

KFK-431

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Juli 1966

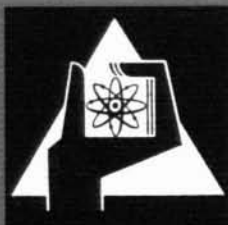
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
in der Helmholtz-Gemeinschaft
Hauptabteilung Bibliothek und Medien

KFK 431

Institut für Radiochemie

Untersuchungen in den Systemen Alkalifluorid-Lanthaniden/Actinidenfluorid
(Li, Na, K, Rb-La, S. E., Y / Np, Pu, Am)

Hermann Schmutz



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1966

K F K 431

Institut für Radiochemie

UNTERSUCHUNGEN IN DEN SYSTEMEN ALKALIFLUORID-LANTHANIDEN/ACTINIDENFLUORID
(Li, Na, K, Rb-La, S.E., Y / Np, Pu, Am)

von

Hermann Schmutz

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	7
2.1. Reaktion von LiF mit MF_3 (M = Ln, Y, Bi, Np, Pu, Am)	7
2.2. Reaktion von NaF mit MF_3 (M = Ln, Np, Pu, Am)	9
2.2.1. Verbindungen des hexagonalen $\text{NaF}\cdot\text{MF}_3$ -Typs	9
2.2.2. Kubische Verbindungen innerhalb der Systeme $\text{NaF}\text{-}\text{MF}_3$	13
2.3. Reaktion von KF mit MF_3 (M = Ln, Np, Pu, Am)	18
2.3.1. Kubische $\text{KF}\text{-}\text{MF}_3$ -Verbindungen	19
2.3.2. Verbindungen des Typs $\text{KF}\cdot\text{MF}_3$	24
2.3.3. Verbindungen des Typs $3\text{KF}\cdot\text{MF}_3$	27
2.3.4. Das System $\text{KF}\text{-}\text{NdF}_3$	28
2.3.5. Das System $\text{KF}\text{-}\text{ErF}_3$	31
2.4. Reaktion von Alkalifluoriden mit MF_4 (M = Np, Pu)	33
2.4.1. Darstellung von $7\text{LiF}\cdot 6\text{MF}_4$	34
2.4.2. Darstellung von $2\text{NaF}\cdot\text{MF}_4$ und $7\text{NaF}\cdot 6\text{MF}_4$	35
2.4.3. Darstellung von $7\text{KF}\cdot 6\text{MF}_4$ und $7\text{RbF}\cdot 6\text{PuF}_4$	36
3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN	40
3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung	40
3.2. Ausgangssubstanzen	41
3.3. Chemische Analysen	42
3.4. Differentialthermoanalytische Untersuchungen	43
3.5. Röntgenografische Methoden	43
4. RÖNTGENOGRAFISCHE TABELLEN	44
5. ZUSAMMENFASSUNG	64
6. LITERATURVERZEICHNIS	69

1. EINLEITUNG

Die enge chemische Verwandtschaft der Lanthaniden mit den Actiniden gleicher Oxydationsstufen ist vor allem auf die ähnliche Größe ihrer Ionenradien zurückzuführen. Weitgehend einander entsprechende Eigenschaften sind zwar auch bei anderen Elementpaaren, wie z.B. Zirkon/Hafnium und Niob/Tantal zu beobachten, doch ist eine so enge chemische Verwandtschaft nirgends so ausgeprägt und vielfältig wie in diesen beiden - jeweils 14 Elemente umfassenden - Gruppen. Die Verwandtschaft der Lanthaniden mit den Actiniden wurde schon mehrmals ausführlich erörtert (1,2). Für die in dieser Arbeit zu behandelnden komplexen Alkalifluoride der Lanthaniden und Actiniden sind daher ebenfalls weitgehende Übereinstimmungen im chemischen Verhalten und kristallografischen Bau zu erwarten.

In den letzten fünfzehn Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen über Phasengleichgewichte binärer und ternärer Fluoridsysteme durchgeführt. Es handelt sich dabei besonders um die binären Systeme von Alkalifluoriden mit den Fluoriden des vierwertigen Zirkons (3,4), Thoriums (5), Urans (5,6) und von Ammoniumfluorid mit UF_4 (7,8) bzw. mit PuF_4 (7), aber auch um ternäre Systeme, wie z.B. $NaF/BeF_2/ThF_4$ (9). Diese Arbeiten wurden vorwiegend mit dem Ziel durchgeführt, geeignete Brennstoffzusammensetzungen für Salzschnmelzen-Reaktoren aufzufinden. Dabei zeigte es sich, daß derartige Fluoridsysteme, wie $LiF/NaF/ZrF_4$ (4), auch erfolgreich bei der Wiederaufbereitung verbrauchter Brennelemente verwendet werden können (10,11).

