

Zur Hochdruckpolymorphie der Oxidchloride (MOCl) von Er, Tm, Yb und Lu und neue Verbindungen des Formeltyps $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$

High Pressure Polymorphism of Rare Earth Oxychlorides of Er, Tm, Yb and Lu
and New Compounds with the General Formula $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$

H. P. BECK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **32b**, 1015–1021 [1977]; eingegangen am 31. Mai 1977)

High Pressure Polymorphism, Rare Earth Oxychlorides, Reaction Mechanism

Rare earth oxychlorides crystallizing in the SmSI arrangement undergo a high pressure transformation to a PbFCl-type structure. An intermediate phase appearing during the transition supports a proposed mechanism of displacive and martensitic movements in several steps. The decomposition of PbFCl-type oxychlorides to new $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$ compounds is discussed as a topotactic reaction.

Die Oxidchloride der Seltenen Erden von La bis Er kristallisieren im PbFCl(EO_1)-Typ. Über eine zweite Modifikation des ErOCl und die analogen Verbindungen von Tm, Yb und Lu haben wir in einer vorangegangenen Arbeit berichtet¹. Sie kristallisieren im SmSI-Typ, der als eine Stapelvariante der β -LaOF-Struktur^{2,3} interpretiert werden kann. Der bekannten Lanthanidenkontraktion folgend nimmt das Volumen der im PbFCl-Typ kristallisierenden Verbindungen ab, bis der weiteren Kontraktion durch die Abstoßung zwischen den ohnehin dicht gepackten Anionen eine Grenze gesetzt wird. Daher wird beim Einbau noch kleinerer Kationen ein Strukturtyp stabiler, der voluminöser und deshalb rein elektrostatisch ungünstiger ist. Im Falle des dimorphen ErOCl stellt der SmSI-Typ eine Hochtemperaturmodifikation dar. Es lag nahe, daß unter Hochdruckbedingungen auch für die Oxidchloride der schwereren Seltenen Erden die dichtere PbFCl-Struktur realisiert werden könnte.

Experimentelles

Die Oxidchloride wurden gemäß einem früher angegebenen Verfahren¹ durch Flux-Synthese in überschüssigem Seltenerd-Trihalogenid dargestellt. Die Hochdruckversuche konnten im Druckbereich

von 10 bis 50 Kb und Temperaturen von 400 bis 1050 °C in einer modifizierten belt-Apparatur durchgeführt werden. Nach einer Reaktionszeit von 1,5 bis 2 h haben wir die Proben durch Ausschalten der Innenheizung abgeschreckt und nach langsamer Druckentlastung röntgenographisch in einer AEG-Jagodzinski-Guinier-Kamera untersucht. Die Aufnahmen wurden mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung und Si als innerem Standard angefertigt und die Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus jeweils etwa 20 d-Werten des Vorstrahlbereichs verfeinert.

Diskussion

Zur Hochdruckpolymorphie der LnOCl -Verbindungen

Für die Oxidchloride MOCl läßt sich der Radienquotient $r_{\text{M}^{3+}}/r_{\text{Cl}^-}$ zur Abgrenzung von PbFCl- und SmSI-Typ heranziehen. Für Werte kleiner als 0,53 ist letzterer bevorzugt. Da die Anionen im allgemeinen erheblich kompressibler sind als die Kationen, gelangt man unter hohen Drücken auch bei kleinen Kationen durch die Veränderung dieses Quotienten in den Existenzbereich der PbFCl-Struktur. Einer groben Abschätzung der Ionenkompressibilitäten von HALL⁴ zufolge ist ein solcher Übergang bei 30–40 Kb zu erwarten.

Wie das Diagramm der Abb. 1 am Beispiel des ErOCl zeigt, gelingt die Umwandlung tatsächlich im genannten Bereich bei Temperaturen zwischen 650 und 1000 °C, allerdings tritt oberhalb 750 °C eine zunehmende Zersetzung zu Oxidchloriden des

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. P. BECK, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Engesserstraße, Gebäude Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe 1.

