

## Über neue Verbindungen im System $\text{SmF}_2$ - $\text{SmF}_3$

O. GREIS\*

*Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br., West Germany*

Received August 11, 1977; in revised form October 3, 1977

Four new compounds were found in the system  $\text{SmF}_2$ - $\text{SmF}_3$ :  $\text{Sm}_3\text{F}_7$ ,  $\text{Sm}_{14}\text{F}_{33}$ ,  $\text{Sm}_{27}\text{F}_{64}$ , and  $\text{Sm}_{13}\text{F}_{32-\delta}$ . These anion-excess, fluorite-related superstructure phases are members of the homologous series  $\text{Sm}_m\text{F}_{2m+5}$  with  $m = 15, 14$ , and  $13$ .  $\text{Sm}_{27}\text{F}_{64}$  is a combination of the members with  $m = 14$  and  $m = 13$ .  $\text{Sm}_{13}\text{F}_{32-\delta}$  is isostructural with  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31+\square}$ . X-ray powder patterns and lattice parameters of all phases are reported.

Im System  $\text{SmF}_2$ - $\text{SmF}_3$  wurden vier neue Verbindungen gefunden:  $\text{Sm}_3\text{F}_7$ ,  $\text{Sm}_{14}\text{F}_{33}$ ,  $\text{Sm}_{27}\text{F}_{64}$  und  $\text{Sm}_{13}\text{F}_{32-\delta}$ . Diese anionenreichen Fluoritüberstrukturphasen sind Glieder einer homologen Reihe  $\text{Sm}_m\text{F}_{2m+5}$  mit  $m = 15, 14$  und  $13$ .  $\text{Sm}_{27}\text{F}_{64}$  ist eine Kombination der Glieder mit  $m = 14$  und  $m = 13$ .  $\text{Sm}_{13}\text{F}_{32-\delta}$  ist isotyp mit  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31+\square}$ . Für sämtliche Phasen werden Reflexabfolgen und Gitterparameter mitgeteilt.

### Einleitung

Um das Jahr 1970 konnte von Catalano *et al.* (1) bzw. von Stezowski und Eick (2) gezeigt werden, daß im System  $\text{SmF}_2$ - $\text{SmF}_3$  neben den konstituierenden Verbindungen im Bereich  $\text{SmF}_{2,3-2,5}$  noch ein oder zwei weitere Verbindungen mit gemischter Valenz existieren (vgl. auch (3-5)). Die analytische und pulverröntgenographische Charakterisierung dieser fluoritverwandten Phasen ist jedoch nicht in befriedigender Weise gelungen. Diese Punkte wurden neben den präparativen Aspekten in der vorliegenden Phasenstudie besonders berücksichtigt.

### Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe für die Phasenstudie wurden  $\text{SmF}_3$  und  $\text{SmF}_2$  verwendet.  $\text{SmF}_{3,000\pm 0,005}$  wurde nach dem von Greis und Petzel (6) beschriebenen Verfahren aus  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99,96%, Auer-Remy KG, Hamburg) und

$\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$  dargestellt (orthorhombisch *Pnma*,  $a = 6,6722(5)$  Å,  $b = 7,0585(6)$  Å,  $c = 4,4043(3)$  Å,  $Z = 4$ ,  $V' = V/Z = 51,857(5)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{rö}}$  = 6,641 g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{DVK}}$  = 6,70 g/cm<sup>3</sup> (7)).  $\text{SmF}_{2,001\pm 0,015}$  wurde durch Reduktion von  $\text{SmF}_3(\text{s})$  mit  $\text{Sm}(\text{g})$  mit Hilfe der Doppelzellen-Methode (8, 9) in sehr reiner Form gewonnen.

Die Mischfluoride mit  $2 < x < 3$  für  $\text{SmF}_x$  wurden auf verschiedenen Wegen erhalten. Die Reduktion von  $\text{SmF}_3$  mit  $\text{H}_2$  bei 900-1300°C führte im Gegensatz zur  $\text{EuF}_2$ -Darstellung (10) nicht zum reinen Difluorid, wohl aber zu Produkten der Zusammensetzung  $\text{SmF}_{2,40-2,45}$ . Bei Verwendung von  $\text{SmH}_2$  als Reduktionsmittel konnten noch etwas fluorärmere Proben dargestellt werden, deren Zusammensetzung zwischen  $\text{SmF}_{2,35}$  und  $\text{SmF}_{2,40}$  schwankte. Hierbei wurden  $\text{SmF}_3$  und  $\text{SmH}_2$  im Molverhältnis 2:1 in eine Molybdänzelle eingewogen und in einem Schlenkrohr aus Quarz unter hochgereinigtem Wasserstoff bis zu 24 Stunden auf 800-1000°C erhitzt. Eine gesteuerte, partielle Reduktion von  $\text{SmF}_3(\text{s})$  mit  $\text{Sm}(\text{g})$  ließ sich mit der eingangs erwähnten Doppelzellen-Methode erzielen.