Innerhalb dieser einzelnen polynären Fluoridsysteme treten zahlreiche Verbindungen und Verbindungstypen auf. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die bekannten ternären Verbindungen zwischen Alkalifluoriden (einschließlich Ammoniumfluorid) und den oben aufgeführten Metall(IV)-fluoriden. Die Metall(IV)-fluoride sind nach abnehmendem, die einwertigen Fluoride nach zunehmendem Ionenradius geordnet. Je nach dem Ionenradiusverhältnis r_M^+/r_M^{4+} dabei treten bestimmte Verbindungstypen regelmäßig auf (12). In der Tabelle 1 sind nur die Verhältniszahlen $MF:MF_4$ der einzelnen Verbindungen angegeben, über die Darstellungsbedingungen und Strukturdaten wird - falls erforderlich - in den entsprechenden Abschnitten dieser Arbeit näher eingegangen.

Weit weniger Untersuchungen als über die ein Metall(IV)-fluorid enthaltenden Systeme liegen für die Systeme Alkalifluorid-Lanthaniden(III)- bzw. Actiniden(III)-fluorid vor. Da der Ionenradius von Y^{3+} fast genau dem des Ho^{3+} entspricht, wurde das Verhalten von Y^{3+} häufig als Modellfall für das der dreiwertigen Lanthaniden herangezogen. Es soll daher im folgenden ebenfalls mitbetrachtet werden.

Dergunov (40) fand in dem von ihm aufgestellten Schmelzdiagramm des Systems $LiF \cdot YF_3$ keine Anzeichen für die Existenz einer Verbindung. Bei einer erneuten Untersuchung dieses Systems fanden Thoma et al. (41) die Verbindung $LiF \cdot YF_3$. Die entsprechenden Verbindungen der schweren Seltenen Erden Gadolinium bis Lutetium wurden ebenfalls dargestellt (42), doch keine kristallografischen Daten angegeben, während bei den gleichzeitig durchgeführten eigenen Arbeiten (43) auch die Gitterkonstanten bestimmt wurden. Eine Verbindungsbildung zwischen LiF und PuF_3 bzw. CeF_3 konnte von Barton und Strehlow (44) bzw. Thoma (45) nicht festgestellt werden.

Auch von den Systemen $NaF \cdot MF_3$ ($M = La, S.E., Y, Pu$) wurde dasjenige mit YF_3 als dreiwertiger Komponente bisher am ausführlichsten untersucht. Die Ergebnisse verschiedener Autoren über dieses System unterscheiden sich teilweise beträchtlich. Dergunov (40) schloß auf das Vorliegen einer festen Lösung zwischen NaF und YF_3 . Hund (46) entdeckte jedoch eine dimorphe Verbindung $NaF \cdot YF_3$, die als Tieftemperaturform ($\beta\text{-}NaF \cdot YF_3$) und als kubische Hochtemperaturform ($\alpha\text{-}NaF \cdot YF_3$), welche YF_3 im Überschuß zu lösen vermag, vorliegen kann. Zalkin und Templeton (47) nahmen wiederum an, daß das von Nowacki (48) durch Fällen von YF_3 in einer NaF -Lösung erhaltene und als kubische YF_3 -Modifikation beschriebene Präparat eine $NaF \cdot 3YF_3$ -Verbindung sei. Nach ausgedehnten Untersuchungen stellten dann Thoma et al. (49) das Phasendiagramm des Systems $NaF \cdot YF_3$ auf. Neben dem dimorphen $NaF \cdot YF_3$ fanden diese Autoren noch eine zweite, im Fluoritgitter kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung $5NaF \cdot 9YF_3$, die mit dem kubischen $NaF \cdot YF_3$ eine lückenlose feste Lösung (heterotype Mischkristallreihe) bildet.

Als weitere Natriumdoppelfluoride mit dreiwertigen Lanthaniden- bzw. Actinidenelementen waren vor Beginn dieser Arbeit noch die Verbindungen $NaF \cdot LaF_3$ (19), $NaF \cdot CeF_3$ (50) und $NaF \cdot PuF_3$ (19) bekannt. Während der Durchführung der eigenen Untersuchungen (51) über Natriumdoppelfluoride

der Lanthaniden erschien ein Bericht von Thoma (52) über Arbeiten auf diesem Gebiet. Thoma stellte gleichzeitig mit einigen der hexagonalen $\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$ -Verbindungen ($M = \text{La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Er, U, Pu}$) die in der Tabelle 2 aufgeführten kubischen Modifikationen der 1:1-Verbindungen und folgende 5:9-Verbindungen dar:

