

Über fluorit- und tysonitverwandte Ordnungsphasen im System $\text{CaF}_2\text{--YF}_3$

W. GETTMANN UND O. GREIS*

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

Received December 12, 1977; in revised form March 28, 1978

Bei einer systematischen Phasenstudie am System $\text{CaF}_2\text{--YF}_3$ wurden Langzeittemperaturen zur optimalen Gleichgewichtseinstellung besonders berücksichtigt. Hierbei wurden drei Ordnungsphasen gefunden: Ca_2YF_7 (t), $\text{Ca}_9\text{Y}_3\text{F}_{33}$ (rh α) und $\text{Ca}_{8-\delta}\text{Y}_{5+\delta}\text{F}_{31+\delta} = \text{Ca}_{7+\delta}\text{Y}_{6-\delta}\text{F}_{32-\delta}$ (rh β). Diese Phasen kristallisieren in anionenreichen Fluoritüberstrukturen und lassen sich mit Hilfe des Seriengesetzes $(\text{Ca}, \text{Y})_m\text{F}_{2m+5}$ mit $m = 15, 14, 13$ beschreiben. Im fluorreichen Gebiet des Systems wurden ferner zwei Hochtemperaturphasen gefunden: eine feste Lösung mit Tysonitstruktur ($Z = 2$) und die monokline Tysonitordnungsphase $\text{Ca}_3\text{Y}_7\text{F}_{27}$.

A systematic phase study has been made on the $\text{CaF}_2\text{--YF}_3$ system with particular emphasis on the attainment of equilibrium at low temperatures. Long annealing has produced three ordered phases: Ca_2YF_7 (t), $\text{Ca}_9\text{Y}_3\text{F}_{33}$ (rh α), and $\text{Ca}_{8-\delta}\text{Y}_{5+\delta}\text{F}_{31+\delta} = \text{Ca}_{7+\delta}\text{Y}_{6-\delta}\text{F}_{32-\delta}$ (rh β). These phases crystallize as anion-excess fluorite-related superstructures and can be described as members of the homologous series $(\text{Ca}, \text{Y})_m\text{F}_{2m+5}$ with $m = 15, 14,$ and 13 . In the fluorine-rich region of the system are found two high-temperature phases: a solid solution with tysonite structure ($Z = 2$) and a related, monoclinic, ordered phase with the formula $\text{Ca}_3\text{Y}_7\text{F}_{27}$.

1. Einleitung und Problemstellung

Das System $\text{CaF}_2\text{--YF}_3$ ist seit der Entdeckung des Minerals Yttrifluorid $20\text{CaF}_2 \cdot 3\text{YF}_3$ durch Vogt (1, 2) bereits recht häufig Gegenstand systematischer Phasenuntersuchungen gewesen (2–18). Hierbei wurde u.a. gefunden, daß in CaF_2 bis zu 55 Mol-Proz. YF_3 unter Beibehaltung der Fluoritstruktur gelöst werden können. Pulverröntgenographische Untersuchungen und Dichtemessungen führten zu dem Ergebnis, daß diese feste Lösung mit der Formel $(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_{2+\delta}$ zu beschreiben ist. Nach dem Goldschmidt-Zintl-Modell (3, 4) sind die Kationenlagen in der Fluoritstruktur statistisch mit Ca^{2+} - und

Y^{3+} -Ionen besetzt, während die zur Ladungskompensation notwendigen überschüssigen F^- -Ionen statistisch auf die Oktaederlücken verteilt sind. In den letzten Jahren (19–21, 30) konnte jedoch gezeigt werden, daß dieses hochsymmetrische Besetzungsmodell offensichtlich eine zu starke Vereinfachung darstellt. Aufgrund von Neutronenbeugungsuntersuchungen (19–21) muß vielmehr angenommen werden, daß schon bei geringen Konzentrationen an Störstellen (≥ 1 Mol-Proz. YF_3 in CaF_2) im Anionengitter zumindest in der Nähe der Y^{3+} -Ionen erhebliche Lagenverschiebungen auftreten. In diesen sog. Willis-Clustern sind sowohl die F^- -Ionen aus der Fluorit-Mutterstruktur, als auch die F^- -Ionen auf den Zwischengitterplätzen bis zu einem Å aus den hochsymmetrischen Lagen verschoben. Daß dennoch bis zu einem Gehalt

* Neue Anschrift (Korrespondenz und Sonderdrucke): Flinders University of South Australia, Bedford Park, Adelaide, South Australia 5042.