Tab. I. Kristallographische Daten der LnOCl-Modifikationen.

Struktur- typ	PbFCl-Typ Z = 2								SmSI-Typ R $\bar{3}$ m Z = 6 (hex.) alle Atome in (6c) 00z; 00 $\bar{z}$				$-\frac{\Delta V}{V} \cdot 100$
	P 4/n m m F(2a) 000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; Pb u. Cl(2c) 0 $\frac{1}{2} z$ $\frac{1}{2} 0 \bar{z}$												
	a [Å]	c [Å]	c/a	V/Z [Å ³]	a [Å]	c [Å]	c/a	V/Z [Å ³]	a [Å]	c [Å]	c/a	V/Z [Å ³]	
DyOCl	3,911 6,620 1,693 50,63												13,3 13,0 12,8
HoOCl	3,893 6,602 1,696 50,03												
ErOCl	3,880 6,580 1,696 49,53 3,880(1) 6,579(2) 1,696 49,52								3,765(1) 27,92(5) 7,416 57,12				
TmOCl	3,865(1) 6,571(2) 1,700 49,08								3,743(2) 27,91(5) 7,457 56,44				
YbOCl	3,850(1) 6,560(2) 1,704 48,62								3,725(1) 27,84(3) 7,474 55,76				
LuOCl									3,708(1) 27,78(5) 7,492 55,13				
Bedin- gungen	Normaldruck- präparation			Hochdruck- präparation					Normaldruck- präparation				
Literatur	5			Diese Arbeit					1				

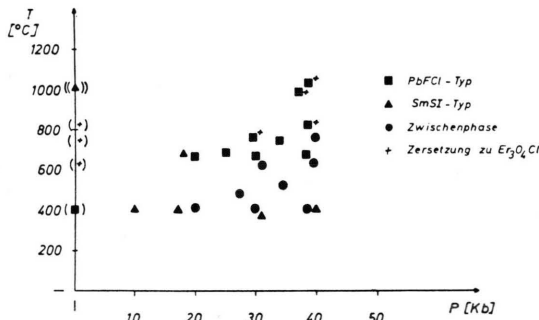


Abb. 1. Ergebnisse der Hochdruckversuche mit ErOCl. Die eingeklammerten Werte geben das Ergebnis von Versuchen bei Normaldruck wieder. Der Normaldruckversuch bei 1000 °C wurde im Trihalogenidüberschuß durchgeführt.

Formeltyps $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$ ein, über die noch näheres ausgeführt wird. Tab. I enthält die Gitterkonstanten und Volumina pro Formeleinheiten der Hochdruckmodifikationen. In Tab. II sind am Beispiel des YbOCl die beobachteten (d_0) und berechneten (d_c) Netzebenenabstände gegenübergestellt. Wegen der großen Textureffekte sind nur grob geschätzte Intensitäten angegeben. Der Volumenschwund der Hochdruckphase beträgt etwa 13% gegenüber dem SmSI-Typ. Im Falle des LuOCl läßt sich die Hochdruckphase im Bereich bis 50 Kb nicht darstellen. Das Auftreten der Verbindung $\text{Lu}_3\text{O}_4\text{Cl}$ beweist aber indirekt, daß sie entstanden ist (s. unten).

In einem mittleren Druck- und Temperaturbereich entsteht das Oxidchlorid in einer neuen, bislang unbekannten Modifikation, die wir als Zwi-

Tab. II. Netzebenenabstände der tetragonalen Hochdruckmodifikation von YbOCl.

h k l	d_0	d_c	I
0 0 1	6,55	6,560	m
1 0 1	3,321	3,320	st
0 0 2	3,280	3,280	s
1 1 0	2,718	2,722	sst
1 1 1	2,513	2,514	s
1 0 2	2,495	2,497	sst
0 0 3	2,187	2,187	m-s
1 1 2	2,094	2,095	m
2 0 0	1,926	1,925	st
1 0 3	1,902	1,901	ss
2 0 1	1,846	1,847	m-s
1 1 3	1,705	1,705	m
2 1 1	1,666	1,665	m-st
2 0 2	1,660	1,660	s
0 0 4	1,639	1,640	ss
2 1 2	1,524	1,524	st
1 0 4	1,510	1,509	m
2 0 3	1,446	1,445	m-st
1 1 4	1,405	1,405	m
2 2 0	1,360	1,361	m-st

schenphase bezeichnen, da sie ein interessantes Zwischenglied im Umwandlungsmechanismus darstellt.