Tabelle 2: Gitterkonstanten kubisch kristallisierender Verbindungen in den Systemen $\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$ (nach Thoma (52))

M^{3+}	Gitterkonstanten a (Å)	
	$\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$ kub.	$5\text{NaF} \cdot 9\text{MF}_3$ kub.
Nd	5,655	5,67
Sm		5,617
Gd		5,597
Dy		5,550
Y	5,447	5,530
Er		5,514
Yb	5,420	5,480
Lu	5,428	

Die Angaben von Thoma weisen jedoch einige Widersprüche auf, so z.B., daß die Gitterkonstante der 1:1-Verbindung des Lutetiums gegenüber der des Ytterbioms größer ist, obwohl der Ionenradius des Lu^{3+} -Ions kleiner ist als der des Yb^{3+} -Ions, oder daß die Differenz der Gitterkonstanten der 5:9- und 1:1-Verbindungen des gleichen Elements vom Lutetium zum Yttrium hin zunimmt, beim Neodym jedoch wieder wesentlich geringer ist. Thoma (52) gibt weiterhin für alle $\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$ -Systeme ($M = \text{Y, La, S.E.}$ ausgenommen Pm) Phasendiagramme an, allerdings ist nicht zu ersehen, ob alle Phasendiagramme experimentell ermittelt oder nur durch Vergleiche mit Nachbarsystemen aufgestellt wurden.

Im Gegensatz dazu liegt von den Systemen $\text{KF} \cdot \text{MF}_3$ ($M = \text{Y, Lanthaniden, Actiniden}$) noch kein einziges vollständiges Phasendiagramm vor. Partielle Schmelzdiagramme ermittelte Dergunov (40) von den Systemen $\text{KF} \cdot \text{YF}_3$ und $\text{KF} \cdot \text{LaF}_3$, wobei die Existenz der Verbindungen $3\text{KF} \cdot \text{YF}_3$ und $\text{KF} \cdot \text{LaF}_3$ festge-

stellt wurde. Zachariasen (19) berichtete ebenfalls über eine Verbindung $\text{KF} \cdot \text{LaF}_3$, die, wie er annimmt, dimorph auftritt. In den Schmelzdiagrammen der Systeme $\text{KF}-\text{ErF}_3$ und $\text{KF}-\text{SmF}_3$ erhielt Dergunov (53) Schmelzpunktsmaxima bei den Zusammensetzungen $3\text{KF} \cdot \text{ErF}_3$ bzw. $3\text{KF} \cdot \text{SmF}_3$, kein Maximum jedoch bei diesem Molverhältnis im System $\text{KF}-\text{PrF}_3$. 1957 indizierten Bode und Voss (54) das von ihnen durch Fluorierung einer $3\text{KCl}/\text{YCl}_3$ -Mischung erhaltene $3\text{KF} \cdot \text{YF}_3$ tetragonal.

Ziel dieser Arbeit war die systematische Untersuchung der Systeme $\text{LiF}-\text{MF}_3$, $\text{NaF}-\text{MF}_3$ und $\text{KF}-\text{MF}_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{S.E.}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) hinsichtlich darin auftretender Verbindungen, die sich durch Festkörperreaktionen oder aus der Schmelze darstellen lassen sollten. Bei der Suche nach geeigneten Reaktionsbedingungen wurden in den Systemen mit Neptunium und Plutonium auch Doppelfluoride erhalten, in denen diese Elemente im vierwertigen Oxydationszustand vorliegen, so daß diese Arbeit weiterhin einige Ergebnisse über Doppelfluoride mit einer vierwertigen Komponente enthält.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1. Die Reaktion von LiF mit MF_3 (M = La, S.E., Y, Bi, Np, Pu, Am)

Die Existenz der Verbindung $LiF \cdot YF_3$ (41) ließ erwarten, daß derartige Lithiumdoppelfluoride auch bei den Lanthaniden und Actiniden auftreten. Andererseits hatte die Untersuchung der Systeme $LiF \cdot CeF_3$ (45) und $LiF \cdot PuF_3$ (43) das Gegenteil aufgezeigt. Es war daher wahrscheinlich, daß sich nur von den schweren Lanthaniden Verbindungen des Typs $LiF \cdot MF_3$ darstellen lassen und daß die Darstellung mit zunehmenden Ionenradius des dreiwertigen Elements immer schwieriger würde. Dementsprechend sollte dann bei den Actiniden zwischen LiF und NpF_3 keine, zwischen LiF und AmF_3 vielleicht eine Verbindung auftreten, je nachdem mit welchem Lanthanidenelement dieses Doppelfluorid sich erstmals darstellen läßt. Aufgrund der Ionenradien ist das Lanthanidenelement Neodym das chemische Homologe des Americiums, wengleich es nach der Elektronenkonfiguration (f^6) das Europium sein sollte.

