, da diese Atome auf Grund ihrer Punktsymmetrie ein Rotationsellipsoid der thermischen Schwingung parallel zur  $c$ -Achse bilden. Trotz der relativ großen Fehler, mit denen die  $\beta_{ik}$  behaftet sind, scheint das Ergebnis von der Struktur her sinnvoll zu sein (vgl. Beschreibung der Struktur): Die La-Atome schwingen, wie Tab. 5 zeigt, infolge ihrer hohen Masse weitgehend isotrop, dagegen sämtliche Fluoratome stark anisotrop. Die kleinste Schwingungsamplitude von F(1) liegt ungefähr in  $c$ -Richtung, wo sich seine beiden nächsten Nachbarn befinden (ein Fluoratom in 2,604 Å, ein Lanthanatom in 2,471 Å Entfernung). Seine stärkste Schwingung erfolgt in die größte Lücke zwischen Fluor- und Lanthannachbarn. F(2) und F(3) haben in der Ebene senkrecht  $c$  ihre drei nächsten Lanthannachbarn, dagegen befindet sich in  $c$ -Richtung erst im Abstand 3,684 Å ein weiteres

Tabelle 5

Mittlere thermische Schwingungsamplituden  $\mu^{(r)}$  und Lage der Hauptachsen der thermischen Schwingungsellipsoide bezogen auf die orthogonalen Achsen XYZ  
X ist die Richtung [210], Y und Z sind die kristallographischen  $b$ - und  $c$ -Achsen

Atom	$r$	$\mu^{(r)}$	$\theta_x$	$\theta_y$	$\theta_z$
La	1	$0,060 \pm 0,007$ Å	$107,2^\circ \pm 9,9^\circ$	$60,7^\circ \pm 17,9^\circ$	$34,9^\circ \pm 22,3^\circ$
	2	$0,062 \pm 0,005$	$148,8 \pm 0,2$	$121,2 \pm 0,2$	$90,0 \pm 0,5$
	3	$0,072 \pm 0,004$	$64,8 \pm 7,2$	$134,6 \pm 15,3$	$55,1 \pm 22,3$
F(1)	1	$0,020 \pm 0,082$	$87,6 \pm 5,7$	$104,4 \pm 16,1$	$14,6 \pm 16,0$
	2	$0,090 \pm 0,013$	$84,8 \pm 11,5$	$164,4 \pm 15,5$	$104,6 \pm 16,1$
	3	$0,146 \pm 0,011$	$5,8 \pm 10,8$	$84,3 \pm 11,3$	$91,0 \pm 6,2$
F(2)	1	$0,01 \pm 0,05$			90
	2	$0,01 \pm 0,05$			90
	3	$0,102 \pm 0,026$	90	90	0
F(3)	1	$0,01 \pm 0,05$			90
	2	$0,01 \pm 0,05$			90
	3	$0,161 \pm 0,033$	90	90	0



Schiebt man diese Schichten so zusammen, daß sich die Fluoratome benachbarter Fluorschichten, zwischen denen kein Lanthanatom sitzt, gegenseitig etwas nähern, so entstehen gewellte Fluorebenen, durch die eine dichtere Packung der Schichten möglich wird. In der Richtung der  $c$ -Achse treten unendliche Ketten der Folge  $F(0-z) - La(\frac{1}{4}) - F(\frac{1}{2}+z) - F(1-z) -$  usw. auf, die von Ketten der Folge  $F(0+z) - F(\frac{1}{2}-z) - La(\frac{3}{4}) - F(1+z) -$  usw. umgeben sind.

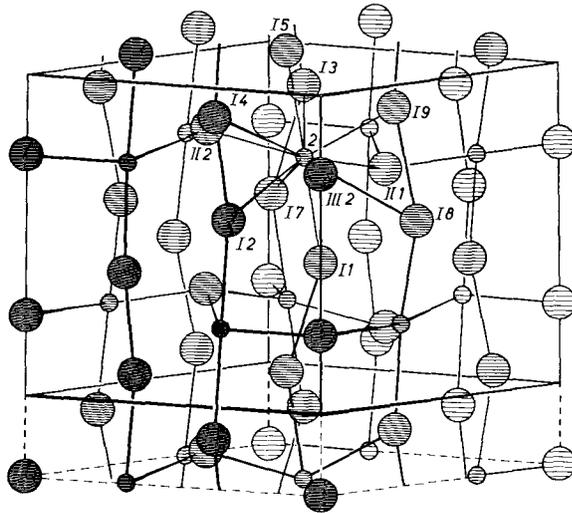


Fig. 2. Die Struktur von  $LaF_3$ . Kleine Kreise La, große F. Die Bezeichnung der Atome stimmt mit der von Abb. 1 überein.

In der tatsächlichen Struktur von  $LaF_3$  wird eine noch dichtere Packung der Schichten möglich, wenn die Sechsecke der gewellten Fluorebenen in der Ebene gleichsinnig etwas gedreht werden. Aufeinanderfolgende Fluorebenen sind entgegengesetzt verdreht. Dadurch liegen die Fluoratome verschiedener Schichten nicht mehr genau übereinander, sondern mehr auf Lücke. Die vorher geraden Ketten parallel  $c$  sind nun gewinkelt (in Fig. 2 durch Verbindungslinien angedeutet). Wie an einem Modell leicht zu sehen ist, werden durch die Verdrehung zwei Drittel der Sechsecke trigonal verdrückt, indem die Fluoratome abwechselnd einmal auf das Zentrum der Sechsecke hin-, einmal von ihm wegbewegt werden. Die auf das Zentrum zubewegten Fluoratome würden jedoch in sehr enge Nachbarschaft zu Fluoratomen der  $LaF$ -Schichten gelangen [F(2)], so daß diese soweit aus ihrer Ebene treten, bis ein normaler F—F-Abstand

resultiert. Dadurch werden auch die LaF-Schichten in Wirklichkeit leicht gewellt. Insgesamt läßt sich die tatsächliche Struktur von  $\text{LaF}_3$  auf Grund ihrer gegenüber der hochsymmetrischen Anordnung höheren Packungsdichte verstehen.