Die genaue Interpretation des P,T-Diagramms (Abb. 1) zeigt, daß dies kein Stabilitätsdiagramm im thermodynamischen Sinne darstellt, sondern daß Reaktionsmechanismus und -kinetik eine entscheidende Rolle spielen. Bei Temperaturen um 400 °C wird die Umwandlung nämlich erst oberhalb 20 kb möglich, aber bei steigenden Drücken wieder erschwert, was darauf schließen läßt, daß ein erhebliches Aktivierungsvolumen überwunden werden

muß. Die so erhaltene Zwischenphase läßt sich bei Normaldruck(!) bei 300 bis 400 °C ebenfalls bereits in die PbFCl-Typ-Phase umwandeln, offensichtlich ist hier die Volumenarbeit bereits geleistet. Ausgehend vom rhomboedrischen ErOCl kann die tetragonale Hochdruckphase sonst erst bei höheren Drücken und Temperaturen erzeugt werden. Die Tatsache, daß diese Zwischenphase mit steigendem Druck bis zu immer höheren Temperaturen auftritt, zeigt, daß beim Übergang Zwischenphase-PbFCl-Typ ebenfalls entscheidende Aktivierungsvolumina bzw. -energien aufgewandt werden müssen.

Eine solche Zwischenphase tritt auch bei der Tm- bzw. Yb-Verbindung auf, jedoch ist ihr „Existenzbereich“ zu höheren Drücken und Temperaturen verschoben. Beim LuOCl entsteht sie in einem Bereich, in dem die Zersetzung bereits eintritt. Die Endstufe der Umwandlung – der PbFCl-Typ – ist in diesem Falle nicht mehr faßbar.

Die Rückreaktion der Hochdruckphase zur rhomboedrischen Struktur ist durch Temperung bei Normaldruck bis 400 °C nicht möglich, bei höheren Temperaturen tritt die topotaktische Zersetzung auf.

Modell eines Umwandlungsmechanismus

Bei der Diskussion eines Mechanismus, der zwischen beiden Strukturen vermittelt, lassen sich zwei Teilaspekte formal getrennt betrachten. Zum einen wird die komplizierte 18-Schichtstruktur des SmSI-Typs in eine 5-Schichtstruktur überführt, zum anderen werden die hexagonalen (3^6) Netze zu quadratischen Netzen der Schläfli-Symbolik 4^4 „aufgerichtet“. Die Änderung von Stapelfolgen ist in vielen Hochdruckumwandlungen beobachtet worden (z. B. bei Hochdruckpolymorphien von Seltenerdmetallen⁶), und der topologische Übergang 3^6-4^4 ist beispielsweise aus der NaCl-CsCl-Umwandlung bekannt. Beide Mechanismen gehören in den Bereich der martensitischen Transformationen, und der Reaktionsverlauf bei den hier beschriebenen Umwandlungen weist auf ebensolche Mechanismen hin. Von der Dauer des Versuchs hängt bei höheren Temperaturen allenfalls der Grad der Zersetzung ab, der Übergang zur Zwischenphase bzw. PbFCl-Typ-Phase unterliegt keinem Zeitgesetz und findet mit dem Erreichen der Aktivierungsbedingungen spontan statt. Es ist anzunehmen, daß sich die Stapelfolge zunächst durch eine Reihe martensitischer