Zur Darstellung dieser $LiF \cdot MF_3$ -Verbindungen wurde LiF und das Trifluorid des entsprechenden Lanthaniden- bzw. Actinidenelements oder häufiger LiF und das entsprechende Oxid eingesetzt und die Mischung im N_2/HF -Strom 2 bis 5 Stunden erhitzt. Bei den Versuchen mit den Elementen Ce, Tb, Np, Pu oder Am wurde jedoch, um reduzierende Bedingungen zu erzielen, im H_2/HF -Strom gearbeitet, da in den meisten Fällen die Dioxide der genannten Elemente als Ausgangskomponenten eingesetzt wurden. Die Reaktionstemperaturen lagen bei 350 bis 650°C. Oberhalb dieser Temperatur machte sich dann die Flüchtigkeit des LiF bemerkbar; so verdampfte bei etwa 1000°C das eingesetzte LiF (ca. 5 mg) innerhalb von 20 bis 30 Minuten vollständig, und von der eingesetzten Reaktionsmischung blieb nur reines MF_3 zurück.

Die Bildung eines Doppelfluorids der Zusammensetzung $LiF \cdot MF_3$ wurde nur bei den schweren Lanthaniden Eu - Lu, beim Y und Bi festgestellt. Keine Reaktion von LiF trat mit den Trifluoriden der Elemente Pu, Am, La, Ce, Pr, Nd und Sm ein.

Da innerhalb der Lanthanidenreihe $LiF \cdot EuF_3$ die erste Verbindung ist, die darstellbar ist, war aufgrund der Ionenradien der dreiwertigen Actiniden (55) zu erwarten, daß bei den Elementen Np, Pu und Am keine Verbindung des

Typs $\text{LiF}\cdot\text{MF}_3$ auftritt. Durchgeführte Versuche bestätigten diese Vermutung.

Die erhaltenen ternären Fluoride besitzen alle Scheelitstruktur; sie sind also isotyp mit dem $\text{LiF}\cdot\text{YF}_3$ (41). Die Indizierung der Debye-Scherrer-Aufnahmen dieser Verbindungen findet sich in Tabelle 16; die Gitterkonstanten (43) sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Doppelfluoride des Typs $\text{LiF}\cdot\text{MF}_3$

Verbindung	Farbe	Gitterkonstanten		c/a	ρ (röntg.) (g cm^{-3})
		a (\AA) ⁺	c (\AA) ⁺⁺		
$\text{LiF}\cdot\text{EuF}_3$	weiß	5,228	11,03	2,110	5,17
$\text{LiF}\cdot\text{GdF}_3$	weiß	5,219	10,97	2,102	5,34
$\text{LiF}\cdot\text{TbF}_3$	weiß	5,200	10,89	2,094	5,46
$\text{LiF}\cdot\text{DyF}_3$	weiß	5,188	10,83	2,088	5,59
$\text{LiF}\cdot\text{HoF}_3$	hellgelb	5,175	10,75	2,077	5,70
$\text{LiF}\cdot\text{ErF}_3$	rosa	5,162	10,70	2,073	5,83
$\text{LiF}\cdot\text{TmF}_3$	weiß	5,145	10,64	2,068	5,94
$\text{LiF}\cdot\text{YbF}_3$	weiß	5,132	10,59	2,064	6,09
$\text{LiF}\cdot\text{LuF}_3$	weiß	5,124	10,54	2,057	6,19
$\text{LiF}\cdot\text{YF}_3$	weiß	5,175	10,74	2,075	3,97
(41)		5,26	10,94	2,079	3,77
$\text{LiF}\cdot\text{BiF}_3$	weiß	5,264	11,26	2,139	6,51

⁺ $\pm 0,005 \text{ \AA}$

⁺⁺ $\pm 0,01 \text{ \AA}$

Trägt man die Gitterkonstanten der Verbindungen in Abhängigkeit vom Radius der M^{3+} -Ionen auf, so ergeben sich Geraden (Abbildung 1). Es besteht also in diesem Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen der Größe der M^{3+} -Ionen und den Gitterkonstanten.