\* Neue Anschrift: Flinders University of South Australia, Bedford Park, Adelaide, South Australia 5042.

wenn das Metall im Unterschub eingesetzt wurde oder beim vorzeitigen Abbruch des Versuchs (8). Auf diese Weise konnten Proben mit  $2,00 < x \leq 2,40$  für  $\text{SmF}_x$  dargestellt werden.

Mischfluoride zwischen  $\text{SmF}_{2,00}$  und  $\text{SmF}_{2,38}$  ließen sich gezielt auch durch Zersetzung von Samariumdifluorid gewinnen. Diese Verbindung ist wie  $\text{YbF}_2$  (11) thermisch instabil und kann im Hochvakuum unter Verwendung von Knudsen-Effusionszellen aus Molybdän (11) bei  $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$  zersetzt werden:  $3\text{SmF}_2(\text{c}) \rightarrow 2\text{SmF}_3(\text{c}) + \text{Sm}(\text{g})$ . So entstandenes  $\text{SmF}_3$  bildet dann je nach Menge mit noch unzersetztem  $\text{SmF}_2$  Mischfluoride der Zusammensetzung  $\text{SmF}_{2+\delta}$ . Fluorreichere Proben als  $\text{SmF}_{2,38}$  lassen sich auf diese Weise allerdings nicht darstellen, da überraschenderweise  $\text{SmF}_{2,38}(\text{c})$  kongruent verdampft. Das System  $\text{SmF}_2\text{--SmF}_3$  zeigt demnach ein analoges Verdampfungsverhalten wie das System  $\text{YbF}_2\text{--YbF}_3$  (11, 12). Besonders geeignet zum Studium der Zwischenverbindungen erwies sich die Temperung entsprechender  $\text{SmF}_2/\text{SmF}_3$ -Gemenge in geschlossenen Platinröhrchen (1–5 Wochen). Hierbei lag die obere Temperaturgrenze etwa bei  $700^\circ\text{C}$ , da andernfalls vor allem fluorarme Proben die Platinröhrchen zerstören. Dieser Befund steht in Übereinklang mit den Beobachtungen von Catalano *et al.* (1), demnach  $\text{SmF}_2$  mit Pt bei höheren Temperaturen zu  $\text{SmPt}_2$  reagiert.

Zur analytischen Charakterisierung wurden die Proben in einem Wasserdampf–Sauerstoff–Gemisch bei  $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$  in einer Platinapparatur pyrohydrolytisch zersetzt. Der Metallgehalt wurde durch Auswaage der so erhaltenen Sesquioxid-Rückstände bestimmt ( $\Delta x = \pm 0,004$  für  $\text{SmF}_x$ ). Bei den Ausgangsprodukten  $\text{SmF}_3$  und  $\text{SmF}_2$ , sowie bei röntgenreinen Zwischenverbindungen wurde zusätzlich der Fluorgehalt mit Hilfe der Bleibromofluorid-Methode (13) aus dem Kondensat der Pyrohydrolyse ermittelt. Nähere experimentelle Einzelheiten wurden bereits früher mitgeteilt (10). Der Fehler für das Molverhältnis  $F/M$  kann aufgrund von Metall-

und Fluor-Bestimmung mit  $\Delta x = \pm 0,010$  angegeben werden. Alle Proben wurden pulverröntgenographisch nach der Guiniermethode charakterisiert ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54051 \text{ \AA}$ , Silicium als innerer Standard mit  $a = 5,4304 \text{ \AA}$ ). Die Längenkorrekturen der Filmaufnahmen und die Verfeinerung der Gitterparameter wurden mit Hilfe der Rechenprogramme EGUIN (14) bzw. LSUCRE (15) durchgeführt. Die Pulveraufnahmen der Überstrukturphasen wurden nach dem systematischen Verfahren von Greis (16) indiziert. Die Intensitäten der einzelnen Reflexe wurden photometrisch bestimmt (Schnellphotometer GIII, Carl Zeiss, Jena).