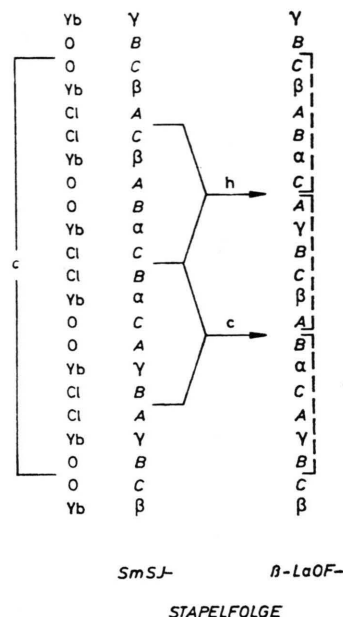


Abb. 2. Die Folge martensitischer Gleitungen im Mechanismus der Hochdruckumwandlung.

Gleitungen im Bereich der Cl-Doppelschichten ändert, wo der „elektrostatische Durchgriff“ der Kationen zur übernächsten Schicht als Folge größerer Abstände geringer ist. Im Verlauf solcher Gleitungen kann die Schichtfolge des β-LaOF-Typs erreicht werden (Abb. 2), in dem sich die 18 Schichten in 3 Blöcke von jeweils 6 unterteilen lassen, innerhalb denen die relative Abfolge der Schichten untereinander bereits der des PbFCl-Typs entspricht – allerdings liegen hier noch hexagonale Netze vor. Die entscheidende Volumenarbeit tritt auf beim „Einpressen“ der O-Doppelschichten zu einer einzigen Schicht, in dessen Verlauf eine quasi zentrierte Anordnung der Sauerstoffionen durch geringe Verschiebungen erreicht wird (Abb. 3a). Durch zusätzliche kleine Bewegungen (Abb. 3b) gelangen die Kationen und die großen Anionen jeweils über bzw. unter die so entstandenen größeren Lücken in der O-Schicht. Durch eine weitere Scherbewegung längs [110] wird die 4^4 Anordnung innerhalb der Schichten aufgebaut und das 5-Schichtpaket jeweils zur translatorischen Identität.

Ein solch komplexer Bewegungsablauf wird sicherlich nicht streng geometrisch und simultan in der gesamten Kristallmatrix möglich sein, jedoch kann ausgehend von Störzentren des Realkristalls

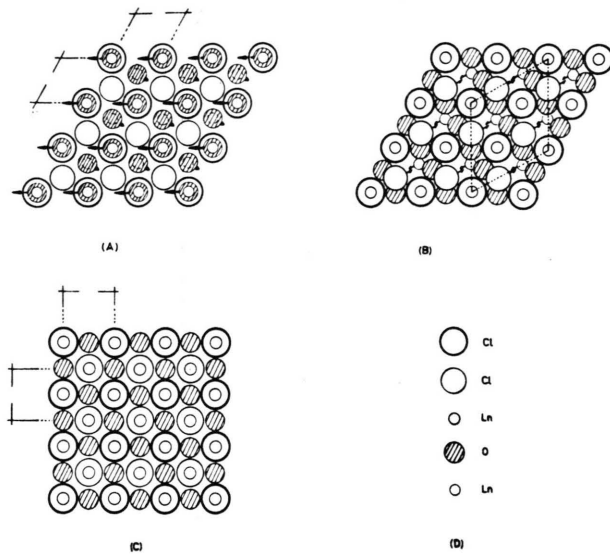


Abb. 3. Teilschritte der SmSI-PbFCl-Umwandlung. Aus der komplizierten Schichtfolge ist ein Ausschnitt von 5 Schichten dargestellt. D) gibt die Abfolge in c -Richtung.

die Umwandlung in den im folgenden zusammengefaßten Schritten in kooperativer Weise ablaufen.

- I. Änderung der Stapelfolge durch Gleitungen in der (001)-Ebene zwischen den Cl-Schichten (martensitisch).
- II. Einpressen der hexagonalen O-Doppelschichten zu einer einzigen Schicht mit quasi zentrierter Anordnung (displaziv).
- III. Reorganisation der Kationen und Chloridionen relativ zur O-Schicht (displaziv).
- IV. Gleitung längs [110] (martensitisch).