Die Koordinationszahl von Lanthan in der  $\text{LaF}_3$ -Struktur ist 11. In Fig. 2 ist die Koordination der Fluorionen um ein Lanthanion eingezeichnet. Fig. 3 zeigt das Koordinationspolyeder von Lanthan in der gleichen Projektionsrichtung wie Fig. 2. Es wird gebildet durch vier Fluoratome (I4, I3, I5, I9) einer oberen, vier Fluoratome (I2, I7, I1, I8) einer unteren Fluorschicht und drei Fluoratome (II1, II2, III2) der dazwischen liegenden LaF-Schicht.

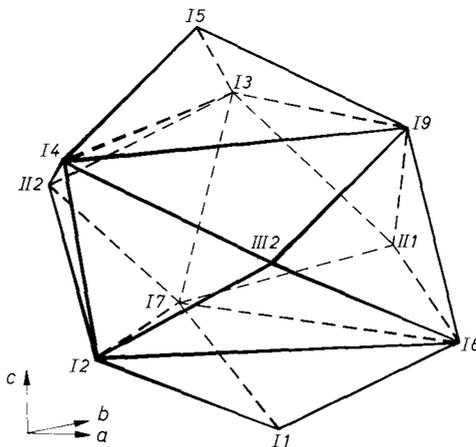


Fig. 3. Koordinationspolyeder von Lanthan. Die Projektionsrichtung entspricht Abb. 2. Gleiche Bezeichnung der Atome wie in Abb. 1

Die F(1) weisen eine leicht verzerrt trigonal-pyramidale Koordination von Lanthan auf. F(2) und F(3) sind von drei Lanthanatomen umgeben, die ein gleichseitiges Dreieck bilden, wobei die F(2) über, die F(3) genau in der Dreiecksebene liegen.

Die Abstände der Struktur sind in Tab. 6 wiedergegeben. Die Werte wurden unter Benützung des ORFFE-„Function and Error“-Programms von BUSING, MARTIN und LEVY (1964) an der elektronischen Rechmaschine IBM 7090 erhalten. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Fluorionen beträgt  $2,604 \text{ \AA}$  für die benachbarten F(1) der La—F—F—La-Ketten in *c*-Richtung. Legt man für diese Fluorionen den Ionenradius von  $1,22 \text{ \AA}$  für die Koordinationszahl 4 zugrunde (FUMI, 1959), so erscheint der gefundene Abstand völlig

Tabelle 6. *Abstände in LaF<sub>3</sub>*

Zahlen in Klammern geben die Häufigkeit des betreffenden Abstandes an.  
 Bezifferung wie in Abb. 1, ' bezeichnet bei zwei übereinander liegenden Atomen  
 das untere

La—La	1—2	4,102 ± 0,001 Å	(4)
	1—3	4,251 ± 0,002	(2)
	1—4	4,333 ± 0,001	(2)
	1—5	4,426 ± 0,001	(4)
La—F(1)	2—II1	2,471 ± 0,007	(2)
	2—II2(I9)	2,476 ± 0,007	(2)
	2—II3(I7)	2,607 ± 0,006	(2)
	2—II4(I8)	3,070 ± 0,008	(2)
La—F(2)	5—II1	2,420 ± 0,003	(2)
	5—II2	3,970 ± 0,010	(2)
La—F(3)	5—III1	2,454 ± 0,001	(1)
F(1)—La	II—2	2,471 ± 0,007	(1)
	II—7	2,476 ± 0,007	(1)
	II—5	2,607 ± 0,006	(1)
	II—6	3,070 ± 0,008	(1)
F(1)—F(1)	II—I5	2,604 ± 0,013	(1)
	II—I7	2,651 ± 0,012	(1)
	II—I2(I8)	2,779 ± 0,008	(2)
F(1)—F(2)	II—II1'	2,660 ± 0,011	(1)
	II—II1	2,806 ± 0,011	(1)
	II—II2'	2,806 ± 0,008	(1)
F(1)—F(3)	II—III2'	2,799 ± 0,006	(1)
	II—III2	3,500 ± 0,007	(1)
F(2)—La	II1—2	2,420 ± 0,003	(3)
	II1—5	3,970 ± 0,010	(3)
F(2)—F(1)	II1—I3	2,669 ± 0,011	(3)
	II1—I1	2,806 ± 0,011	(3)
	II1—I7	2,806 ± 0,008	(3)
F(2)—F(2)	II1—II1'	3,684 ± 0,001	(2)
F(3)—La	III2—6	2,454 ± 0,001	(3)
F(3)—F(1)	III2—I1(I5)	2,799 ± 0,006	(6)
	III2—I8(I9)	3,500 ± 0,007	(6)
F(3)—F(3)	III2—III2'	3,684 ± 0,001	(2)

plausibel. Für den Abstand La—F(1) ergibt sich als kleinster Wert 2,471 Å; mit dem Ionenradius für La<sup>3+</sup> von AHRENS (1952), korrigiert auf KZ 11, von 1,26 Å und dem Radius von F<sup>-</sup> von 1,22 Å errechnet sich ein kleinster Abstand von 2,48 Å, der mit dem gefundenen gut übereinstimmt. Ähnliche Überlegungen zeigen, daß auch die Abstände La—F(2) von 2,420 Å und La—F(3) mit 2,454 Å, wobei die Fluorionen die Koordinationszahl 3 aufweisen, vernünftig liegen (1,26 Å für La<sup>3+</sup> und 1,18 Å für F<sup>-</sup> der KZ 3 ergibt 2,44 Å).

### Vergleich der LaF<sub>3</sub>-Struktur mit der YF<sub>3</sub>-Struktur

Die Lanthanidtrifluoride kristallisieren in zwei Strukturtypen, dem LaF<sub>3</sub>-Typ und dem rhombischen YF<sub>3</sub>-Typ, der von ZALKIN und TEMPLETON (1953) aufgeklärt wurde. Ein YF<sub>3</sub>-Gitter weisen die Trifluoride von Samarium bis Lutetium auf, während die von Lanthan bis Neodym im LaF<sub>3</sub>-Typ kristallisieren. Daneben konnten auch SmF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>, HoF<sub>3</sub> und TmF<sub>3</sub> in der LaF<sub>3</sub>-Modifikation erhalten werden.