### Ergebnisse und Diskussion

Die Phasenuntersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß neben  $\text{SmF}_2$  und  $\text{SmF}_3$  noch vier weitere Samariumfluoride mit gemischter Valenz (II und III) existieren:  $\text{Sm}_3\text{F}_7$  (*t*),  $\text{Sm}_{14}\text{F}_{33}$  (*rha*),  $\text{Sm}_{27}\text{F}_{64}$  (*c\beta*) und  $\text{Sm}_{13}\text{F}_{31+\delta} \cong \text{Sm}_{13}\text{F}_{32-\delta}$  (*rh\beta*). Diese Verbindungen sind isotyp zu den entsprechenden Ytterbium- (17) und Europiumfluoriden (18) bzw.  $\text{Tm}_{13}\text{F}_{32-\delta}$  (19) und kristallisieren in anionenreichen Fluoritüberstrukturen (vgl. (17)). Im Gegensatz zum System  $\text{YbF}_2\text{--YbF}_3$  sind die Überstrukturreflexe auf den Guinieraufnahmen der Samariumfluoride nur sehr schwach zu sehen. In den Tabellen I–IV sind für die Phasen *t*, *rha*, *c\beta* und *rh\beta* die Ergebnisse der pulverröntgenographischen Charakterisierung zusammengestellt: Reflexabfolge, Intensitäten, Indizierung jeweils unter Zugrundelegung der Überstrukturzelle und Gitterparameter mit Standardabweichungen. Die geometrischen Beziehungen zwischen den Elementarzellen der  $\text{CaF}_2$ -Mutterstruktur und den einzelnen Basis- und Überstrukturen wurden bereits in der  $\text{YbF}_2\text{--YbF}_3$ -Arbeit (17) beschreiben. Die Phasen *t*, *rha* und *rh\beta* (erste Formel) lassen sich als Glieder der homologen Reihe  $M_m\text{F}_{2m+5}$  mit  $m = 15, 14, 13$  auffassen, während *c\beta* eine Kombination der Phasen mit  $m = 14$  und  $m = 13$  darstellt. Die Phase *rh\beta*

TABELLE I

 PULVERRÖNTGENOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON  $\text{Sm}_3\text{F}_7$  (I)<sup>a</sup>

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>ber.</sub>	<i>d</i> <sub>beob.</sub>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>ber.</sub>	<i>d</i> <sub>beob.</sub>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>
1 1 0	6,492	6,49	<3	4 1 1	2,2088	2,2087	6
1 1 2	5,212	5,21	<3	0 0 8	2,1859	2,1857	5
1 0 3	4,921	4,92	<3	2 2 6	2,1686	2,1691	<3
2 1 3	3,357	3,358	100 <sup>b</sup>	3 3 0	2,1639	2,1641	<3
2 0 4	3,166	3,166	<3	2 1 7	2,1342	2,1343	<3
0 0 6	2,9146	2,9146	45 <sup>b</sup>	4 1 3	2,0800	2,0800	<3
3 1 0	2,9032	2,9035	53 <sup>b</sup>	3 1 6	2,0569	2,0569	78 <sup>b</sup>
3 2 1	2,5197	2,5197	<3	4 2 0	2,0529	2,0524	65 <sup>b</sup>
2 0 6	2,4605	2,4602	<3	2 1 9	1,7563	1,7563	50 <sup>b</sup>
3 1 4	2,4185	2,4187	<3	4 3 3	1,7513	1,7513	67 <sup>b</sup>
3 2 3	2,3333	2,3334	<3	4 2 6	1,6784	1,6783	27 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $\text{Sm}_3\text{F}_7 = \text{SmF}_{2,333}$ ; exp.:  $\text{SmF}_{2,33 \pm 0,01}$ 
<sup>b</sup> Basisstruktur (tetragonal *I*):  $a = 4,1056(3)$  Å,  $c = 5,8294(6)$  Å,  $V = 98,258(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $V' = V/Z = 49,129(7)$  Å<sup>3</sup>. Überstruktur (tetragonal *I*, Indizierung s.o.):  $a = 9,1806(4)$  Å,  $c = 17,488(1)$  Å,  $V = 1473,9(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 30$ ,  $V' = V/Z = 49,131(4)$  Å<sup>3</sup>. Dichte:  $\rho_{r\ddot{o}} = 6,581$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{pyk}} \approx 6,55 \pm 0,05$  g/cm<sup>3</sup> (3).