von 40 oder sogar 55 Mol-Proz. YF_3 feste Lösungen mit Fluoritstruktur beobachtet werden, läßt sich so deuten, daß bei den üblichen Präparationsbedingungen die gegenseitige Ordnung der Cluster noch zu gering ist, um zu neuen Ordnungsphasen führen zu können. Im System YbF_2 - YbF_3 (22) sind bereits vier derartige fluoritverwandte Überstrukturphasen gefunden worden. Es ist hierbei jedoch nicht zu übersehen, daß die Gleichgewichtseinstellung bei den entsprechenden Ordnungsvorgängen im Kationenteilgitter beim System YbF_2 - YbF_3 erheblich leichter erreicht werden dürfte als im System CaF_2 - YF_3 . Im ersten Fall muß lediglich eine Elektronenwanderung stattfinden, im zweiten Fall hingegen eine Diffusion der Kationen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen im System CaF_2 - YF_3 ähnliche Überstrukturphasen wie im System YbF_2 - YbF_3 auftreten. Hierbei wurden zum besseren Vergleich mit den Ergebnissen früherer Phasenuntersuchungen zunächst Methoden zur Gleichgewichtseinstellung angewandt, wie sie bislang üblich waren (Temperung entsprechender Gemische bei 800–1200°C und rasche Abkühlung der Proben). In einer zweiten Versuchsreihe wurden dann Langzeittemperungen vorgenommen, wobei die Temperatur langsam auf Raumtemperatur heruntergeregelt wurde. In Vorversuchen hatte es sich nämlich gezeigt, daß auf diese Weise entsprechend gut kristallisierte Ordnungsphasen erhalten werden können.

2. Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterialien wurden CaF_2 (Suprapur, Merck, Darmstadt) und YF_3 verwendet. Letzteres wurde nach dem von Greis und Petzel (23) beschriebenen Verfahren aus Y_2O_3 (99,9%, Auer-Remy KG, Hamburg) durch Reaktion mit Flußsäure bzw. NH_4F dargestellt. Für YF_3 (orthorhombisch, *Pnma*) wurden folgende Gitterparameter gefunden: $a = 6,3654(2) \text{ \AA}$, $b = 6,8566(2) \text{ \AA}$, $c =$

$4,3916(2) \text{ \AA}$, $V = 191,671(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $V' = V/Z = 47,918(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{r0} = 5,056 \text{ g/cm}^3$. Diese Werte sind etwas kleiner als die früher von uns angegebenen Daten (23). Demnach ist Y kristallchemisch zwischen Ho und Er einzuordnen und nicht wie damals mitgeteilt zwischen Dy und Ho. Die Diskrepanz bei den Gitterparametern liegt außerhalb der üblichen Fehlerbreite und ist offensichtlich im ersten Fall auf Verunreinigungen im Ausgangsprodukt Y_2O_3 zurückzuführen. Die Einordnung von Y zwischen Ho und Er steht jetzt auch in Einklang mit Sobolev *et al.* (31), sowie den Befunden von Banks und Nemiroff (24) am Beispiel der Selten-Erd-Molybdate.

Zur Darstellung der Mischfluoride $(Ca, Y)F_x$ mit $2 < x < 3$ wurden entsprechende Gemenge bei einer Gesamteinwaage von ca. 300 mg in Platinröhrchen eingeschlossen (23). Die Ampullen wurden unter Stickstoff in einem Rohrofen getempert. Zur Gleichgewichtseinstellung wurde in jedem Fall die Temperatur zunächst einige Tage auf 1000°C gehalten. Anschließend wurde auf drei verschiedenen Arten abgekühlt, je nachdem welche Phasenverhältnisse studiert werden sollten (s. Abb. 1). Zur Festlegung von Hochtemperatur-Phasenverhältnissen (HT) wurde von 1000°C binnen einiger Sekunden auf Raumtemperatur abgeschreckt. Um Phasenverhältnisse aus mittleren Temperaturbereichen (MT) untersuchen zu können, wurde nach der 1000°C-Temperung noch zwei weitere Wochen im gewünschten Bereich (z.B. 800°C) getempert und erst dann abgeschreckt. Zum Studium der Phasenverhältnisse bei Raumtemperatur (RT) wurde über einen Zeitraum von 2–12 Wochen von 800°C linear auf 25°C abgekühlt. Es muß allerdings eingeräumt werden, daß auf diese Weise eventuell auch Phasenverhältnisse "eingefroren" wurden, die für einige hundert Grad über 25°C charakteristisch sind. Jedenfalls wurden bei Langzeittemperungen >5 Wochen keine signifikanten Unterschiede im Phasenverhalten festgestellt.

