

ture range MoO_3 does not sublime, molybdenum may diffuse as Mo^{6+} ion through the product layer.

Because of the relatively large size of the O^{2-} ion and the particular structure of MoO_3 ¹⁰, it is likely that oxygen is transported through the vapour phase. This hypothesis seems to be confirmed by the measurements

under a nitrogen atmosphere ($p_{\text{O}_2} < 10^{-2}$ mm Hg) whose Arrhenius plot ($E_{\text{N}_2} = 60.1$ kcal/mole) is shown in Figure 3 (c). It can be noted, in fact, that, even though the MoO_3 defects persist under a nitrogen atmosphere (see Fig. 1), the reaction rate is smaller than that observed in air and in oxygen.

- ¹ V. M. ZHUKOVSKII, E. V. TKACHENKO, and A. N. PETROV, J. Appl. Chem. USSR **44**, 288 [1971].
- ² G. FLOR, Atti Soc. Peloritana **XVI**, 11 [1970].
- ³ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (8. Aufl.), **53**, 99 [1935]; **29**, 269 [1960].
- ⁴ S. K. DEB and J. A. CHOPORIAN, J. Appl. Phys. **37**, 4818 [1966].
- ⁵ W. E. GARNER, Chemistry of the Solid State, Butterworths London 1955, p. 184 and following.

- ⁶ C. H. BAMFORD and C. F. H. TIPPER, Comprehensive Chemical Kinetics, Elsevier Amsterdam 1969, Vol. 2, p. 377 and following.
- ⁷ A. M. GINSTLING and B. I. BROUNSHTEIN, J. Appl. Chem. USSR **23**, 1327 [1950].
- ⁸ G. W. BRINDLEY and RYOZO HAYAMI, Philos. Mag. **12**, 505 [1965].
- ⁹ W. JANDER, Z. Anorg. Allg. Chem. **163**, 1 [1927]. — W. JANDER and E. HOFFMAN, Z. Anorg. Allg. Chem. **202**, 135 [1931].
- ¹⁰ L. KIHLEBORG, Ark. Kemi **21**, 443 [1963].

Elastische und thermoelastische Konstanten des LiBaF_3

S. HAUSSÜHL

Institut für Kristallographie der Universität zu Köln

und R. LECKEBUSCH und K. RECKER

Mineralog.-Petrograph. Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1022—1024 [1972]; eingegangen am 29. April 1972)

Elastic and Thermoelastic Constants of LiBaF_3

The elastic and thermoelastic constants of cubic LiBaF_3 are measured by ultrasonic methods. As a consequence of the larger packing density which results from the higher coordination number of the Ba ions in LiBaF_3 the values for the mean elastic stiffness and for the refractive index exceed those of LiF and BaF_2 . A quantitative explanation of these properties is given. The values of many other properties range between those of LiF and BaF_2 .

In der vorliegenden Arbeit soll die Frage diskutiert werden, ob die elastischen Eigenschaften eines binären Fluorids (LiBaF_3) aus dem elastischen Verhalten der konstituierenden einfachen Fluoride (LiF und BaF_2) mit einfachen Modellvorstellungen erklärt werden können.

Das in einem Antiperowskitgitter kristallisierende LiBaF_3 wurde erstmals von NEUHAUS et al.¹ aus einer $\text{LiF}-\text{BaF}_2$ -Mischschmelze nach dem Czochralski-Verfahren in Form von Einkristallen gezüchtet. Mit Hilfe eines verbesserten Verfahrens, über das an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, konnten wir homogene Kristalle hoher optischer Qualität mit Längen bis zu 50 mm und Durchmessern bis zu 30 mm herstellen.

Die Kristalle wurden nach der Züchtung zum Abbau der mechanischen Spannungen mehrere Tage bei einer

Temperatur von etwa 750 °C getempert. Sie waren wasserklar und völlig frei von Rissen. Beim Sägen und Schleifen entstanden jedoch einzelne größere Sprünge, die wohl auf noch vorhandene Restspannungen zurückzuführen sind. Die Qualität der Kristalle reichte aber dennoch für die im folgenden beschriebenen Messungen aus.