TABELLE II

 PULVERRÖNTGENOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON  $\text{Sm}_{14}\text{F}_{33}$  (*rha*)<sup>a</sup>

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>ber.</sub>	<i>d</i> <sub>beob.</sub>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>ber.</sub>	<i>d</i> <sub>beob.</sub>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>
0 0 3	6,733	6,73	<3	4 0 1	2,3335	2,3334	<3
1 1 3	4,225	4,23	<3	0 4 2	2,2881	2,2878	<3
2 1 1	3,498	3,497	<3	0 0 9	2,2444	2,2440	<3
0 0 6	3,367	3,368	50 <sup>b</sup>	3 1 5	2,1900	2,1897	<3
1 2 2	3,351	3,353	100 <sup>b</sup>	2 3 2	2,1083	2,1087	<3
3 0 0	3,132	3,133	<3	1 2 8	2,0579	2,0577	49 <sup>b</sup>
2 0 5	3,063	3,062	<3	4 1 0	2,0505	2,0502	47 <sup>b</sup>
2 1 4	2,9051	2,9054	71 <sup>b</sup>	2, 1, 10	1,7559	1,7561	19 <sup>b</sup>
1 3 1	2,5848	2,5844	<3	4 1 6	1,7513	1,7511	33 <sup>b</sup>
2 2 3	2,5161	2,5163	<3	4 2 2	1,7490	1,7490	25 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $\text{Sm}_{14}\text{F}_{33} = \text{SmF}_{2,357}$ ; exp.:  $\text{SmF}_{2,35 \pm 0,01}$ 
<sup>b</sup> Basisstruktur (*R*): hexagonale Aufst.:  $a = 4,1009(5)$  Å,  $c = 10,101(2)$  Å,  $Z = 3$ ,  $V = 147,012(4)$  Å<sup>3</sup>,  $V' = V/Z = 49,041(12)$  Å<sup>3</sup>; rhomboedr. Aufst.:  $a = 4,1162(5)$  Å,  $\alpha = 59^\circ 45,3(7)'$ ,  $Z = 1$ ,  $V = V' = 49,041(12)$  Å<sup>3</sup>. Überstruktur (*R*): hexagonale Aufst. (Indizierung s.o.):  $a = 10,8505(9)$  Å,  $c = 20,200(3)$  Å,  $V = 2059,6(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 42$ ,  $V' = V/Z = 49,037(9)$  Å<sup>3</sup>; rhomboedr. Aufst.:  $a = 9,1968(7)$  Å,  $\alpha = 72^\circ 18,0(5)'$ ,  $Z = 14$ ,  $V = 686,52(12)$  Å<sup>3</sup>,  $V' = V/Z = 49,037(9)$  Å<sup>3</sup>. Dichte:  $\rho_{r\ddot{o}} = 6,609$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{pyk}} \approx 6,56 \pm 0,05$  g/cm<sup>3</sup> (nach (3)).

hat eine geringe Phasenbreite von  $2,41 \leq x \leq 2,42$  für  $\text{SmF}_x$ . Von den beiden gleichberechtigten Formeln für *rhβ* hat die zweite unter strukturellen Gesichtspunkten mehr Aussagekraft, da die Isotypie zur 7:6-Verbindung  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31+\square}$  (20) deutlicher zum Ausdruck kommt ( $\text{Sm}_{7+\delta}^{\text{II}}\text{Sm}_{6-\delta}^{\text{III}}\text{F}_{32-\delta}$ ).