Chemische Analysen der Proben erübrigten

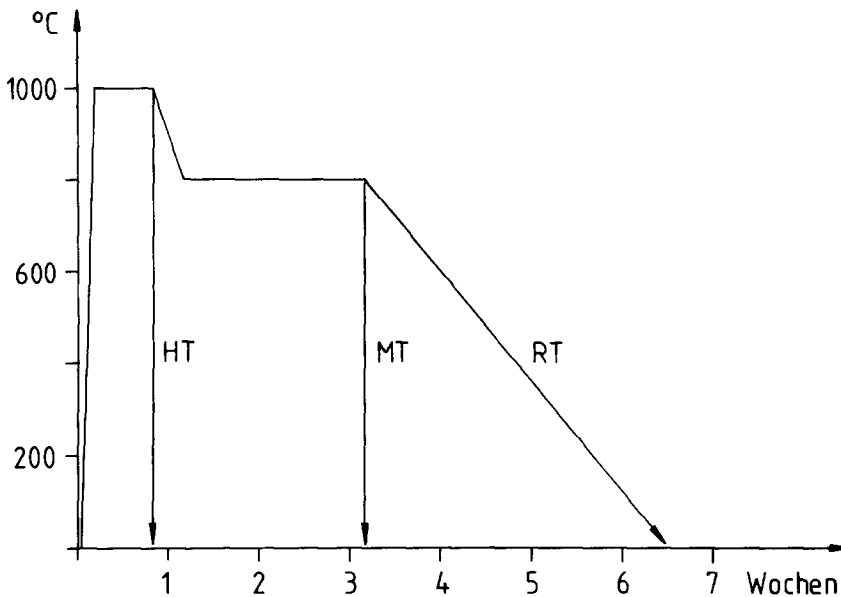


ABB. 1. Charakteristischer Temperaturverlauf bei den verschiedenen Temperungsversuchen (HT, MT und RT siehe Text).

sich, da bei den Temperungen praktisch keine Verdampfungsverluste auftraten und die Zusammensetzung der Substanzen somit der jeweiligen Einwaage entsprach. Die pulverröntgenographische Charakterisierung wurde mit Hilfe der Guiniermethode durchgeführt. Die Verfahrensweise bei Anfertigung, Auswertung und Interpretation der Aufnahmen wurde bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben (22, 25). Aus Platzgründen wird auf die Wiedergabe von indizierten d -Wert-Tabellen der Phasen t , $\text{rh}\alpha$ und $\text{rh}\beta$ (jeweils Basis- und Überstruktur) verzichtet, sie sind jedoch auf Anfrage bei einem der Autoren (O.G.) erhältlich.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Hochtemperatur-Phasenverhältnisse

Im Bereich $2,000 \leq x \leq 2,375$ für $(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_x$ wurde in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten (vgl. z.B. (4, 6, 12, 16)) ebenfalls eine feste Lösung mit Fluoritstruktur gefunden (s. Abb. 2 und Tab. I). Diese Phase wird hier entsprechend einer bereits früher angegebenen

Nomenklatur (22) für fluoritverwandte Phasen vom Typ $M\text{F}_{2+\delta}$ mit α bezeichnet. Innerhalb der festen Lösung α läßt sich der Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter a und dem Molverhältnis $F/M = x$ durch die Gleichung $a = 0,20026 \cdot x + 5,0625$ beschreiben.

Im fluorreichen Gebiet des Systems $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ wurden zwei miteinander engverwandte Phasen gefunden (s. Abb. 3): eine feste Lösung mit Tysonitstruktur (Tys) und eine Tysonitordnungsphase (X). Die feste Lösung Tys hat eine Phasenbreite von $2,700 \leq x \leq 2,825$ für $(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_x$, wobei die fluorreiche Phasengrenze temperaturabhängig ist, nicht jedoch die fluorarme. Die Tysonitordnungsphase X besitzt ebenfalls eine wenn auch sehr geringe Phasenbreite im Bereich $2,685 \leq x \leq 2,700$ und schließt sich ohne Zweiphasengebiet an die feste Lösung an. Die vorliegenden Ergebnisse bezüglich Zusammensetzung und Temperaturverhalten dieser beiden Phasen stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Phasenstudie von Seiranian *et al.* (16) (vgl. auch (12, 18)), nicht jedoch die kristallo-

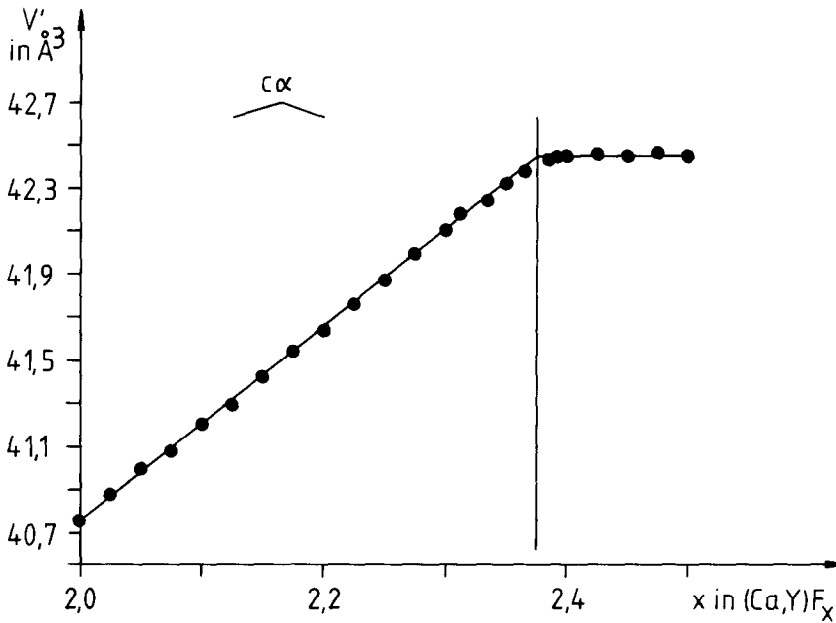


ABB. 2. Formelvolumina der festen Lösung $(Ca, Y)F_{2+\delta}$ mit Fluoritstruktur (ca).