Homogenität und Orientierung der für die Messungen der elastischen Konstanten benutzten Kristalle wurden mit Hilfe von Laue-Rückstrahl-Aufnahmen überprüft. An zwei großen Individuen ergab sich mit dem Auftriebsverfahren übereinstimmend eine Dichte von 5,2376 g·cm⁻³ für 20 °C. Dieser Wert kommt dem Idealwert sehr nahe und zeigt, daß die Kristalle weitgehend frei von chemischen Baufehlern sind. Die elastischen Konstanten c_{ij} wurden aus den Ausbreitungsgeschwindigkeiten longitudinaler und transversaler elastischer Wellen in Richtung [110] mit Hilfe des Schaefer-Bergmann-Verfahrens (Beugung von monochromatischem Licht an stehenden Ultraschallwellen bei etwa 30 MHz) bestimmt. Zur Kontrolle wurden auch Messungen in anderen Richtungen durchgeführt. Die thermoelastischen Konstanten $T_{ij} = d \log c_{ij} / dT$ wurden bestimmt aus der Abhängigkeit der Eigenfrequenzen dicker Platten von der Temperatur T in einem Intervall von ca. 25 °C bis -25 °C. Die thermische Ausdehnung α wurde mit einem Fizeau-Interferometer im selben Temperaturintervall gemessen. In Tab. 1 sind die Meßwerte zusammen mit den für die Diskussion benötigten Daten für LiF und BaF_2 zusammengestellt^{2, 3}. Die relativen wahrscheinlichen Fehler liegen unter folgenden Schranken:

$$\begin{aligned} c_{11}, c' &= (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2, \\ c_{44}, c'' &= (c_{11} - c_{12})/2: 0,4\%; \\ c_{12}: 1\%. \quad T_{11}, T', \\ T_{44}, T'': 3\%; \quad T_{12}: 8\%; \quad \alpha: 3\%. \end{aligned}$$

Diskussion

LiBaF_3 weist als Folge der höheren Koordinationszahl 12 des Bariumions gegenüber der Koordinations-

Reprint requests to Prof. Dr. S. HAUSSÜHL, Institut für Kristallographie der Universität zu Köln, D-5000 Köln, Zülpicher Straße 49.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

zahl 8 in BaF_2 eine höhere Packungsdichte auf als eine entsprechende Mischung von LiF und BaF_2 . Das Molvolumen von LiBaF_3 erreicht mit $38,4 \text{ cm}^3$ nur etwa 84% der Summe der Molvolumina von LiF und BaF_2 ($9,81$ bzw. $35,9 \text{ cm}^3$). Es sind deshalb charakteristische Unterschiede in einigen Eigenschaften zu erwarten, von denen insbesondere die höhere mittlere elastische Festigkeit, ausgedrückt in der reziproken Volumkompressibilität, und der größere Brechungswert hervorgehoben seien.

Im Falle der Lichtbrechung ist eine quantitative Deutung aus der Additivität der Molrefraktionen unter Benutzung der Clausius-Mosottischen Formel näherungsweise möglich. Es gilt $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = \text{MR}/\text{MV}$, wobei n der Brechungswert, MR die Molrefraktion und MV das Molvolumen bedeuten. Setzt man für MR die Summe der Molrefraktionen von LiF und BaF_2 ein, so erhält man mit dem Molvolumen von LiBaF_3 einen Brechungswert $n_D = 1,561$. Der experimentelle Wert ist $n_D = 1,544$. Der etwas größere berechnete Wert überrascht nicht, da bei einem Übergang zu einer höheren Koordination gewöhnlich eine Verringerung der Molrefraktionen eintritt. Als Beispiel sei auf die von SPANGENBERG⁴ untersuchten Verhältnisse bei den Alkalihalogeniden vom NaCl - und CsCl -Typ verwiesen.

Die Volumkompressibilität von LiBaF_3 läßt sich aus den Kompressibilitäten von LiF und BaF_2 unter Berücksichtigung der verschiedenen Packungsdichten folgendermaßen quantitativ deuten. Die Lithiumionen sind in LiBaF_3 und in LiF in einer oktaedrischen Koordination von Fluorionen umgeben mit etwa demselben Ionenabstand. Daher darf man näherungsweise die Reduktion des Molvolumens von LiBaF_3 gegenüber der Summe der Molvolumina von LiF und BaF_2 allein der höheren Koordination des Bariumions in LiBaF_3 zuschreiben. An Stelle von LiBaF_3 sei nun eine homogene Aggregation aus LiF und einem hypothetischen BaF_2 mit einer Packungsdichte, die der Differenz $[\text{MV}(\text{LiBaF}_3) - \text{MV}(\text{LiF})]$ entspricht, betrachtet. Besitzen die Koordinationspolyeder der Konstituenten einer solchen Aggregation gemeinsame Bausteine wie im vorliegenden Fall, so besteht näherungsweise für den Zusammenhang zwischen der Volumkompressibilität der Aggregation \bar{K} und den Volumkompressibilitäten der Konstituenten K_i folgende Beziehung:

$$\bar{K}_I^{-1} = \sum_i K_i^{-1} V_i; \quad (\text{I})$$

dabei sind V_i die relativen Volumanteile der Konstituenten. Bei einem lockeren Gemisch der Konstituenten würde dieser Zusammenhang

$$\bar{K}_{II} = \sum_i K_i V_i \quad (\text{II})$$

lauten. Für die Bestimmung von \bar{K} fehlt lediglich noch der Wert $K^*(\text{BaF}_2)$ für die Volumkompressibilität des verdichteten BaF_2 , der mit Hilfe der aus der Gittertheorie stammenden Beziehung für Ionenkristalle

$$K^{-1} = Q \cdot \text{Molgitterenergie}/\text{Molvolumen} = Q' \cdot \text{MV}^{-4/3}$$

zu gewinnen ist. Q bzw. Q' sind dabei von den Gitterdimensionen unabhängige Faktoren, die bei isotypen Kristallarten und bei Substanzen mit verwandtem chemischen Bestand nur wenig variieren⁵. Für das normale und das verdichtete BaF_2 sollte man demnach ebenfalls etwa gleiche Q' -Werte erwarten. Damit wird

$$K^*(\text{BaF}_2) = K(\text{BaF}_2) \cdot \left\{ \frac{[\text{MV}(\text{LiBaF}_3) - \text{MV}(\text{LiF})]}{\text{MV}(\text{BaF}_2)} \right\}^{4/3}.$$

Aus Formel (I) erhält man dann für \bar{K}_I^{-1} den Wert $7,62 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$. Der experimentelle Wert für LiBaF_3 liegt mit $7,424$ etwa 3% darunter.

Da sich die K -Werte der Konstituenten im vorliegenden Fall nur wenig unterscheiden, würde man auch mit Formel (II) für ein lockeres Gemisch zu einem ähnlichen Wert kommen ($7,60$). Es ist daher wünschenswert, die Beziehungen (I) und (II) auch an anderen Substanzgruppen zu prüfen. Als besonders geeignet bieten sich hierfür KMgF_3 und KMnF_3 an, die beide in einem normalen Perowskitgitter kristallisieren, und deren elastische Konstanten von ROSENBERG und WIGMORE⁶, RESHCHIKOVA⁷ und ALEKSANDROV et al.⁸ bestimmt wurden. Mit (I) erhält man unter Heranziehung der ebenfalls vorliegenden Daten für KF ², MgF_2 ⁹ und MnF_2 ⁹ nach dem obigen Verfahren folgende Werte:

$$\bar{K}_I^{-1}(\text{KMgF}_3) = 7,38,$$

$$\bar{K}_I^{-1}(\text{KMnF}_3) = 6,48 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2.$$

Die experimentellen Werte sind $K^{-1}(\text{KMgF}_3) = 7,30$ (Mittelwert aus den Messungen von ROSENBERG und WIGMORE⁶ und RESHCHIKOVA⁷) und $K^{-1}(\text{KMnF}_3) = 6,50$. Bei Benutzung von (II) hätte man die viel zu

Tab. 1. Elastische Konstanten c_{ij} (20°C), thermoelastische Konstanten T_{ij} (0°C), reziproke Volumkompressibilität $K^{-1} = (c_{11} + 2c_{12})/3$ (20°C), linearer therm. Ausdehnungskoeffizient α (0°C), Gitterkonstante a (20°C), Molvolumen MV (20°C), Dichte ρ (20°C) und Brechungswert n_D (20°C) für LiBaF_3 , LiF und BaF_2 .