Die Phasenbreite von Samariumdifluorid wurde zu  $2,00 \leq x \leq 2,17$  für  $\text{SmF}_x$  gefunden (Tabelle V). Innerhalb dieses Bereiches läßt sich der Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter *a* und dem Molverhältnis  $x = \text{F}/\text{Sm}$  durch die Gleichung  $a = -0,1794 \cdot x + 6,2298$  beschreiben. Bemerkenswert ist, daß mit Hilfe

TABELLE III

PULVERRÖNTGENOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON  $\text{Sm}_{27}\text{F}_{64}$  ( $c\beta$ )<sup>a</sup>

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>ber.</sub>	<i>d</i> <sub>beob.</sub>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>ber.</sub>	<i>d</i> <sub>beob.</sub>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>
2 2 0	6,16	6,17	<3	7 2 0	2,3933	2,3932	<3
3 0 0	5,81	5,80	<3	7 3 1	2,2683	2,2684	<3
3 3 0	4,107	4,107	<3	6 5 0	2,2308	2,2307	<3
4 2 2	3,556	3,552	<3	7 4 0	2,1611	2,1614	7
5 0 0	3,485	3,485	<3	7 4 1	2,1447	2,1445	4
5 1 1	3,353	3,355	100 <sup>b</sup>	7 3 3	2,1286	2,1288	<3
4 4 0	3,080	3,081	<3	6 6 0	2,0534	2,0533	87 <sup>b</sup>
6 0 0	2,9039	2,9053	72 <sup>b</sup>	7 7 1	1,7511	1,7505	80 <sup>b</sup>
7 0 0	2,4890	2,4893	<3	10,2,2	1,6766	1,6765	25 <sup>b</sup>
5 5 0	2,4640	2,4643	<3	12,0,0	1,4519	1,4520	13 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $\text{Sm}_{27}\text{F}_{64} = \text{SmF}_{2,370}$ ; exp.:  $\text{SmF}_{2,37 \pm 0,01}$ .

<sup>b</sup> Basisstruktur (kubisch *F*):  $a = 5,8077(6)$  Å,  $V = 195,89(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $V' = V/Z = 48,973(15)$  Å<sup>3</sup>. Überstruktur (kubisch *P*, Indizierung s.o.):  $a = 17,423(1)$  Å,  $V = 5289(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 108$ ,  $V' = V/Z = 48,974(10)$  Å<sup>3</sup>. Dichte:  $\rho_{\text{rö}} = 6,625$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{pyk}} \approx 6,57 \pm 0,02$  g/cm<sup>3</sup> (3).

TABELLE IV

PULVERRÖNTGENOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON  $\text{Sm}_{13}\text{F}_{32,8}$  ( $rh\beta$ )<sup>a</sup>

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>ber.</sub>	<i>d</i> <sub>beob.</sub>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>ber.</sub>	<i>d</i> <sub>beob.</sub>	<i>I/I</i> <sub>0</sub>
1 2 2	3,488	3,49	4	1 5 2	2,0872	2,0865	<3
0 0 3	3,367	3,367	62 <sup>b</sup>	1 3 4	2,0555	2,0552	82 <sup>b</sup>
1 3 1	3,340	3,340	100 <sup>b</sup>	5 2 0	2,0435	2,0432	80 <sup>b</sup>
1 1 3	3,062	3,062	<3	0 1 5	1,9951	1,9943	<3
4 0 1	3,042	3,044	<3	4 0 4	1,9799	1,9804	<3
3 1 2	2,8984	2,8981	94 <sup>b</sup>	3 4 2	1,9375	1,9376	<3
3 2 1	2,8120	2,8062	<3	3 2 4	1,9121	1,9127	<3
2 2 3	2,4852	2,4884	<3	1 2 5	1,8632	1,8635	<3
1 0 4	2,4770	2,4762	<3	3 1 5	1,7544	1,7546	39 <sup>b</sup>
0 5 1	2,4746	2,4737	<3	5 2 3	1,7469	1,7468	65 <sup>b</sup>
0 2 4	2,3478	2,3443	8	6 2 1	1,7432	1,7433	36 <sup>b</sup>
2 4 1	2,3458			0 7 2	1,7148	1,7144	<3
2 1 4	2,2370	2,2356	10	0 4 5	1,7067	1,7069	<3
5 1 1	2,2352			5 1 4	1,6971	1,6968	<3
4 2 2	2,1763	2,1759	<3	0 0 6	1,6833	1,6833	7 <sup>b</sup>
4 1 3	2,1458	2,1453	<3	2 6 2	1,6701	1,6709	21 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $\text{Sm}_{13}\text{F}_{32,8} = \text{SmF}_{2,461-2,385}$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ ) exp.:  $\text{SmF}_{2,41 \pm 0,01}$ .