Im YF<sub>3</sub>-Strukturtyp wird das Koordinationspolyeder um Yttrium durch 6 Fluoratome an den Ecken eines verzerrten trigonalen Prismas mit beträchtlichen Abweichungen von der trigonalen Symmetrie gebildet und drei weiteren Fluoratomen, welche die Rechteckseiten des Prismas besetzen, wodurch ein verzerrtes Tetrakaidekaeder als Koordinationspolyeder resultiert. Der wesentliche Unterschied zu LaF<sub>3</sub> besteht darin, daß im LaF<sub>3</sub> die beiden Dreieckseiten des Prismas je ein weiteres Fluoratom (Fig. 3, I5, I1) tragen. Die Tetrakaidekaeder im YF<sub>3</sub> sind über gemeinsame Dreiecksflächen des Prismas mit dem nächsten verbunden, während im Lanthankoordinationspolyeder der LaF<sub>3</sub>-Struktur an dieser Stelle zwei Fluorionen aneinander stoßen.

Um das Auftreten dieser beiden Strukturtypen in der Reihe der Lanthanidtrifluoride zu verstehen, wurden Abschätzungen der Gitterenergie vorgenommen. Die Gitterenergie eines Ionenkristalls,  $U_G$ , kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$U_G = U_M + U_{\text{Rep}} + U_W + U_{\text{Vib}};$$

dabei bedeuten  $U_M$  die elektrostatische (Madelung-)Energie des Gitters,  $U_{\text{Rep}}$  die Abstoßungsenergie,  $U_W$  die Van-der-Waals-Energie (Dipol—Dipol-, Dipol—Quadrupol-Wechselwirkungen),  $U_{\text{Vib}}$  die Schwingungsenergie. Explizit wurden nur die elektrostatische Gitterenergie und die Abstoßungsenergie berücksichtigt. Obgleich die Van-der-Waals-Energie und die Schwingungsenergie nur etwa 1%<sub>0</sub>

der elektrostatischen Gitterenergie ausmachen, können die vernachlässigten Terme im Einzelfall für das Auftreten einer Struktur verantwortlich sein.

Die elektrostatische Gitterenergie wurde mit Hilfe eines Programms von WRIGHT und BLAKE (1962) auf der IBM 7090 errechnet. Das Programm beruht auf der Methode von EWALD (1921) und benützt die von BERTAUT (1952) mit Hilfe der Faltungstheorie abgeleiteten Formeln zur Berechnung der Madelungenergie eines Ionenkristalls.

Für die Berechnung des Abstoßungsanteils der Gitterenergie wurde die Born-Mayer-Form der Abstoßungsenergie (BORN und MAYER, 1932) zugrunde gelegt.  $U_{\text{Rep}}$  kann danach für eine binäre Ionenverbindung geschrieben werden:

$$\begin{aligned} U_{\text{Rep}} = & b\beta_{+-} \exp [(r_+ + r_-)/\varrho] \cdot \sum_i M_i \exp (-r_i/\varrho) \\ & + b\beta_{++} \exp [2r_+/\varrho] \cdot \sum_j M_j \exp (-r_j/\varrho) \\ & + b\beta_{--} \exp [2r_-/\varrho] \cdot \sum_k M_k \exp (-r_k/\varrho); \end{aligned}$$

dabei bedeuten  $b$  der Abstoßungsparameter in erg,  $\varrho$  der Weichheitsparameter in Å;  $\beta_{pq}$  sind Koeffizienten, die die Abhängigkeit der Abstoßungsenergie von der Ladung und der Elektronenkonfiguration berücksichtigen;  $r_+$  ist der Ionenradius des Kations,  $r_-$  der des Anions,  $r_i, r_j, r_k$  sind Abstände zwischen Anion und Kation, bzw. Kation und Kation, bzw. Anion und Anion,  $M_i, M_j, M_k$  sind die entsprechenden Häufigkeiten dieser Abstände, wobei darin berücksichtigt ist, daß jeder Abstand nur einmal gezählt werden darf. Wegen der großen Abstände  $r_j$  zwischen den Kationen wurden die Kationen-Kationen-Abstoßungsglieder nicht in die Rechnung einbezogen.

In zahlreichen bisher durchgeführten Untersuchungen an verschiedenen Ionenverbindungen (vgl. z.B. TOSI, 1964) ergaben sich  $b$  und  $\varrho$  als weitgehend universelle Konstanten zu  $0,25 \cdot 10^{-12}$  erg bzw.  $0,333$  Å. Für  $r_+$  wurden die auf die Koordinationszahl korrigierten Werte von Ahrens (1952) herangezogen ( $\text{La}^{3+}$ :  $1,26$  Å für KZ 11,  $\text{Y}^{3+}$ :  $1,00$  Å für KZ 9). Als Wert für  $\text{F}^-$  wurde der von FUMI (1959) angegebene verwendet ( $\text{F}^-$ :  $1,20$  Å für  $\text{LaF}_3$  mit mittlerer KZ 3,67, bzw.  $1,18$  Å für  $\text{YF}_3$  mit KZ 3). Für die  $\beta_{pq}$  ergibt die Theorie die Werte  $1,25$  für  $\beta_{+-}$  und  $0,75$  für  $\beta_{--}$ . Aus der Analyse der elastischen Konstanten von  $\text{CaF}_2$  bei tiefen Temperaturen bestimmten REITZ, SEITZ und GENBERG (1961) experimentell die  $\beta_{pq}$  und fanden Überein-

stimmung mit dem theoretischen Wert von  $\beta_{-}$ , dagegen erwies sich der theoretische Wert von  $\beta_{+}$  um den Faktor 3 zu klein. Für die Rechnung wurde daher für  $\beta_{+}$  3,75 gewählt, was auch im Falle von  $\text{LaF}_3$  und  $\text{YF}_3$  angenähert richtig sein sollte. Die Werte der Abstoßungsenergie wurden mit einem selbstgeschriebenen Programm auf der IBM 7090 berechnet.