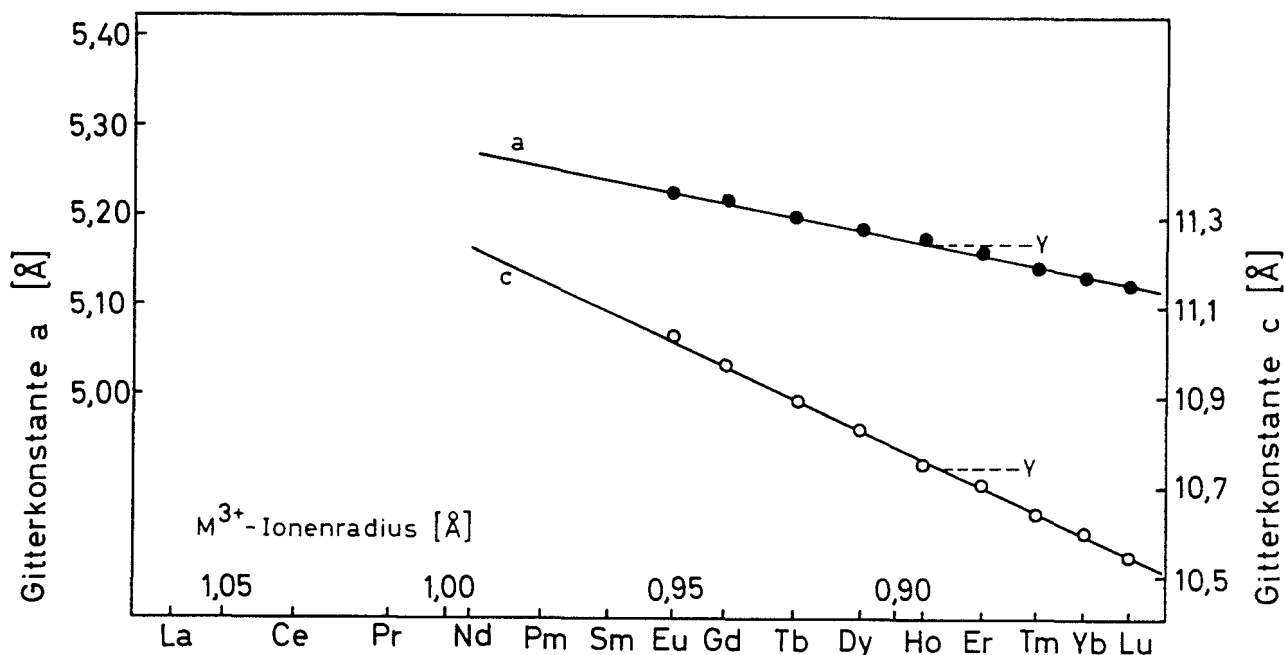


Abbildung 1: Tetragonale Gitterkonstanten der Verbindungen des Typs $\text{LiF} \cdot \text{MF}_3$ als Funktion des Ionenradius M^{3+}

2.2. Die Reaktion von NaF mit MF_3 (M = La, S.E., Np, Pu, Am)

Ausführliche Untersuchungen von Thoma hatten für das System $\text{NaF} \cdot \text{YF}_3$ ergeben, daß darin eine dimorphe Verbindung $\text{NaF} \cdot \text{YF}_3$ (49) - die Tieftemperaturform besitzt hexagonale, die Hochtemperaturform kubische Struktur - und eine kubische Verbindung $5\text{NaF} \cdot 9\text{YF}_3$ vorliegen. Verbindungen des hexagonalen $\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$ -Typs waren ebenfalls vom La (19) und Pu (19) bekannt. Es war daher zu erwarten, daß hexagonale $\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$ -Verbindungen bei allen Lanthaniden existieren, aber auch von den Actiniden Np, Pu und Am, soweit sich hier keine experimentellen Schwierigkeiten wegen der Dreiwertigkeit dieser Elemente ergeben.

2.2.1. Verbindungen des hexagonalen $\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$ -Typs

Natriumfluorid reagiert mit den Trifluoriden der Lanthaniden, des Plutoniums und Americiums bei 350 bis 650°C zu Verbindungen des Typs $\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$. Die Festkörperreaktionen irgendeiner Kombination von NaF, Na_2CO_3 , NaNO_3 oder dergl.

mit MF_3 , M_2O_3 oder MO_2 im HF bzw. HF/ H_2 -Strom führten im allgemeinen zu dem gleichen Ergebnis.

Erfolglos blieben die Versuche, auf diese Art und Weise die Verbindung $\text{NaF} \cdot \text{NpF}_3$ darzustellen. Sowohl die Reaktionen von NaF mit NpO_2 im HF/ H_2 -Strom als auch die von NaF mit NpF_3 unter gleichen Bedingungen oder nur im H_2 -Strom führten jeweils zu Np-Verbindungen, in denen Neptunium vierwertig vorlag, obwohl sich Neptuniumtrifluorid aus NpO_2 im HF/ H_2 -Strom ohne Schwierigkeiten erhalten läßt. Auch Ampullenversuche mit NaF und NpF_3 führten nicht zu der gesuchten Verbindung. Die Röntgendiagramme dieser Reaktionsprodukte zeigten die Linien des Neptuniumdioxids. Wahrscheinlich genügte die während des Abfüllens der trocknen Ausgangssubstanzen in die Quarzampulle eingebrachten Feuchtigkeitsspuren, um die Hydrolyse des Neptuniumtrifluorids unter den Reaktionsbedingungen zu bewirken. Hierbei reichen schon Spuren von Feuchtigkeit zur Totalhydrolyse des NpF_3 aus, da der durch die Hydrolysenreaktion entstandene Fluorwasserstoff mit dem SiO_2 unter Bildung von Wasser weiterreagiert, das dann erneut an diesen Reaktionsablauf teilnimmt.