graphische Charakterisierung. In diesem Punkt besteht allerdings auch zu allen anderen Arbeiten eine signifikante Diskrepanz. Die feste Lösung Tys leitet sich zwar nach dem Mansmann-Modell (26) von der Tysonitstruktur $Z = 6$ ab (Stabilisierung durch Anionendefizit), darf aber aufgrund der Guinierauf-

nahmen lediglich durch die kleine Elementarzelle mit $Z = 2$ beschrieben werden (vgl. (28)). Die in der Literatur vorgeschlagenen Überstrukturen mit $Z = 6$ (6, 7, 10, 12) und $Z = 18$ (13) können eindeutig ausgeschlossen werden. Mit Hilfe von Elektronen-Diffraktion an entsprechenden Einkristallen konnte vielmehr ge-

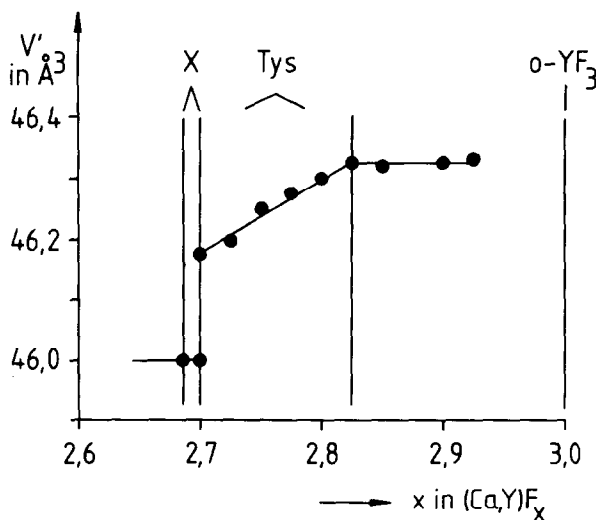


ABB. 3. Formelvolumina der Tysonitphase und der Phase X im System CaF_2-YF_3 .

TABELLE I
GITTERPARAMETER DER FESTEN LÖSUNG $(\text{Ca,Y})\text{F}_{2+\delta}$
MIT FLUORITSTRUKTUR (ca)

x in $(\text{Ca,Y})\text{F}_x$	a (Å)	V (Å ³) ($Z = 4$)	$V' = V/Z$ (Å ³)
2,000	5,4630(2)	163,05(2)	40,762(4)
2,025	5,4960(4)	163,57(4)	40,893(9)
2,050	5,4738(3)	164,01(2)	41,002(6)
2,075	5,4778(3)	164,37(2)	41,093(6)
2,100	5,4830(2)	164,84(2)	41,210(4)
2,125	5,4872(4)	165,22(4)	41,304(9)
2,150	5,4927(2)	165,71(2)	41,429(4)
2,175	5,4981(2)	166,20(2)	41,551(5)
2,200	5,5025(2)	166,61(2)	41,651(5)
2,225	5,5076(3)	167,07(2)	41,767(6)
2,250	5,5127(2)	167,53(2)	41,883(4)
2,275	5,5181(3)	168,03(3)	42,007(6)
2,300	5,5226(3)	168,43(3)	42,108(7)
2,317	5,5260(2)	168,75(2)	42,188(4)
2,335	5,5289(3)	169,01(3)	42,252(6)
2,350	5,5323(3)	169,32(2)	42,330(6)
2,365	5,5350(2)	169,57(2)	42,392(5)
2,385	5,5373(2)	169,79(1)	42,447(4)
2,393	5,5381(2)	169,86(2)	42,464(5)
2,400	5,5378(2)	169,83(2)	42,458(6)
2,425	5,5382(2)	169,87(2)	42,467(5)
2,450	5,5478(3)	169,83(3)	42,458(6)
2,475	5,5386(2)	169,91(2)	42,477(4)
2,500	5,5380(3)	169,85(3)	42,461(7)

zeigt werden, daß in der festen Lösung Tys röntgenographisch nicht erfaßbare Mikrokristallite mit monokliner Überstruktur ($Z = 20$) vorhanden sind. Bei der zusammen-

setzung $(\text{Ca,Y})\text{F}_{2,70}$ kristallisiert die entsprechende monokline Ordnungsphase $X = \text{Ca}_3\text{Y}_7\text{F}_{27}$ ($Z = 20$) aus der festen Lösung aus. Da über die elektronenmikroskopischen Untersuchungen an $(\text{Ca,Ln})\text{F}_{3-\delta}$ und $\text{Ca}_3\text{Ln}_7\text{F}_{27}$ demnächst (29) ausführlicher berichtet wird, werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit lediglich die Gitterparameter der beiden Phasen mitgeteilt (s. Tab. II und III). Die von Garashina und Sobolev (12) vorgeschlagene Überstruktur mit $a_x = a_T \cdot 3^{1/2}$ und $c_x = c_T$ ($T = \text{Tysonit}$ mit $Z = 6$) konnte demnach nicht bestätigt werden, wenngleich die Reflexabfolge von $(\text{Ca,Y})\text{F}_{2,69}$ (7) und die für $(\text{Ca,Y})\text{F}_{2,70}$ wiedergegebene Diffraktometeraufnahme (12) eindeutig der Verbindung $\text{Ca}_3\text{Y}_7\text{F}_{27}$ zugeordnet werden können.