Die ersten Rechnungen galten der Frage, ob es aus gitterenergetischen Gründen verständlich sei, daß  $\text{LaF}_3$  nicht in der hochsymmetrischen Struktur von OTTEDAL (1931) bzw. SCHLYTER (1952) kristallisiert. Die Gitterenergien  $-U_M$  ergaben sich in kcal/mol zu 1285,4 für die hochsymmetrische Anordnung und zu 1281,0 für die wirkliche Struktur von  $\text{LaF}_3$ . Mit den oben angegebenen Parametern ergab die Berechnung der Abstoßungsenergie  $U_{\text{Rep}}$  für den Strukturvorschlag von SCHLYTER 138,1 kcal/mol, für die  $\text{LaF}_3$ -Struktur dagegen 129,4 kcal/mol. Im ersten Fall erhält man daraus gemäß  $U_G \approx U_M + U_{\text{Rep}}$  eine Gitterenergie von  $-1147,3$  kcal/mol, während sich für die tatsächliche Struktur ein Wert von  $-1151,6$  kcal/mol berechnet. Danach wäre die gefundene Struktur um 4,3 kcal/mol stabiler als die hochsymmetrische Struktur. Die Unterschiede der beiden vernachlässigten Energieglieder für die diskutierten Anordnungen können weitere 2 bis 3 kcal/mol ausmachen, um die der Wert der Stabilisierungsenergie zusätzlich unsicher ist.

Um einen Anhalt für die Zuverlässigkeit der berechneten Gitterenergie zu gewinnen, wurde die Bildungsenthalpie  $U_{\text{Kr}}$  von  $\text{LaF}_3$  bei Zimmertemperatur aus den Ionen bei  $0^\circ\text{K}$  mit Hilfe eines Born-Haber-Kreisprozesses berechnet.

Die Bildungsenthalpie  $U_{\text{Kr}} [\text{La}^{3+}(\text{G}, 0^\circ\text{K}) + 3 \text{F}^-(\text{G}, 0^\circ\text{K}) \rightarrow \text{LaF}_3(\text{Kr}, 298^\circ\text{K})]$  ergibt sich gemäß der Formel:

$$U_{\text{Kr}} = B(\text{LaF}_3) - L(\text{La}) - 1,5 D(\text{F}_2) - 4 \Delta H_G - I(\text{La}) - 3 E(\text{F}).$$

Folgende Zahlenwerte wurden für den Kreisprozeß verwendet:

- $B(\text{LaF}_3)$ , Bildungswärme von  $\text{LaF}_3 = -396,0$  kcal/mol (WICKS und BLOCK, 1963),
- $L(\text{La})$ , Sublimationswärme von Lanthan = 81,0 kcal/g-atom (WICKS und BLOCK, 1963),
- $D(\text{F}_2)$ , Dissoziationsenergie von  $\text{F}_2 = 37,7$  kcal/mol (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1955),
- $I(\text{La})$ , Ionisierungsenergie von Lanthan = 863,0 kcal/g-atom (Handbook of Chemistry and Physics, 1964),

- $E(F)$ , Elektronenaffinität von Fluor =  $-82,1$  kcal/g-atom  
(BAILEY, 1958),  
 $\Delta H_G$ , beim Abkühlen der Gase von Zimmertemperatur auf  $0^\circ\text{K}$   
freiwerdende Wärme, =  $-\frac{3}{2} RT$  pro Mol.

Man berechnet daraus eine Bildungsenthalpie von  $-1144,4$  kcal/mol. Dieser Wert kann wegen der beschränkten Genauigkeit der thermochemischen Daten um einige kcal/mol unzuverlässig sein. Dessen ungeachtet ist die Übereinstimmung mit dem aus der elektrostatischen Gitterenergie berechneten Wert für  $U_G$  von  $-1151,6$  kcal/mol sehr gut. Damit dürfte auch die Auffassung von  $\text{LaF}_3$  als Ionenverbindung gestützt werden.

Vergleichsweise wurden derartige Berechnungen auch für  $\text{YF}_3$  mit den von ZALKIN und TEMPLETON (1953) angegebenen Parametern durchgeführt. Infolge der gegenüber  $\text{LaF}_3$  kleineren Ionenradien und des Fehlens unmittelbar benachbarter Fluorionenpaare ist eine dem Absolutbetrag nach höhere Madelungenergie zu erwarten. Die Rechnung lieferte  $U_M$  zu  $-1367,0$  kcal/mol. Für die Abstoßungsenergie  $U_{\text{Rep}}$  ergaben sich  $92,4$  kcal/mol. Die Gitterenergie für  $\text{YF}_3$  berechnet sich damit zu  $-1274,6$  kcal/mol.

Der thermodynamische Kreisprozeß lieferte mit  $B(\text{YF}_3) = -372,0$  kcal/mol (WICKS und BLOCK, 1963),  $L(\text{Y}) = 94,0$  kcal/g-atom (WICKS und BLOCK, 1963) und  $I(\text{Y}) = 904,0$  kcal/g-atom (Handbook of Chemistry and Physics, 1964) für die Bildungsenthalpie  $U_{\text{Kr}} - 1174,4$  kcal/mol, ein Wert, der dem Betrag nach um  $100$  kcal/mol kleiner ist als die berechnete Gitterenergie  $U_G$ . Die für die thermochemische Rechnung eingesetzten Größen können um einige kcal falsch sein, auch die für die Abstoßungsenergie verwendeten Parameter können größere Abweichungen aufweisen, jedoch läßt sich damit ein Unterschied von  $100$  kcal nur schwer erklären\*.

Berechnet man die Madelung-Energie für ein „ $\text{LaF}_3$ “ in der  $\text{YF}_3$ -Struktur, in dem man näherungsweise die Parameter von  $\text{YF}_3$  einsetzt und die Gitterkonstanten der Lanthanidentrifluoride, die in der  $\text{YF}_3$ -Struktur kristallisieren, auf Lanthan extrapoliert ( $a = 6,91$ ,  $b = 7,23$ ,  $c = 4,44$  Å), so erhält man einen Wert von  $-1298,3$  kcal/mol.

\* *Anmerkung bei der Korrektur:* Nach der neuesten Bestimmung der Bildungswärme von  $\text{YF}_3$  [E. RUDZITIS, H. M. FEDER and W. N. HUBBARD, Fluorine bomb calorimetry. XI. The enthalpy of formation of yttrium trifluoride. J. Physic. Chem. **69** (1965) 2305–2307] beträgt  $B(\text{YF}_3) = 410,7 \pm 0,8$  kcal/mol.  $U_{\text{Kr}}$  ergibt sich damit zu  $-1213,1$  kcal/mol; der Unterschied zu  $U_G$  verringert sich dementsprechend auf  $61,5$  kcal/mol.