Die erhaltenen und langsam abgekühlten $\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$ -Verbindungen ($\beta\text{-NaF} \cdot \text{MF}_3$) kristallisieren hexagonal. Zachariasen (56) sah die von ihm untersuchten Verbindungen $\beta\text{-NaF} \cdot \text{LaF}_3$ und $\beta\text{-NaF} \cdot \text{CeF}_3$ als isomorph mit $\beta_2\text{-Na}_2\text{ThF}_6$ an, dessen Struktur durch die Raumgruppe $P3_2$ beschrieben wird und pro Elementarzelle eine Formeleinheit enthält. In der Einheitszelle der komplexen Lanthanidenverbindungen sind dann $3/2$ Formeleinheiten entsprechend $(\text{Na}_{1,5}\text{La}_{0,5})\text{LaF}_6$, so daß anstelle der Na^+ -Ionen im $\beta_2\text{-Na}_2\text{ThF}_6$ in statistischer Verteilung Na^+ und La^{3+} im Verhältnis 3:1 treten. Einkristalluntersuchungen einzelner Verbindungen haben ergeben (57), daß die Strukturen der hexagonalen $\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$ -Verbindungen einander sehr ähnlich, doch nicht identisch sind. In der Tabelle 3 sind die Gitterkonstanten der dargestellten hexagonalen Verbindungen aufgeführt (51) und in Tabelle 17 deren Indizierung.

Trägt man das nach der Formel

$$V = 3/2 a^2 c$$

berechnete Volumen V der Elementarzelle der $\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$ -Verbindungen gegen die Ordnungszahl Z der entsprechenden Lanthaniden auf, so erhält man eine Kurve, aus der die Abnahme der Ionenradien der Lanthaniden eindeutig zu

erkennen ist. Eine Inhomogenität der Kurve zwischen Gd und Tb (Gadolinium-ecke) ist nicht festzustellen (Abbildung 2), da der Anteil des Volumens des M^{3+} -Ions an der Elementarzelle klein ist.

Tabelle 3: Gitterkonstanten hexagonaler $NaF \cdot MF_3$ -Verbindungen

Verbindung	Farbe	Gitterkonstanten (Å)			ρ (röntg.) (g cm ⁻³)
		a	c	c/a	
$NaF \cdot LaF_3$ (18)	weiß	6,176 6,179	3,827 3,827	0,620	4,69
$NaF \cdot CeF_3$	weiß	6,148	3,781	0,615	4,81
$NaF \cdot PrF_3$	grün	6,111	3,745	0,613	4,93
$NaF \cdot NdF_3$	rosa	6,099	3,714	0,609	5,06
$NaF \cdot SmF_3$	gelbl.	6,064	3,658	0,603	5,33
$NaF \cdot EuF_3$	weiß	6,042	3,633	0,601	5,44
$NaF \cdot GdF_3$	weiß	6,025	3,611	0,599	5,62
$NaF \cdot TbF_3$	weiß	6,010	3,585	0,597	5,73
$NaF \cdot DyF_3$	weiß	5,991	3,559	0,594	5,89
$NaF \cdot HoF_3$	gelbl.	5,975	3,538	0,592	6,01
$NaF \cdot ErF_3$	rosa	5,962	3,518	0,590	6,12
$NaF \cdot TmF_3$	weiß	5,959	3,493	0,586	6,21
$NaF \cdot YbF_3$	weiß	5,947	3,473	0,584	6,42
$NaF \cdot LuF_3$	weiß	5,928	3,459	0,583	6,48
$NaF \cdot YF_3$ (49)	weiß	5,969 5,954	3,525 3,525	0,591	4,30
$NaF \cdot PuF_3$ (56)	blau	6,119 6,12	3,752 3,75	0,613	6,92
$NaF \cdot AmF_3$	rosa	6,109	3,731	0,611	7,02

Werden die Gitterkonstanten a oder c in Abhängigkeit von den Ionenradien der dreiwertigen Lanthaniden (58) aufgetragen, so ergeben sich Geraden (Abbildung 3). Zeichnet man die Werte der entsprechenden Y-, Pu- bzw. Am-Doppelfluoride mit ein, dann lassen sich die Ionenradien der dreiwertigen Elemente Y, Pu und Am, bezogen auf die der Lanthaniden, abschätzen.