Zwischen den einzelnen Teilschritten sind unterschiedliche kinetische Barrieren durch entspre-

chende Aktivierung zu überwinden, und es ist in der Tat möglich, Zwischenstufen abzuschrecken.

A) Ausgehend von schlecht kristallinen Proben, wie sie beim thermischen Abbau von Trihalogenid an Luft entstehen, haben wir bei Hochdruckversuchen mit YbOCl geringe Beimengungen einer Phase gefunden, die aufgrund ihrer Röntgenintensitäten als β -LaOF-Stapelvariante interpretiert werden kann (Stufe I).

B) Die Zwischenphase, die in mittleren Temperatur- und Druckbereichen auftritt, ist offensichtlich ein metastabiles Produkt, das der Stufe III zuzuordnen ist, bei der die Volumenarbeit bereits geleistet ist, die hexagonale Metrik aber noch annähernd erhalten bleibt. Guinieraufnahmen dieser Phase lassen sich nämlich mit den in Tab. III angegebenen Gitterkonstanten triklin indizieren. Anhand einer unkonventionell gewählten Zelle der Normaldruckmodifikation werden die metrischen Beziehungen zur Zwischenphase deutlich. Die Richtungen $[210]$, $[\bar{1}10]$ und $[001]$ der hexagonalen Aufstellung definieren ein Parallelepiped mit dem dreifachen Zellvolumen (I in Tab. III). Die Projektion dieser Zelle längs $[001]$ ist in Abb. 3b eingezeichnet. Das Einpressen der O-Doppelschichten reduziert die Anzahl der Anionenschichten und damit die c -Achse auf etwa $3/4$ ihres Wertes (II in Tab. III). Angesichts des größeren Platzbedarfs in der a, b -Ebene und der sonstigen Verzerrungen ist die Übereinstimmung mit den Werten der Zwischenphase (III in Tab. III) recht gut. Es zeigt sich, daß mit $\Delta V/V = -0,131$ praktisch die gesamte Volumenverringerung der Hochdruckumwandlung bereits beim Übergang zu dieser Stufe erfolgt.

Durch diese beiden Befunde lassen sich somit zwei Einzelglieder in der zunächst hypothetisch formulierten Kette displaziver und martensitischer Bewegungen nachweisen.

Tab. III. Die Metrik der ErOCl-Zwischenphase im Vergleich mit der der Normaldruckmodifikation.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Zellvolumen	Anzahl der Anionenschichten
Normaldruckmodifikation in hexagonaler Aufstellung	3,765	3,765	27,92	90,0	90,0	120,0	342,72	12
I Transformierte Zelle	6,521	6,521	27,92	90,0	90,0	120,0	1028,19	12
II Zelle mit komprimierten Sauerstoffschichten	6,521	6,521	20,94	90,0	90,0	120,0	771,14	9
III Z-Phase	7,601	7,631	19,23	86,49	98,73	125,89	893,47	9

Die Oxidchloride des Formeltyps $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$
Zur Topotaxie der Zersetzungsreaktion

Oxidbromide des Formeltyps $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{X}$ sind aus Arbeiten von BÄRNIGHAUSEN *et al.*^{7,8} bekannt. Weitere formelanaloge Oxidchloride des Al sind nur unzureichend charakterisiert⁹. Nachdem in unserem Arbeitskreis eine genaue Strukturtypzuordnung¹⁰ des früher bereits beschriebenen $\text{Y}_3\text{O}_4\text{Cl}$ ¹¹ gelungen war, sind bei diesen Hochdruckuntersu-

chungen bei höheren Temperaturen alle entsprechenden Oxidchloride der schwereren Seltenen Erden als thermische Abbauprodukte isoliert worden. Bei Temperversuchen der Hochdruckphasen bei Normaldruck und Temperaturen oberhalb 600 °C konnten zum Teil phasenreine Produkte erhalten werden.