<sup>b</sup> Basisstruktur (*R*): hexagonale Aufst.:  $a = 4,0874(4)$  Å,  $c = 10,100(1)$  Å,  $Z = 3$ ,  $V = 146,13(3)$  Å<sup>3</sup>,  $V' = V/Z = 48,710(10)$  Å<sup>3</sup>; rhomboedr. Aufst.:  $a = 4,1113(3)$  Å,  $\alpha = 59^\circ 36,9(5)'$ ,  $Z = 1$ ,  $V' = V/Z = 48,710(10)$  Å<sup>3</sup>. Überstruktur (*R* $\bar{3}$ , Na<sub>7</sub>Zr<sub>6</sub>F<sub>31</sub>-Typ): hexagonale Aufst. (Indizierung s.o.):  $a = 14,736(1)$  Å,  $c = 10,100(1)$  Å,  $V = 1899,4(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 39$ ,  $V' = V/Z = 48,703(9)$  Å<sup>3</sup>; rhomboedr. Aufst.:  $a = 9,1497(7)$  Å,  $\alpha = 107^\circ 16,4(2)'$ ,  $Z = 13$ ,  $V = 633,1(1)$  Å<sup>3</sup>,  $V' = V/Z = 48,703(9)$  Å<sup>3</sup>. Dichte:  $\rho_{\text{rö}} = 6,688$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{pyk}} = 6,58 \pm 0,04$  g/cm<sup>3</sup> (3).

der Doppelzellen-Methode auch scheinbar überreduzierte  $\text{SmF}_2$ -Proben gewonnen werden konnten, die sich aber letztlich als Gemenge von  $\text{SmF}_{2,00}$  und amorphem Sm-

Metall erwiesen. Im System  $\text{SmF}_2$ - $\text{SmF}_3$  findet zudem ein recht interessanter Farbwechsel statt: schwarz bis schwarzblaues  $\text{SmF}_{2,00}$ , dunkelbraunes  $\text{SmF}_{2,17}$ , tiefrote

TABELLE V

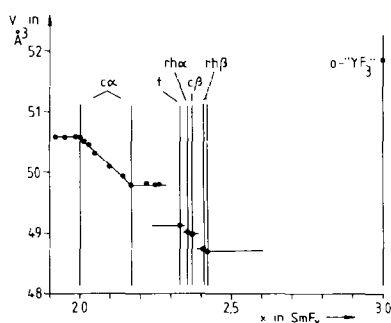
 PHASENBREITE VON SAMARIUMDIFLUORID ( $c\alpha$ )

$x$ in $\text{SmF}_x$	Phasen	$a$ (in Å) <sup>a</sup> ( $Z = 4$ )	$V' = V/Z$ (in Å <sup>3</sup> )
1.92	(Sm) + $c\alpha$	5,8709	50,589
1.95		5,8712	50,597
1.985		5,8707	50,584
2,000	$c\alpha$	5,8710	50,591
2,014		5,8684	50,524
2,031		5,8668	50,483
2,053		5,8603	50,315
2,10		5,8520	50,102
2,145		5,8454	49,932
2,17		5,8405	49,807
2,22	$c\alpha + (t)$	5,8412	49,825
2,25		5,8403	49,802
2,26		5,8407	49,812

<sup>a</sup> Charakteristische Standardabweichung  $\Delta a = \pm 0,0005$  Å.

Überstrukturphasen und weißes  $\text{SmF}_3$ . In Abb. 1 sind zusammenfassend die Formelvolumina der einzelnen Phasen des Systems  $\text{SmF}_2\text{-SmF}_3$  gegen die chemische Zusammensetzung aufgetragen.

Abschließend seien die Ergebnisse der vorliegenden Phasenstudie mit Literaturdaten verglichen. Bezüglich Zusammensetzung und Gitterparameter der festen Lösung  $\text{SmF}_{2+\delta}$  ( $c\alpha$ ) besteht sehr gute Übereinstimmung mit Stezowski und Eick (2) ( $2,00 \leq x \leq 2,14$  und  $5,867(1) \text{ \AA} \geq a \geq 5,841(1) \text{ \AA}$ ). Demgegenüber dürfte der Wert für die Zusammensetzung der fluorreichen Phasengrenze von Catalano *et al.*


 ABB. 1. Phasenverhältnisse im System  $\text{SmF}_2\text{-SmF}_3$ .