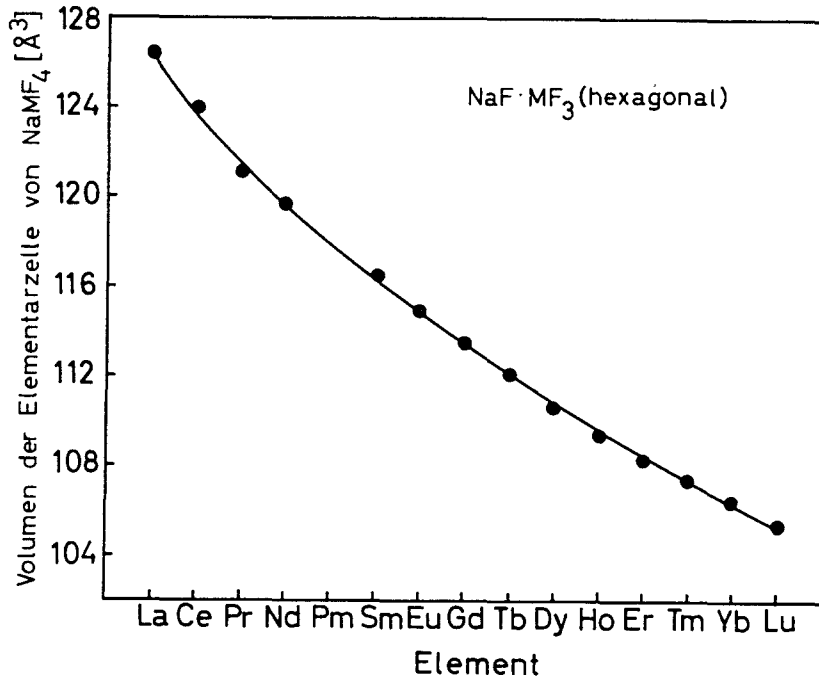


Abbildung 2: Volumen der Elementarzelle hexagonaler NaF·MF₃-Verbindungen als Funktion der Ordnungszahl Z von M³⁺