3.2. Raumtemperatur-Phasenverhältnisse

Die Langzeittemperaturen führten beim System $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ zu einem ähnlichen Phasenschnitt wie beim System $\text{YbF}_2\text{-YbF}_3$ (22). Die Phasenbreite der festen Lösung ca (Fluoritstruktur) ist gegenüber dem Hochtemperaturphasenschnitt geringer und kann mit $2,000 \leq x \leq 2,285$ für $(\text{Ca,Y})\text{F}_x$ angegeben werden. Die Beziehung zwischen Gitterparameter und Zusammensetzung ist praktisch identisch mit der in Kap. 3.1. angegebenen Gleichung. Im Bereich $2,333 \leq x \leq 2,425$ wurden drei neue fluoritverwandte Überstrukturphasen ge-

TABELLE II
GITTERPARAMETER DER TYSONITPHASE IM SYSTEM $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$

x in $(\text{Ca,Y})\text{F}_x$	a (Å)	c (Å)	V (Å ³) ($Z = 2$)	$V' = V/Z$ (Å ³)
2,700	3,9139(2)	6,9610(4)	92,347(9)	46,174(4)
2,725	3,9147(3)	6,9622(5)	92,399(13)	46,200(6)
2,750	3,9161(2)	6,9647(4)	92,497(8)	46,250(4)
2,775	3,9181(3)	6,9613(6)	92,550(12)	46,275(6)
2,800	3,9192(2)	6,9612(2)	92,601(6)	46,301(3)
2,825	3,9204(3)	6,9608(7)	92,650(14)	46,326(7)
2,850	3,9203(3)	6,9604(7)	92,642(13)	46,321(7)
2,900	3,9207(3)	6,9599(7)	92,652(12)	46,326(6)
2,925	3,9227(2)	6,9528(2)	92,656(4)	46,328(2)

TABELLE III
GITTERPARAMETER DER TYSONITORDNUNGSPHASE $\text{Ca}_3\text{Y}_7\text{F}_{27}$

Elementarzelle	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	Z	$V' = V/Z$ (Å ³)
Basisstruktur	3,961(1)	6,716(2)	7,971(2)	119,80(3)	183,99(4)	4	45,997(9)
Überstruktur	19,803(5)	6,716(2)	7,971(2)	119,80(3)	919,93(20)	20	45,997(9)

funden, die in Analogie zur YbF_2 - YbF_3 -Studie (22) mit t , $\text{rh}\alpha$ und $\text{rh}\beta$ bezeichnet wurden. In Abb. 4 sind die Formelvolumina zur Beschreibung der Phasenverhältnisse wiedergegeben, während die Gitterparameter der einzelnen Phasen in Tab. IV zusammengestellt sind. Über die strukturelle Verwandtschaft dieser Phasen zur Fluoritstruktur wurde bereits früher berichtet (22), wobei zu berücksichtigen ist, daß die Strukturvorschläge lediglich aufgrund geometrischer Aspekte aus pulverröntgenographischen Untersuchungen abgeleitet worden sind. Entsprechende Einkristallstrukturuntersuchungen sind in Arbeit. An dieser Stelle soll lediglich hervorgehoben werden, daß die Phasen Ca_2YF_7 (t), $\text{Ca}_9\text{Y}_5\text{F}_{33}$

($\text{rh}\alpha$) und $\text{Ca}_{8-\delta}\text{Y}_{5+\delta}\text{F}_{31+\delta} = \text{Ca}_{7+\delta}\text{Y}_{6-\delta}\text{F}_{32-\delta}$ ($\text{rh}\beta$) Glieder einer homologen Reihe darstellen mit $m = 15, 14, 13$ für $(\text{Ca}, \text{Y})_m\text{F}_{2m+5}$. Hierbei wurde von den beiden gleichberechtigten Formeln für $\text{rh}\beta$ die erste verwendet, wenngleich die zweite die enge strukturelle Verwandtschaft zu $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31+\square}$ (27) besser zum Ausdruck bringt (vgl. (22)). Die Phase $\text{rh}\beta$ wurde bereits früher von Fedorov *et al.* (17) gefunden und bezüglich der Zusammensetzung als $\text{Ca}_8\text{Y}_5\text{F}_{31}$ erkannt. Die Pulver- und Einkristalluntersuchungen konnten aber offensichtlich nicht in befriedigender Weise interpretiert werden (pseudokubisch, $a_{\text{ord}} = 13 \cdot a_{\text{dis, CaF}_2} = 71,96 \text{ \AA}$).