	LiBaF_3	LiF	BaF_2
c_{11}	$12,983 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$	11,37	9,122
c_{12}	4,645	4,76	4,148
c_{44}	4,873	6,35	2,551
c'	13,687	14,43	9,186
c''	4,169	3,30	2,487
K^{-1}	7,424	6,963	5,806
T_{11}	$-0,387 \cdot 10^{-3}/^\circ\text{C}$	-0,66	-0,226
T_{12}	-0,258	+0,01	-0,324
T_{44}	-0,375	-0,28	-0,288
T'	-0,363	-0,38	-0,265
T''	-0,462	-1,12	-0,145
α	$27 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$	32	19
ρ	$5,2376 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,6402	4,884
a	3,996 Å	4,026	6,196
MV	$38,4 \text{ cm}^3$	9,81	35,9
n_D	1,544	1,392	1,474

niedrigen Werte

$$\bar{K}_{II}^{-1}(\text{KMgF}_3) = 6,24 \text{ und } \bar{K}_{II}^{-1}(\text{KMnF}_3) = 5,43$$

erhalten. Damit ist nachgewiesen, daß dem in Formel (I) genannten Zusammenhang zwischen den Volumkompressibilitäten eine allgemeine Gültigkeit zukommt.

Die elastische Anisotropie von LiBaF_3 hat denselben Charakter wie die von LiF und BaF_2 , nämlich $c' > c_{11}$. Es überwiegt also der longitudinale elastische Widerstand in $[110]$ gegenüber demjenigen in $[100]$. Da die Hauptbindungs- und die Hauptüberlappungs-Ketten

parallel $\langle 110 \rangle$ verlaufen, und sich die Bindungsketten parallel $\langle 100 \rangle$ vom Typ F-Li-F nur in zweiter Linie bemerkbar machen können, ist die beobachtete Anisotropie verständlich. Die kennzeichnenden elastischen Eigenschaften wie z. B. die Verhältnisse c'/c_{11} , c_{44}/c_{11} oder die Abweichung von der Cauchy-Relation ($c_{12} - c_{44}$) liegen erwartungsgemäß zwischen den Werten von LiF und BaF_2 . Dasselbe gilt auch für die thermoelastischen Konstanten T_{11} , T' , T'' und T_{12} sowie für die thermische Ausdehnung. Lediglich im Falle von T_{44} überschreitet LiBaF_3 die von LiF und BaF_2 gezogenen Grenzen.

¹ A. NEUHAUS, H. G. HOLZ u. H. D. KLEIN, Z. Phys. Chem. N.F. **53**, 1 [1967].

² S. HAUSSÜHL, Z. Physik **159**, 223 [1960].

³ S. HAUSSÜHL, Phys. Stat. Sol. **3**, 1072 [1963].

⁴ K. SPANGENBERG, Z. Kristallogr. **57**, 494 [1923].

⁵ S. HAUSSÜHL, Acta Cryst. **18**, 839 [1965].

⁶ H. M. ROSENBERG u. J. K. WIGMORE, Phys. Letters **24 A**, 317 [1967].

⁷ L. M. RESHCHIKOVA, Fiz. Tverd. Tela **10**, 2558 [1968].

⁸ K. S. ALEKSANDROV, L. M. RESHCHIKOVA u. B. V. BEZNO-SIKOV, Phys. Stat. Sol. **18**, K 17 [1966].

⁹ S. HAUSSÜHL, Phys. Stat. Sol. **28**, 127 [1968].

BERICHTIGUNGEN

Erratum to: C. SINISTRI, R. RICCARDI, C. MARGHERITIS, and P. TITTARELLI, Thermodynamic Properties of Solid Systems $\text{AgCl} + \text{NaCl}$ and $\text{AgBr} + \text{NaBr}$ from Miscibility Gap Measurements, Z. Naturforsch. **27 a**, 149 [1972].

Page 153: The Eqs. (13) and (14) should be read as follows:

$$\begin{aligned} \text{AgCl} + \text{NaCl}: \quad A &= (2.5 \pm 0.5) - (0.002 \pm 0.001) T \text{ kcal/mole,} \\ B &= 0.2 \pm 0.2 \text{ kcal/mole;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{AgBr} + \text{NaBr}: \quad A &= (1.8 \pm 0.3) - (0.001 \pm 0.001) T \text{ kcal/mole,} \\ B &= 0.1 \pm 0.2 \text{ kcal/mole.} \end{aligned}$$

Erratum to: K. KOHRA and T. MATSUSHITA, Some Characteristics of Dynamical Diffraction at a Bragg Angle of about $\pi/2$, Z. Naturforsch. **27 a**, 484 [1972].

The Eq. (3) should read

$$z^2 = \frac{\{x^2 - (k^2 - h^2/4)\}^2 - k^4 \chi_h \chi_{\bar{h}}}{2(k^2 + h^2/4 - x^2)}.$$