Unter Berücksichtigung der Abstoßungsenergie von  $\text{YF}_3$  würde sich für das hypothetische  $\text{LaF}_3$  in der  $\text{YF}_3$ -Struktur eine Gitterenergie von  $-1206$  kcal/mol berechnen. Umgekehrt erhält man für ein „ $\text{YF}_3$ “ in der  $\text{LaF}_3$ -Struktur (interpolierte Gitterkonstanten:  $a = 6,80$ ,  $c = 6,97$  Å) eine Madelung-Energie von  $-1354,7$  kcal/mol, bzw. mit der Abstoßungsenergie für  $\text{LaF}_3$  eine Gitterenergie von  $-1235$  kcal/mol.

Tabelle 7. Gitterenergien in kcal/mol für  $\text{LaF}_3$  und  $\text{YF}_3$ 

	$\text{LaF}_3$ : Struktur von SCHLYTER	$\text{LaF}_3$	„ $\text{LaF}_3$ “ mit $\text{YF}_3$ -Struktur	$\text{YF}_3$	„ $\text{YF}_3$ “ mit $\text{LaF}_3$ -Struktur
$U_M$	-1285,4	-1281,0	-1298,3	-1367,0	-1354,7
$U_{\text{Rep}}$	138,1	129,4	~ 92	92,4	~ 129
$U_G$	-1147,3	-1151,6	-1206	-1274,6	-1235
$U_{\text{Kr}}$		-1144,4		-1174,4	

Aus diesen Berechnungen folgt, wenn man die in Tab. 7 zusammengestellten Werte vergleicht, daß die  $\text{YF}_3$ -Struktur im Gegensatz zur Beobachtung energetisch gegenüber der  $\text{LaF}_3$ -Struktur immer bevorzugt sein sollte. Vielleicht wird eine verfeinerte Theorie mit besseren Zahlenwerten und unter Einbeziehung hier unberücksichtigter Energieterme den Stabilitätsbereich der  $\text{LaF}_3$ - gegenüber der  $\text{YF}_3$ -Struktur liefern.

Der Übergang der  $\text{LaF}_3$ - zur  $\text{YF}_3$ -Struktur kann jedoch qualitativ aus den Größenverhältnissen der beteiligten Ionen und aus den Koordinationszahlen der Metallionen verstanden werden. Wird, ausgehend von  $\text{LaF}_3$ , beim Übergang zu den kleineren Kationen in der Reihe der Seltenen Erden der Punkt erreicht, daß die Fluorionen in engstmöglichem Kontakt untereinander sind, dann wird der Einbau kleinerer Metallionen keinen Gewinn an elektrostatischer Energie mehr bringen, sondern nur noch eine Verringerung der Abstoßungsenergie. Durch das Dominieren der elektrostatischen Gitterenergie wird dann schließlich das Gitter mit der kleineren Koordinationszahl stabil werden, weil dadurch Kationen und Anionen unter Gewinn an elektrostatischer Energie wieder enger zusammentreten können. Man wird also für den Übergang von der  $\text{LaF}_3$ - in die  $\text{YF}_3$ -Struktur ein Grenzzahlenverhältnis erwarten können. Tatsächlich scheint das Grenzzahlenverhältnis bei 0,94 zu liegen. Legt man in der  $\text{LaF}_3$ -Struktur für  $\text{F}^-$  einen mittleren Radius von  $1,20$  Å zugrunde und verwendet die von AHRENS (1952) angegebenen, auf die Koordinationszahl 11 korrigierten Ionenradien, bzw. in der  $\text{YF}_3$ -Struktur

einen  $F^-$ -Ionenradius von  $1,18 \text{ \AA}$  und die auf die Koordinationszahl 9 korrigierten Metallionenradien, so wird bei einem Radienverhältnis Kation zu Anion zwischen 1,06 und 0,96 als einziger Strukturtyp der von  $LaF_3$  gefunden, dagegen ist bei einem Radienverhältnis zwischen 0,93 und 0,79 der von  $YF_3$  stabil.

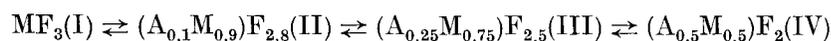
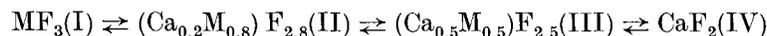
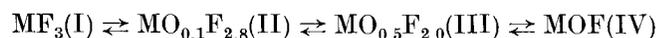
#### Stabilisierung des $LaF_3$ -Gittertyps durch Anionenfehlstellen

Wie oben gezeigt wurde, ist das  $LaF_3$ -Gitter unter anderem gegenüber der  $YF_3$ -Struktur durch eine niedrigere elektrostatische Gitterenergie, bewirkt durch die enge Nachbarschaft der gleichgeladenen Fluorionen, gekennzeichnet. Doch gelingt es offenbar, durch Einführung von Fehlstellen im Fluorionengitter die elektrostatische Gitterenergie soweit zu erhöhen, daß auch bei Ionenradienverhältnissen unterhalb von 0,94 der  $LaF_3$ -Typ wieder stabilisiert wird. Dafür sind mit Sicherheit zwei Beispiele bekannt:  $BiF_3$  weist mit einem Ionenradienverhältnis von 0,89 die  $YF_3$ -Struktur auf. Bei Erhitzung von  $BiF_3$  an Luft auf  $670^\circ C$  werden verschiedene Wismuthoxidfluoride gebildet (AURIVILLIUS, 1955). Die erste Zwischenphase hat die Zusammensetzung  $BiO_{0,1}F_{2,8}$  und kristallisiert in der  $LaF_3$ -Struktur (AURIVILLIUS und LUNDQVIST, 1955). Die Autoren konnten auf Grund von Dichtebestimmungen Anionenleerstellen wahrscheinlich machen. Berechnet man den Zellinhalt, so ergibt sich  $Bi_6O_{0,6}F_{16,8}$ , d.h. schon bei 0,6 Anionenleerstellen pro Elementarzelle kann die  $LaF_3$ -Struktur stabilisiert werden.