Im Vergleich zum System YbF_2 - YbF_3 (22)

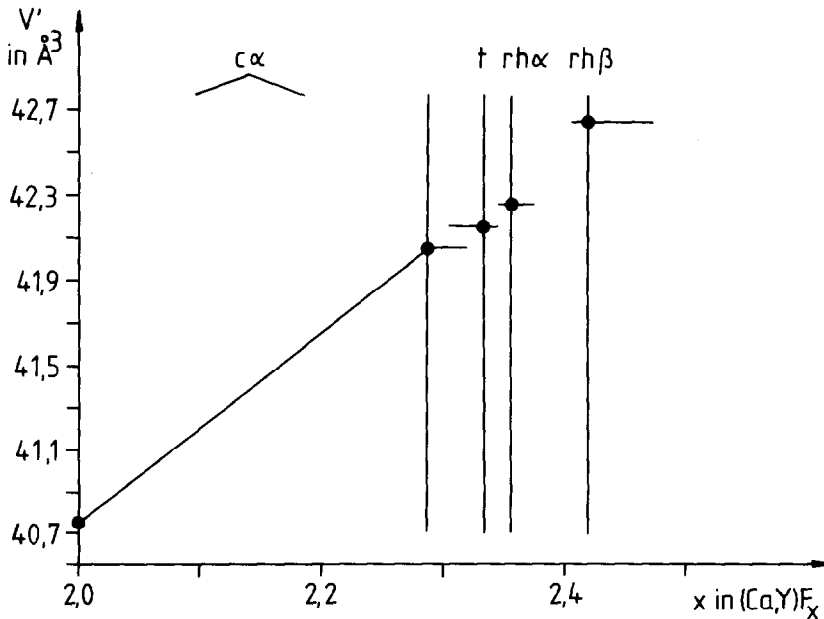


ABB. 4. Formelvolumina der fluoritverwandten Phasen im System CaF_2 - YF_3 .

TABELLE IV
 GITTERPARAMETER DER ANIONENREICHEN FLUORITÜBERSTRUKTURPHASEN IM SYSTEM $\text{CaF}_2\text{-YF}_3^a$

Formel, Phase		a (Å)	c (Å) bzw. β	V (Å ³)	Z	$V' = V/Z$ (Å ³)
$\text{CaF}_{2,000}$		5,4630(2)		163,05(2)	4	40,762(4)
$(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_{2,285}$ ($c\alpha$)		5,5201(2)		168,20(2)	4	42,050(5)
Ca_2YF_7	B	3,8958(1)	5,5542(3)	84,298(6)	2	42,149(3)
$\cong (\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_{2,333}$ (t)	Ü	8,7109(3)	16,6610(9)	1264,24(9)	30	42,141(3)
$\text{Ca}_9\text{Y}_3\text{F}_{33}$	B_h	3,8755(4)	9,7443(13)	126,75(2)	3	42,249(8)
$\cong (\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_{2,357}$ ($rh\alpha$)	B_{rh}	3,9442(3)	58° 51,1(5)'	42,249(8)	1	42,249(8)
	\dot{U}_h	10,2548(12)	19,486(4)	1774,7(4)	42	42,254(9)
	\dot{U}_{rh}	8,7889(9)	71° 22,8(8)'	591,55(13)	14	42,254(9)
$\text{Ca}_{7+\delta}\text{Y}_{6-\delta}\text{F}_{32-\delta}$ mit $\delta = 0,475$	B_h	3,9264(2)	9,5807(5)	127,917(10)	3	42,639(3)
$\cong (\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_{2,425}$ ($rh\beta$)	B_{rh}	3,9164(1)	60° 10,2(2)'	42,639(3)	1	42,639(3)
	\dot{U}_h	14,1561(7)	9,5794(7)	1662,5(2)	39	42,628(4)
	\dot{U}_{rh}	8,7747(4)	107° 32,4(1)'	554,161(6)	13	42,628(4)

^a B = Basisstruktur; Ü = Überstruktur (vgl. Lit. (22)); h = hexagonale Aufstellung; rh = rhomboedrische Aufstellung.

konnte die Phase $c\beta$ nur andeutungsweise neben $rh\alpha$ bzw. $rh\beta$ gefunden werden. Eine Reindarstellung ist nicht gelungen, weshalb eine eindeutige pulverröntgenographische Charakterisierung nicht möglich war. Im Bereich $2,43 \leq x \leq 3,00$ für $(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_x$ wurden in Analogie zum System $\text{YbF}_2\text{-YbF}_3$ keine weiteren Phasen gefunden. Offensichtlich sind die Phasen Tys und X nur bei hohen Temperaturen stabil. Letzterer Befund steht in Übereinklang mit den Untersuchungen von Garshina und Sobolev (12).