Die Tab. IV enthält die Gitterkonstanten und Volumina pro Formeleinheit der Oxidchloride von

Tab. IV. Kristalldaten der Oxidchloride des Formeltyps $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$.

Verbindung	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	V/Z [Å ³]	Literatur
$\text{Y}_3\text{O}_4\text{Cl}$	11,596(4)	11,586(3)	4,031(1)	135,3	10
$\text{Er}_3\text{O}_4\text{Cl}$	11,539(3)	11,525(3)	4,011(1)	133,4	Diese Arbeit
$\text{Tm}_3\text{O}_4\text{Cl}$	11,459(4)	11,450(3)	3,996(1)	131,1	„ „
$\text{Yb}_3\text{O}_4\text{Cl}$	11,44 (2)	11,42 (2)	3,99 (1)	130,3	„ „
$\text{Lu}_3\text{O}_4\text{Cl}$	11,35 (2)	11,33 (2)	4,03 (1)	129,6	„ „

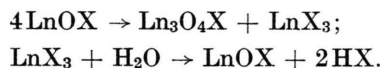
$\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ Strukturtyp⁸: Raumgruppe B b m m (Nr. 63) Z = 4;
 Eu(1) und O(1) in 8f: $x_{\text{Eu}(1)} = 0,6817$; $y_{\text{Eu}(1)} = 0,1016$;
 $x_{\text{O}(1)} = 0,2696$; $y_{\text{O}(1)} = 0,0904$.
 Eu(2), O(2), O(3) in 4c: $x_{\text{Eu}(2)} = 0,3802$; $x_{\text{O}(2)} = 0,5662$;
 $x_{\text{O}(3)} = 0,8043$.
 Br in 4a: 0, 0, 0.

Tab. V. Vergleich von beobachteten und berechneten d-Werten und Intensitäten von $\text{Er}_3\text{O}_4\text{Cl}$. (Zur Berechnung der Intensitäten mit dem Programm POWD 5¹² wurden die Ortsparameter des $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ verwendet.)

<i>h k l</i>	<i>d</i> _c	<i>d</i> _o	<i>I</i> _c	<i>I</i> _o
2 0 0	5,770}	5,79	58}	m
0 2 0	5,762}		4}	
1 0 1	3,788	3,790	56	m
1 1 1	3,598	3,595	9	ss
2 3 0	3,197	3,200	100	sst
4 0 0	2,885}	2,885	5}	sss
0 4 0	2,881}		1}	
3 0 1	2,776	2,776	92	m
3 1 1	2,699}	2,700	21}	st
1 3 1	2,697}		95}	
4 2 0	2,579}	2,578	2}	m
2 4 0	2,578}		22}	
4 3 0	2,307	2,307	25	m
2 5 0	2,140	2,139	7	ss
0 0 2	2,005	2,004	30	m
6 0 0	1,923}	1,925	5}	s-m
0 6 0	1,921}		15}	
5 2 1	1,890	1,884	13	ss
6 2 0	1,824}	1,822	2}	ss
2 6 0	1,822}		6}	
5 3 1	1,774	1,773	20	s
1 6 1	1,713	1,714	14	s
2 3 2	1,699	1,698	30	m
5 4 1	1,643	1,643	31	m
3 6 1	1,580	1,583	15	s-m

Er, Tm, Yb und Lu. Sie kristallisieren wie die Y-Verbindung isotyp mit $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$. In Tab. V sind am Beispiel des $\text{Er}_3\text{O}_4\text{Cl}$ die beobachteten (*d*_o) und berechneten (*d*_c) Netzebenenabstände und Intensitäten gegenübergestellt. Den Intensitätsberechnungen liegen die Parameter des $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ zugrunde.

Der thermische Abbau der LnOX-Verbindungen, in dessen Verlauf Halogenwasserstoff nachgewiesen werden kann, verläuft wahrscheinlich topotaktisch über die intermediäre Ausscheidung von Trihalogenid nach dem Reaktionsschema



Das Trihalogenid entsteht dabei nur schlecht kristallin, fein dispers in der Kristallmatrix verteilt und daher röntgenographisch nicht nachweisbar. Die Topotaxie der Reaktion wird durch folgende Befunde belegt.