Bei weiterem Erhitzen wird mehr Sauerstoff eingebaut und es tritt eine kubisch flächenzentrierte Phase bei einer Zusammensetzung  $Bi_4O_2F_8$  auf, deren Struktur sich von der des  $CaF_2$  dadurch ableitet, daß außer den 8 Tetraederplätzen auch die 4 Oktaederplätze, die im  $CaF_2$  unbesetzt sind, statistisch mit 10 (O,F) besetzt sind.

Das zweite Beispiel ist die bei der Untersuchung des Systems  $CaF_2$ - $YF_3$  von SHORT und ROY (1963) gefundene Verbindung  $CaF_2 \cdot 4YF_3$ . Für  $YF_3$  selbst errechnet sich ein Ionenradienverhältnis von 0,85. Der Einbau von 15 bis 25 Mol-%  $CaF_2$  in  $YF_3$  bewirkt das Auftreten einer Phase mit  $LaF_3$ -Struktur. Der Zellinhalt wird durch die Formel  $Ca_{1,2}Y_{4,8}F_{16,8}$  ungefähr wiedergegeben mit 1,2 Anionenleerstellen pro Zelle. Bei Erhöhung des  $CaF_2$ -Gehaltes tritt ab der Zusammensetzung  $CaF_2 \cdot 1,22 YF_3$  wieder eine Fluorit-Phase mit teilweiser Oktaederbesetzung auf, die lückenlos bei Verringerung des  $YF_3$ -Gehaltes in  $CaF_2$  übergeht.

Bei der Fällung von  $\text{HoF}_3$ ,  $\text{ErF}_3$  und  $\text{TmF}_3$  aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigen Lösungen der Seltenerdchloride mit konzentrierter wäßriger Flußsäure beobachteten ZALKIN und TEMPLETON (1953) einfach-kubische Phasen der wahrscheinlichen Formel  $\text{NH}_4\text{Ho}_3\text{F}_{10}$ ,  $\text{NH}_4\text{Er}_3\text{F}_{10}$  und  $\text{NH}_4\text{Tm}_3\text{F}_{10}$ . In diesen Verbindungen sind die Kationen auf den Ca-Plätzen der Fluoritstruktur verteilt, während die Fluorionen außer den acht Tetraederplätzen der  $\text{CaF}_2$ -Struktur auch die vier Oktaederlücken statistisch besetzen.  $\text{NH}_4\text{Er}_3\text{F}_{10}$  war nach dem Erhitzen auf  $1300^\circ\text{C}$  im Vakuum in rhombisches  $\text{ErF}_3$  übergegangen. Dagegen lieferte  $\text{NH}_4\text{Ho}_3\text{F}_{10}$  beim Erhitzen auf  $1100^\circ\text{C}$  für 45 Minuten und  $\text{NH}_4\text{Tm}_3\text{F}_{10}$  beim einstündigen Erhitzen auf  $1000^\circ$  bis  $1100^\circ\text{C}$ ,  $\text{HoF}_3$  bzw.  $\text{TmF}_3$  als Mischung der trigonalen und der rhombischen Form. Aus diesen experimentellen Befunden kann geschlossen werden, daß beim thermischen Abbau der Ammoniumverbindungen als Zwischenphase ein durch  $\text{NH}_4\text{F}$  stabilisiertes trigonales Seltenerdfluorid auftritt, das bei schärferem Erhitzen in das rhombische Fluorid übergeht (wie bei  $\text{ErF}_3$ ). Es besteht kaum Zweifel, daß auch  $\text{ErF}_3$  bei tieferen Temperaturen zuerst die trigonale Form bildet. Wahrscheinlich lassen sich aber alle Seltenerdtrifluoride durch den gezielten Einbau von Anionenleerstellen mit  $\text{CaF}_2$  und mit  $\text{SE}_2\text{O}_3$  im  $\text{LaF}_3$ -Typ erhalten. Für die Phasentübergänge, die die Trifluoride mit rhombischer Struktur beim Einbau von Anionenleerstellen zeigen, kann man das folgende Reaktionsschema aufstellen:



I:  $\text{YF}_3$ -Typ

II:  $\text{LaF}_3$ -Typ

III:  $\text{CaF}_2$ -Typ mit zusätzlicher, statistischer Oktaederbesetzung

IV:  $\text{CaF}_2$ - oder eigener Struktur-Typ

M: dreiwertiges Metall, A = große Alkalimetalle bzw. Ammoniumion.

Auch die Hydride der Seltenerdmetalle lassen sich in das Schema einreihen, nur sind hierbei das zwei- und das dreiwertige Kation vom gleichen Element:  $\text{SEH}_2$  kristallisiert im  $\text{CaF}_2$ -Typ, bei weiterem Wasserstoffeinbau wird dieser auf die Oktaederplätze verteilt (HOLLEY *et al.*, 1955) und bei Annäherung an das H:SE-Ver-

hältnis von 3 tritt die trigonale  $\text{HoD}_3$ -Struktur bei den Elementen Sm bis Lu auf (MANSMANN und WALLACE, 1964). Ein rhombisches Trihydrid der  $\text{YF}_3$ -Struktur wurde allerdings noch nicht beobachtet.