Im Zusammenhang mit den hier geschilderten, synthetisch dargestellten Fluoritüberstrukturphasen t, $rh\alpha$ und $rh\beta$ ist eine kürzlich erschienene Arbeit (32) über Tveitit besonders erwähnenswert. Dieses Mineral mit der ungefähren Zusammensetzung $(\text{Ca}, \text{Y}, \text{Ln})\text{F}_{2,3}$ weist ebenfalls eine fluoritverwandte Überstruktur auf. Trotz Einkristalluntersuchungen konnte die Überstrukturgeometrie bislang nicht aufgeklärt werden, während die Basisstruktur ($Z = 2$) als monoklin erkannt wurde. Tveitit ist demnach das erste in der Natur ge-

fundene Produkt $(\text{Ca}, \text{Y}, \text{Ln})\text{F}_{2+\delta}$ mit fluoritverwandter Überstruktur. Gerade bei Mineralien sollten auch aufgrund deren Entstehungsgeschichte derartige Überstrukturen bevorzugt gegenüber den festen Lösungen $c\alpha$ auftreten. Möglicherweise handelt es sich bei Tveitit um ein weiteres Glied aus der homologen Reihe $M_m\text{F}_{2m+5}$ mit $m = 16$ oder 17 , entsprechend den theoretischen Formeln von $M\text{F}_{2,3125}$ oder $M\text{F}_{2,2941}$. Unter diesem Gesichtspunkt wäre auch eine gründliche Untersuchung der natürlichen Yttrifluorite sehr interessant. Hier wurden bislang nur feste Lösungen ($c\alpha$) gefunden. Möglicherweise können mit Hilfe von sorgfältig angewandter Guinier-Technik und Elektronendiffraktion auch hier Überstrukturen gefunden werden. Auf diese Weise konnten auch im System $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$ (33) die zunächst nur pulverröntgenographisch charakterisierten Fluoritüberstrukturphasen durch Einkristalluntersuchungen mittels Elektronendiffraktion bestätigt werden. Entsprechende Publikationen sind in Vorbereitung.

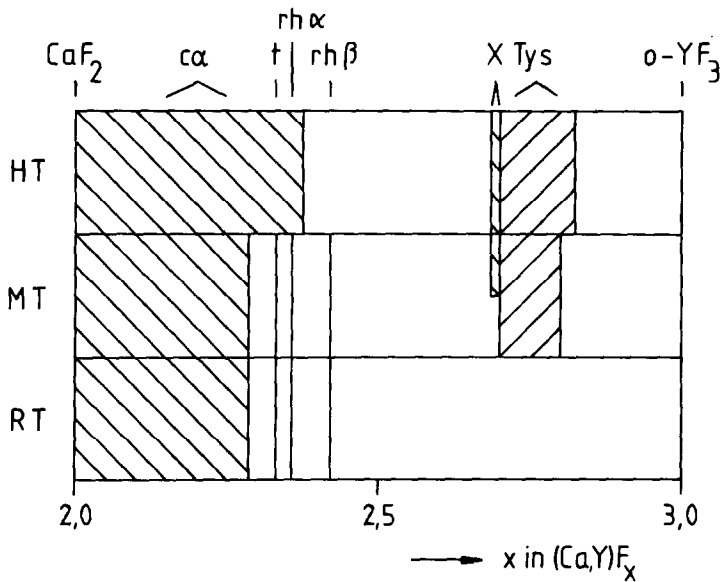


Abb. 5. Charakteristische Phasenschnitte im System $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ (RT: $< 800^\circ\text{C}$; MT: $800\text{--}1000^\circ\text{C}$; HT: $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$).

3.3. Gesamtübersicht

In Abb. 5 sind drei Phasenschnitte wiedergegeben, wie sie aus den verschiedenen Temperungsversuchen erhalten wurden: HT =

hohe Temperatur ($1100\text{--}1000^\circ\text{C}$), MT = mittlere Temperaturen ($1000\text{--}800^\circ\text{C}$) und RT = Raum-Temperatur ($800 \rightarrow 25^\circ\text{C}$). Die Phasenverhältnisse bei mittleren Temperaturen

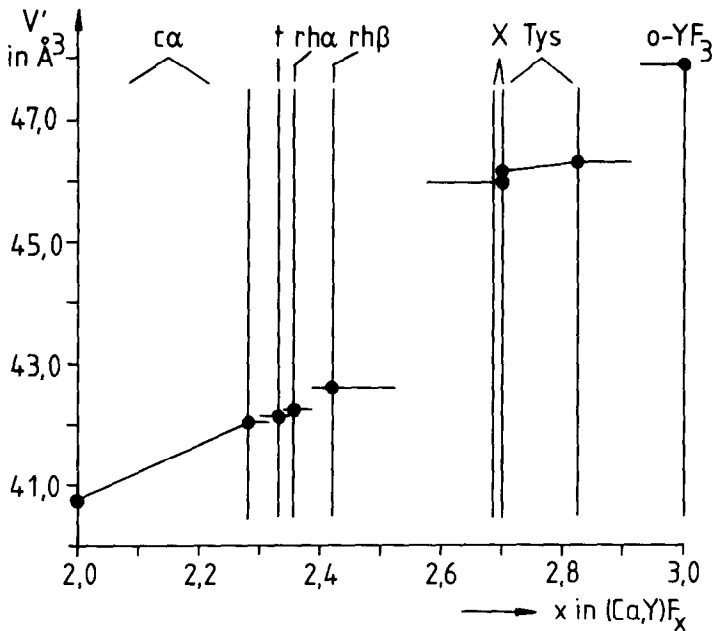


Abb. 6. Formelvolumina der verschiedenen Phasen im System $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$.