I. $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{X}$ -Verbindungen sind nur durch Abbau von tetragonal kristallisierenden LnOX erhältlich. Der thermische Abbau der rhomboedrischen Phasen führt unter gleichen Bedingungen nur direkt zum Oxid. Auf Heizguinier-Auf-

nahmen von rhomboedrischem YbOCl und LuOCl sind zwar ebenfalls Zwischenphasen der Zersetzung zu erkennen, jedoch zeigen diese völlig andere Diagramme.

- II. Die Zersetzungsreaktion ist umkehrbar. Aus $\text{Er}_3\text{O}_4\text{Cl}$ läßt sich mit überschüssigem ErCl_3 bei 600°C wieder ErOCl synthetisieren, das dabei im PbFCl -Typ entsteht.
- III. Die Zersetzung unter Ausscheidung von Trihalogenid – die im übrigen auch im Hochvakuum abläuft – führt zu einer starken Volumenvergrößerung in den Reaktionsprodukten. Die Reaktion ist daher stark druckabhängig. Wie Abb. 1 zeigt, steigt bis 40 Kb die Temperatur, bei der Zersetzung auftritt, von 600°C auf über 800°C an. Eine so große Druckabhängigkeit sollte bei der direkten Substitution von X durch O nicht beobachtet werden.
- IV. Besonders überzeugend läßt sich die topotaktische Beziehung durch den Vergleich der Strukturen belegen. Beide Verbindungen enthalten als strukturbestimmendes Element Sauerstoffschichten in Form quadratischer Netze mit einer zentrierten Anordnung der Kationen

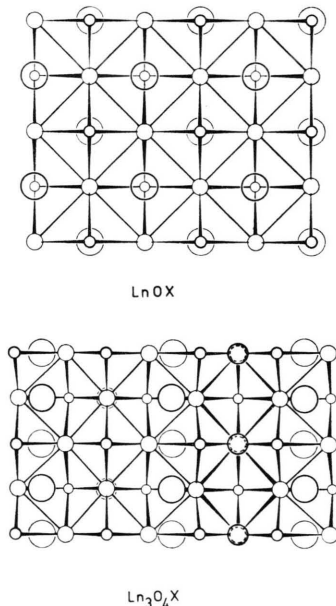


Abb. 4. Vergleich der strukturbestimmenden Baueinheit in LnOX - und $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{X}$ -Verbindungen. In Blickrichtung ist jeweils nur der Inhalt der halben Zelle dargestellt. Die Atomsorten nach abnehmendem Kreisdurchmesser geordnet sind X, O, Ln.

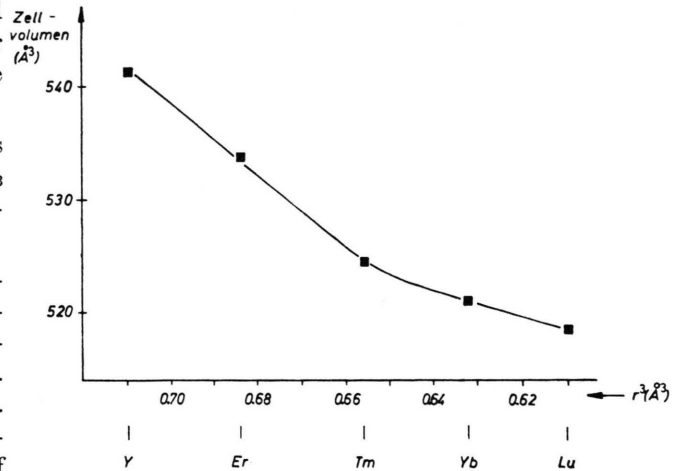
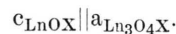
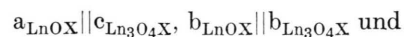


Abb. 5. Verlauf des Zellvolumens in Abhängigkeit von der Kationengröße bei den $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$ -Verbindungen.