(1) zu hoch sein ( $2,00 \leq x \leq 2,25$  und  $5,866 \text{ \AA} \geq a \geq 5,843 \text{ \AA}$ ). Von Stezowski und Eick (2) wurde bei  $\text{SmF}_{2,35}$  eine pseudotetragonale Phase ( $a = 4,106(2) \text{ \AA}$  und  $c = 5,825(3) \text{ \AA}$ ) gefunden, deren Überstrukturreflexe aber nicht indiziert werden konnten. Ein Vergleich mit den Gitterparametern der Basiszelle von t (s. Tabelle I) und die Gegenüberstellung der  $d$ -Werte lassen erkennen, daß  $\text{Sm}_3\text{F}_7$  vorgelegen hat. Es wurde ferner im Bereich  $2,41 \leq x \leq 2,46$  für  $\text{SmF}_x$  eine rhomboedrische Phase gefunden (2), die aufgrund der chemischen Zusammensetzung offensichtlich mit  $\text{Sm}_{13}\text{F}_{32-\delta}$  identisch ist. Zur Indizierung wurde die rhomboedrische Elementarzelle der Selten-Erd-Oxidfluoride mit  $Z = 2$  zugrundegelegt, die aber im Fall von  $rh\beta$  eindeutig falsch ist (vgl. (17)). Interessant ist jedoch der Befund, daß von Stezowski und Eick (2) die fluorreiche Phasengrenze von  $rh\beta$  praktisch beim theoretischen Wert von  $x = 2,461$  gefunden wurde. Das von diesen Autoren postulierte Seriengesetz von  $\text{Sm}_n\text{F}_{3n-6}$  mit  $6 \leq n \leq 11$  kann nicht bestätigt werden. Einmal weist die allgemeine Formel eher auf eine Verbindungsgruppe mit einer  $\text{AB}_3$ -Mutterstruktur hin, und zum anderen lassen sich die in der vorliegenden Arbeit über die chemische Zusammensetzung und Geometrie der Überstrukturzellen ermittelten Formeln für die Überstrukturphasen nicht mit dem allgemeinen Ausdruck  $\text{Sm}_n\text{F}_{3n-6}$  beschreiben.

## Literatur

1. E. CATALANO, R. G. BEDFORD, V. G. SILVEIRA, UND H. H. WICKMAN, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1613 (1969).
2. J. J. STEZOWSKI UND H. A. EICK, *Inorg. Chem.* **9**, 1102 (1970).
3. J. J. STEZOWSKI UND H. A. EICK, in "Proceedings of the 7th Rare Earth Research Conference" Coronado, California 1968, Vol. 2, p. 741 (1969).
4. J. J. STEZOWSKI, Dissertation, Michigan State University (1969).
5. R. G. BEDFORD UND E. CATALANO, in "Proceedings of the 8th Rare Earth Research Conference" Reno, Nevada 1970, Vol. 1, p. 388 (1970).

6. O. GREIS UND T. PETZEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **403**, 1 (1974).
7. L. R. BATSANOVA UND G. N. GRIGOREVA, *Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk SSSR* **2**, 115 (1962).
8. T. PETZEL UND O. GREIS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396**, 95 (1973).
9. G. BRAUER, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie" Band 1, 3. Aufl., S. 89 und 255, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1975).
10. T. PETZEL UND O. GREIS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 137 (1972).
11. T. PETZEL UND O. GREIS, *J. Less-Common Metals* **46**, 197 (1976).
12. R. M. BIEFELD UND H. A. EICK, *J. Chem. Phys.* **396**, 95 (1975).
13. P. EHRLICH UND G. PIETZKA, *Z. Analyt. Chem.* **133**, 84 (1951).
14. EGUIN, Rechenprogramm zur Korrektur von Röntgen-Guinier-Filmen, von O. GREIS UND A. ANDRESS, Freiburg i.Br. (1972).
15. LSUCRE, Rechenprogramm zur Verfeinerung von Gitterparametern, Freiburg i.Br. (1970).
16. O. GREIS, *Monatsh. Chem.* **108**, 205 (1977).
17. O. GREIS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 175 (1977).
18. O. GREIS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
19. O. GREIS UND T. PETZEL, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **434**, 89 (1977).
20. J. H. BURNS, R. D. ELLISON, UND H. A. LEVY, *Acta Crystallogr. B* **24**, 230 (1968).