sind insofern recht interessant, weil hier beim Abkühlen die Kristallisation der Fluoritüberstrukturphasen beginnt, während die Hochtemperaturphasen X und Tys bereits zerfallen. In diesem mittleren Bereich treten somit alle bislang im System $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ eindeutig charakterisierten Phasen auf: $\alpha\alpha$, t , rha , $\text{rh}\beta$, X , Tys und o-YF_3 . In Abb. 6 sind die Formelvolumina in einer Übersicht zusammengestellt, wobei die enge Verwandtschaft dieser Phasen innerhalb der beiden Strukturfamilien gut zum Ausdruck kommt: Fluorit ($\alpha\alpha$, t , rha , $\text{rh}\beta$) und Tysonit (Tys, X).

Literatur

1. T. VOGT, *Centr. Min.*, 373 (1911).
2. T. VOGT, *Neues Jahrb. Min. Geol.*, 9 (1914).
3. V. M. GOLDSCHMIDT UND L. THOMASSEN, Videnskapsselskapets Skrifter, *I Mat.-Naturv. Kl.*, 48 (1923).
4. E. ZINTL UND A. UDGÅRD, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **240**, 150 (1939).
5. N. CHATTERJEE, *Z. Kristallogr.* **102**, 245 (1940).
6. J. SHORT UND R. ROY, *J. Phys. Chem.* **67**, 1860 (1963).
7. B. P. SOBOLEV, E. G. IPPOLITOV, B. M. ZHIGARNOVSKII, UND L. S. GARASHINA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1**, 362 (1965).
8. E. G. IPPOLITOV, L. S. GARASHINA, UND A. G. MAKLACHKOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater.* **3**, 73 (1967).
9. E. G. IPPOLITOV, L. S. GARASHINA, UND B. M. ZHIGARNOVSKII, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **173**, 101 (1967).
10. E. G. IPPOLITOV, L. S. GARASHINA, UND B. M. ZHIGARNOVSKII, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR* **2**, 49 (1968).
11. H. HAHN, W. SEEMANN, UND H. L. KOHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 48 (1969).
12. L. S. GARASHINA UND B. P. SOBOLEV, *Kristallografiya* **16**, 307 (1971).
13. K. RECKER UND F. WALLRAFEN, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **50**, 68 (1973).
14. R. C. PASTOR, A. C. PASTOR UND K. T. MILLER, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1247 (1974).
15. R. C. PASTOR, A. C. PASTOR, UND K. T. MILLER, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1253 (1974).
16. K. B. SEIRANIAN, P. P. FEDOROV, L. S. GARASHINA, G. V. MOLEV, V. V. KARELIN, UND B. P. SOBOLEV, *J. Cryst. Growth* **26**, 61 (1974).
17. P. P. FEDOROV, O. E. IZOTOVA, V. B. ALEKSANDROV, UND B. P. SOBOLEV, *J. Solid State Chem.* **9**, 368 (1974).
18. B. P. SOBOLEV, P. P. FEDOROV, K. B. SEIRANIAN, UND N. L. TKACHENKO, *J. Solid State Chem.* **17**, 201 (1976).
19. B. T. M. WILLIS, *Acta Crystallogr.* **18**, 75 (1965).
20. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, D. STEELE, R. J. TAYLOR, UND B. T. M. WILLIS, *Solid State Commun.* **8**, 171 (1970).
21. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, UND M. J. COOPER, *J. Phys. C* **4**, 3107 (1971).
22. O. GREIS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 175 (1977).
23. O. GREIS UND T. PETZEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **403**, 1 (1974).
24. E. BANKS UND M. NEMIROFF, *Inorg. Chem.* **13**, 2715 (1974).
25. O. GREIS, *Monatsh. Chem.* **108**, 205 (1977).
26. M. MANSMANN, *Z. Kristallogr.* **122**, 375 (1965).
27. J. H. BURNS, R. D. ELLISON, UND H. A. LEVY, *Acta Crystallogr. B* **24**, 230 (1968).
28. O. GREIS UND D. J. M. BEVAN, *J. Solid State Chem.* **24**, 113 (1978).
29. D. J. M. BEVAN UND O. GREIS, *Rev. Chim. Minér.* **15**, 346 (1978).
30. V. B. ALEKSANDROV UND L. S. GARASHINA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **189**, 307 (1969).
31. B. P. SOBOLEV, L. S. GARASHINA, P. P. FEDOROV, N. P. TKACHENKO, UND K. B. SEIRANIAN, *Kristallografiya* **18**, 751 (1973).
32. S. BERGSTØL, B. B. JENSON, UND H. NEUMANN, *Lithos* **10**, 81 (1977).
33. C. LECHTENBÖHMER UND O. GREIS, *J. Less-Common Metals*, im Druck (1978).