### Isotype Verbindungen

Außer den bereits erwähnten Trifluoriden von La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho und Tm und den oben besprochenen, durch Anionenfehlstellen stabilisierten Phasen  $\text{BiO}_{0,1}\text{F}_{2,8}$  und  $\text{CaF}_2 \cdot 4\text{YF}_3$  existieren noch zahlreiche mit  $\text{LaF}_3$  isotype Verbindungen. ZACHARIASEN (1949 a) fand in den Actinidentrifluoriden  $\text{AcF}_3$ ,  $\text{UF}_3$ ,  $\text{NpF}_3$ ,  $\text{PuF}_3$  und  $\text{AmF}_3$ , dem Oxidfluorid  $\text{ThOF}_2$  und den ternären Fluoriden  $\text{CaThF}_6$ ,  $\text{SrThF}_6$ ,  $\text{BaThF}_6$ ,  $\text{PbThF}_6$ ,  $\text{SrUF}_6$ ,  $\text{BaUF}_6$  und  $\text{PbUF}_6$  weitere Vertreter des  $\text{LaF}_3$ -Typs. ZACHARIASEN legte als Elementarzelle die mit zwei Formeleinheiten zugrunde, da damit alle Linien der Pulveraufnahmen indizierbar waren. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß in diesen Verbindungen die hochsymmetrische Anordnung von SCHLYTER realisiert sein sollte, und es darf als sicher angenommen werden, daß auch diesen Verbindungen die Struktur des  $\text{LaF}_3$ , wie sie hier beschrieben worden ist, mit 6 Formeleinheiten pro Zelle zukommt. ZACHARIASEN (1949 b) beobachtete vollständige Mischbarkeit zwischen  $\text{LaF}_3$  und  $\text{PuF}_3$ . Um Aufschluß über statistische oder geordnete Kationenverteilung in den ternären Fluoriden zu gewinnen, untersuchten D'EYE und FERGUSON (1959) die Systeme  $\text{BaF}_2\text{—UF}_4$  und  $\text{SrF}_2\text{—ThF}_4$ . Anzeichen für eine geordnete Verteilung konnten sie nicht finden. Sie zeigten jedoch, daß sich  $\text{BaF}_2$  in  $\text{BaUF}_6$  und  $\text{SrF}_2$  in  $\text{SrThF}_6$  bis zu jeweils 20 Mol-% unter Bildung von Anionenleerstellen zu lösen vermögen. Bei der Untersuchung des Systems  $\text{ThO}_2\text{—ThF}_4$  fand D'EYE (1958) bei Verwendung einer Guinierkamera mit monochromatischer  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, daß  $\text{ThOF}_2$  eine große Anzahl schwacher Reflexe zeigt, die er rhombisch indizieren konnte, wenn er  $a = 2a_{(2)}/\sqrt{3}$ ,  $b = a_{(2)}$ ,  $c = c_{(2)}$  wählte, wobei  $a_{(2)}$  und  $c_{(2)}$  die Gitterkonstanten der kleinen hexagonalen Zelle sind. D'EYE führt die Abweichung von der hexagonalen Symmetrie auf eine geordnete Anionenverteilung zurück, wenn auch kein Beweis dafür erbracht werden konnte.

Eine weitere Reihe isotypen Verbindungen stellen die Lanthanidtrihydride  $\text{SmH}_3$ ,  $\text{GdH}_3$ ,  $\text{TbH}_3$ ,  $\text{DyH}_3$ ,  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{ErH}_3$ ,  $\text{TmH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$  und außerdem  $\text{YH}_3$  dar, deren Struktur an  $\text{HoD}_3$  als charakteristischem Vertreter mit Hilfe der Neutronenbeugung aufgeklärt wurde (MANSMANN und WALLACE, 1964). Die vorliegende Strukturbestimmung an  $\text{LaF}_3$  zeigte die völlige Übereinstimmung beider Gitter.

Tabelle 8. *Vertreter des LaF<sub>3</sub>-Strukturtyps*

Verbindung	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c:a</i>	Herkunft der Werte
LaF <sub>3</sub>	7,190 ± 2 Å	7,367 ± 2 Å	1,025	eigene Bestimmung
Tysonit (La,Ce... )F <sub>3</sub>	7,124 ± 7	7,280 ± 7	1,022	OFTEDAL (1929)
CeF <sub>3</sub>	7,114 ± 7	7,273 ± 7	1,022	
PrF <sub>3</sub>	7,061 ± 7	7,218 ± 7	1,022	
NdF <sub>3</sub>	7,021 ± 7	7,196 ± 7	1,025	
β-SmF <sub>3</sub>	6,956	7,120	1,024	
β-EuF <sub>3</sub>	6,916	7,091	1,025	ZALKIN und TEMPLETON (1953)
β-HoF <sub>3</sub>	6,833	6,984	1,022	
β-TmF <sub>3</sub>	6,763	6,927	1,024	ZACHARIASEN (1949)
AcF <sub>3</sub>	7,41 ± 2	7,55 ± 2	1,019	
UF <sub>3</sub>	7,181 ± 5	7,348 ± 4	1,023	
NpF <sub>3</sub>	7,129 ± 2	7,288 ± 4	1,022	
PuF <sub>3</sub>	7,093 ± 2	7,254 ± 1	1,023	
AmF <sub>3</sub>	7,068 ± 3	7,245 ± 4	1,025	
CaThF <sub>6</sub>	6,985 ± 17	7,189 ± 15	1,029	
SrThF <sub>6</sub>	7,159 ± 9	7,342 ± 15	1,026	
BaThF <sub>6</sub>	7,429 ± 9	7,535 ± 11	1,014	
PbThF <sub>6</sub>	7,275 ± 5	7,410 ± 5	1,019	
SrUF <sub>6</sub>	7,120 ± 9	7,305 ± 15	1,026	AURIVILLIUS und LUND- QVIST (1955)
BaUF <sub>6</sub>	7,403 ± 9	7,471 ± 15	1,009	
PbUF <sub>6</sub>	7,245 ± 9	7,352 ± 15	1,015	
BiO <sub>0,1</sub> F <sub>2,8</sub>	7,072	7,323	1,035	
CaF <sub>2</sub> · 4YF <sub>3</sub>	6,77	6,98	1,030	SHORT und ROY (1963)
SmH <sub>3</sub>	6,551	6,779	1,035	PEBLER und WALLACE (1962)
GdH <sub>3</sub>	6,46	6,71	1,039	STURDY und MULFORD (1956)
TbH <sub>3</sub>	6,409	6,658	1,039	PEBLER und WALLACE (1962)
DyH <sub>3</sub>	6,359	6,615	1,040	
HoH <sub>3</sub>	6,308	6,560	1,040	
ErH <sub>3</sub>	6,272	6,526	1,040	
TmH <sub>3</sub>	6,234	6,489	1,041	
LuH <sub>3</sub>	6,163	6,443	1,045	
YH <sub>3</sub>	6,360	6,659	1,047	

In Tab. 8 sind die bisher bekannt gewordenen Vertreter der LaF<sub>3</sub>-Struktur zusammengestellt. Frühere Gitterkonstanten, denen die kleine Elementarzelle zugrunde lag, wurden auf die tatsächliche Elementarzelle umgerechnet ( $a_{(6)} = a_{(2)}\sqrt{3}$ ,  $c_{(6)} = c_{(2)}$ ).