zu beiden Seiten wie sie im Fluorit-Typ vorliegt. Parallel dazu, aber um 45° dagegen verdreht, liegen die übrigen Anionen ebenfalls in quadratischen Netzen (Abb. 4). Im tetragonalen LnOX -Typ sind Flächendiagonale des Sauerstoffnetzes und Kanten der übrigen Netze gleich lang, sie stellen die Translationsperiode in a - und b -Richtung dar. In der $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{X}$ -Struktur dagegen sind die Sauerstoffnetze leicht gewellt, und die doppelt so große Zelltranslation in b -Richtung wird durch 3 Diagonalen dieser Netze oder 2 Kanten der übrigen Netze erreicht. Mit kleiner werdendem Kation werden die O-Netze offensichtlich stärker gewellt (Verkleinerung der b -Achse) bzw. in c -Richtung gestaucht. Dieser letztgenannten topologischen Verzerrung sind durch die steigende Anionenabstoßung zuerst Grenzen gesetzt, was die kleiner werdende Abnahme bzw. den Wiederanstieg der c -Konstanten in der Reihe der $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$ -Verbindungen erklärt. Das Volumen nimmt daher nicht linear ab mit der Kationengröße, sondern strebt einem Grenzwert zu, bei dem dieser Strukturtyp möglicherweise instabil wird (Abb. 5). Aufgrund dieser Darlegungen wird deutlich, daß folgende Orientierungsbeziehungen zwischen beiden Strukturen bei der Reaktion erhalten bleiben.



In der letztgenannten Richtung ist die Translationsperiode ebenfalls verdoppelt, da benachbarte Schichten im Laufe der Substitution von X durch O um $1/2 a_{\text{LnOx}}$ verschoben werden. Bei der Abbaureaktion entsteht so ein topotaktisches Gefüge.

Im übrigen weist das bei Hochdruckversuchen entstehende $\text{Lu}_3\text{O}_4\text{Cl}$ darauf hin, daß auch im Falle des LuOCl intermediär die tetragonale Modifikation

entsteht. Wie im Falle der Yb-Verbindung sind hier bisher nur weniger gut kristalline Proben erhältlich, was zu schlechteren Röntgendiagrammen und damit höheren Standardabweichungen in Tab. IV führt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Sachbeihilfen. Sämtliche Rechnungen wurden an der UNIVAC 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe durchgeführt.

¹ H. P. BECK, Z. Naturforsch. **31b**, 1562 [1976].

² W. H. ZACHARIASEN, Acta Crystallogr. **4**, 231 [1951].

³ A. W. MANN u. D. J. M. BEVAN, Acta Crystallogr. **B 26**, 2129 [1970].

⁴ H. T. HALL, in F. A. COTTON: Progress in Inorganic Chemistry, Bd. **7**, p. 2, Interscience Publishers, New York 1966.

⁵ D. BROWN, Halides of the Lanthanides and Actinides, Wiley-Interscience, London 1968.

⁶ J. DONOHUE, The Structures of the Elements, p. 86ff., Wiley-Interscience, New York 1974.

⁷ H. BÄRNIGHAUSEN, G. BRAUER u. N. SCHULTZ, Z. Anorg. Allg. Chem. **338**, 5, 250 [1965].

⁸ H. BÄRNIGHAUSEN, H. P. BECK u. H. W. GRÜENINGER, Proceedings of the 9th Rare Earth Research Conference in Blacksburg, Va, 1971.

⁹ P. HAGENMÜLLER, J. ROUXEL, J. DAVID u. B. LE NEINDRE, Z. Anorg. Allg. Chem. **323**, 1 [1963].

¹⁰ H. KELLNER, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1975.

¹¹ S. NATANSOHN, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 3123 [1968].

¹² POWD 5, a Fortran IV program for calculating X-ray powder diffraction patterns, geschrieben von C. M. CLARK, D. K. SMITH, G. G. JOHNSON, Pennsylvania State University 1973.