Mein Dank gilt Dr. H. GUGGENHEIM, Bell Telephone Co., Murray Hill, N.J., für die Überlassung des LaF<sub>3</sub>-Einkristalls. Prof. Dr. W. E. WALLACE und Prof. Dr. ELMER AMMA ermöglichten die

Röntgenaufnahmen während eines Aufenthaltes am Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pa., USA, wofür ihnen auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Herrn Prof. Dr. H. JAGODZINSKI danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln zur Durchführung der Arbeit und für zahlreiche Anregungen.

#### Literatur

- L. H. AHRENS (1952), The use of ionization potentials, Part 1. Ionic radii of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 155–169.
- B. AURIVILLIUS (1955), X-ray studies on the system  $\text{BiF}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ . I. Preliminary phase analysis and a note on the structure of  $\text{BiF}_3$ . *Acta Chem. Scand.* **9**, 1206–1208.
- B. AURIVILLIUS and T. LUNDQVIST (1955), X-ray studies on the system  $\text{BiF}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ . II. A bismuth oxide fluoride of defective tysonite type. *Acta Chem. Scand.* **9**, 1209–1212.
- T. L. BAILEY (1958), Experimental determination of the electron affinity of fluorine. *J. Chem. Physics* **28**, 792–798.
- F. BERTAUT (1952), L'énergie électrostatique de réseaux ioniques. *J. Physique Radium* **13**, 499–505.
- M. BORN und J. E. MAYER (1932), Zur Gitterenergie der Ionenkristalle. *Z. Physik* **75**, 1–18.
- S. F. BOYS (1958), unveröffentlicht; zitiert in *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, Birmingham, Kynoch Press, 1962.
- W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY (1962), ORFELS, "A FORTRAN crystallographic least-squares program", U.S. Atomic Energy Commission Rep. ORNL-TM-305.
- W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY (1964), ORFFE: "A FORTRAN crystallographic function and error program", U.S. Atomic Energy Commission Rep. ORNL-TM-306.
- R. W. M. D'EYE (1958), The thorium dioxide–thorium tetrafluoride system. *J. Chem. Soc. [London]*, 196–199.
- R. W. M. D'EYE and I. F. FERGUSON (1959), The barium fluoride–uranium tetrafluoride and the strontium fluoride–thorium tetrafluoride system. *J. Chem. Soc. [London]*, 3401–3404.
- P. P. EWALD (1921), Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Physik [4]* **64**, 253–287.
- F. G. FUMI (1959), Intern. Symposium on Alkali Halides, Corvallis, Oregon. *Handbook of Chemistry and Physics* (1964), 55. ed., Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio.
- C. E. HOLLEY, JR., R. N. R. MULFORD, F. H. ELLINGER, W. C. KOEHLER and W. H. ZACHARIASEN (1955), The crystal structure of some rare earth hydrides. *J. Physic. Chem.* **59**, 1226–1228.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN (1955), *Zahlenwerte und Funktionen I/4*, 6. Aufl., S. 539.
- H. A. LEVY (1956), Symmetry relations among coefficients of the anisotropic temperature factor. *Acta Crystallogr.* **9**, 679.
- M. MANSMANN (1964), Zur Kristallstruktur von Lanthantrifluorid. *Z. anorg. allg. Chem.* **331**, 98–101.

- M. MANSMANN and W. E. WALLACE (1964), The structure of  $\text{HoD}_3$ . *Journal de Physique* **25**, 454–459.
- I. OFTEDAL (1929), Über die Kristallstruktur von Tysonit und einigen künstlich dargestellten Lanthanidenfluoriden. *Z. physik. Chem. [Abt. B]* **5**, 272–291.
- I. OFTEDAL (1931), Zur Kristallstruktur von Tysonit ( $\text{Ce, La, . . .}$ ) $\text{F}_3$ . *Z. physik. Chem. [Abt. B]* **13**, 190–200.
- A. PEBLER and W. E. WALLACE (1962), Crystal structures of some lanthanide hydrides. *J. Physic. Chem.* **66**, 148–151.
- J. R. REITZ, R. N. SEITZ and R. W. GENBERG (1961), Closed-shell ion-ion interactions in calcium fluoride. *J. Physic. Chem. Solids* **19**, 73–78.
- K. SCHLYTER (1952), On the crystal structure of fluorides of the tysonite or  $\text{LaF}_3$  type. *Arkiv Kemi* **5**, 73–82.
- J. SEORT and R. ROY (1963), Confirmation of defect character in calcium fluoride–yttrium fluoride crystalline solutions. *J. Physic. Chem.* **67**, 1860–1861.
- G. E. STURDY and R. N. R. MULFORD (1956), The gadolinium–hydrogen system. *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1083–1087.
- L. H. THOMAS and K. UMEDA (1957), Atomic scattering factors calculated from the TFD atomic model. *J. Chem. Physics* **26**, 293–303.
- M. P. TOSI (1964), Cohesion of ionic solids in the Born model. *Solid State Physics* **16**, 1–120.
- J. WASER (1955), The anisotropic temperature factor in triclinic coordinates. *Acta Crystallogr.* **8**, 731.
- C. E. WICKS and F. E. BLOCK (1963), Thermodynamic properties of 65 elements—their oxides, halides, carbides, and nitrides. Bulletin 605, U.S. Bureau of Mines.
- J. P. WRIGHT and A. B. BLAKE (1962), Program for computing crystal lattice energies on the IBM 709/7090. Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 39, Mass.
- W. H. ZACHARIASEN (1949 *a*), Crystal chemical studies of the *5f*-series of elements. XII. New compounds representing known structure types. *Acta Crystallogr.* **2**, 388–390.
- W. H. ZACHARIASEN (1949 *b*), *Natl. Nuclear Energy Ser. Div. IV, Vol. 14 B, The transuranium elements, Pt. II*, 1462.
- A. ZALKIN and D. H. TEMPLETON (1953), The crystal structures of  $\text{YF}_3$  and related compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2453–2458.