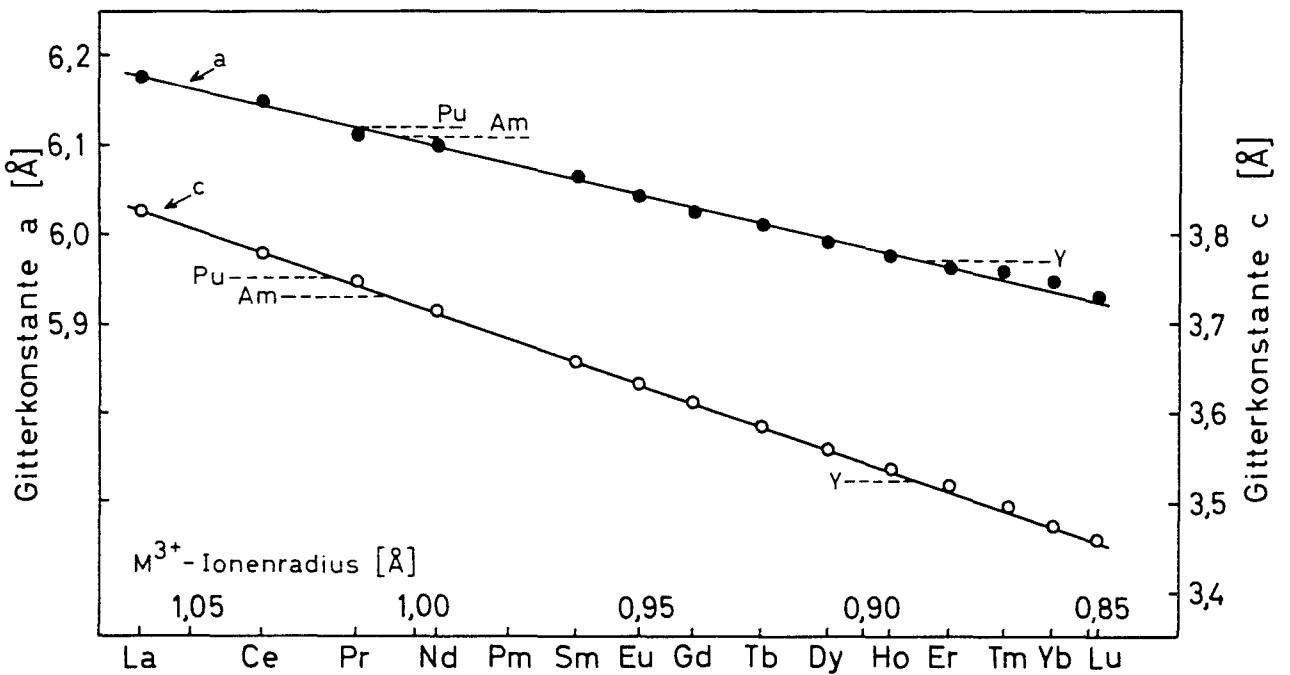


Abbildung 3: Gitterkonstanten a und c der hexagonalen NaF·MF₃-Verbindungen in Abhängigkeit von den M³⁺-Ionenradien

Der Wert des Y^{3+} -Ions liegt dann bei dem von Ho^{3+} , der des Pu^{3+} bei dem von Pr^{3+} und der des Am^{3+} -Ions zwischen denen von Pr^{3+} und Nd^{3+} (siehe auch 55).

2.2.2. Kubische Doppelfluoride innerhalb der Systeme $NaF-MF_3$

Eine genauere Untersuchung des Systems $NaF-YF_3$ hatte ergeben (49), daß neben dem dimorphen $NaF \cdot YF_3$ - hexagonale Tieftemperaturform, kubische Hochtemperaturform - eine zweite kubische Verbindung mit der Zusammensetzung $5NaF \cdot 9YF_3$ existiert. $NaF \cdot YF_3$ schmilzt inkongruent und bildet gleichzeitig mit der 5:9-Verbindung eine kontinuierliche feste Lösung. Sowohl von $NaF \cdot CeF_3$ (50) als auch von $NaF \cdot LaF_3$ war weder eine Polymorphie der $NaF \cdot MF_3$ -Verbindungen gefunden worden noch eine zweite Verbindung. Wegen der Isomorphie von YF_3 mit den Trifluoriden der Seltenen Erden Samarium-Lutetium und der Ähnlichkeit ihrer Ionengrößen wurde jedoch vermutet, daß die binären Systeme SmF_3 bis LuF_3 mit NaF dem System $NaF-YF_3$ ähneln (49). Ob dies zutrifft, sollte durch die Darstellung kubischer $NaF \cdot MF_3$ -Modifikationen bzw. von $5NaF \cdot 9MF_3$ -Verbindungen geklärt werden.

Zur Darstellung der einzelnen Präparate wurden die berechneten Mengen NaF und M_2O_3 im HF/N_2 -Strom 2 bis 4 Stunden auf $550^\circ C$ erhitzt und im getrockneten N_2 -Strom abgekühlt. Diese Reaktionsprodukte wurden dann - in Gegenrichtung zum strömenden N_2 - in den auf die entsprechende Temperatur vorgeheizten Ofen eingeführt, nach 3 bis 60 Minuten abgeschreckt und analytisch sowie röntgenografisch untersucht.

Die Untersuchung der kubischen Phase im System $NaF-LuF_3$ zeigte, daß die Gitterkonstante, ausgehend von der Zusammensetzung $5NaF \cdot 9LuF_3$, mit zunehmendem NaF -Gehalt ungefähr linear abnimmt (Tabelle 4, Abbildung 4). Die bei 700 und $900^\circ C$ erhaltenen Werte für Präparate gleicher Zusammensetzung unterscheiden sich. Das ist auch zu erwarten, falls ähnliche Verhältnisse wie im System $NaF-YF_3$ vorliegen, da dort die Verbindung $NaF \cdot YF_3$ unter Zersetzung schmilzt und gleichzeitig mit $5NaF \cdot 9YF_3$ eine lückenlose Mischkristallreihe bildet (49). Damit stimmt auch die bei höheren Temperaturen scheinbar über die Zusammensetzung von $NaF \cdot LuF_3$ hinausgehende Löslichkeit an NaF überein; die Neigung der Kurve $a = f(T)$ ändert sich nämlich. Das bedeutet, daß die Zersetzungstemperatur von $NaF \cdot LuF_3$ über-

Tabelle 4: Gitterkonstanten der kubischen Phase im System NaF-LuF₃

LuF ₃ Mol%	Temp. °C	Gitterkonst. a (Å)	LuF ₃ Mol%	Temp. °C	Gitterkonst. a (Å)
35,0	900	5,411	55,0	900	5,443
40,0	900	5,412		700	5,443
	700	5,419	60,0	900	5,453
45,0	900	5,424		700	5,452
	700	5,418	64,28	900	5,461
50,0	900	5,434		700	5,461
	700	5,432	70,0	900	5,461
	550	5,431		700	5,461

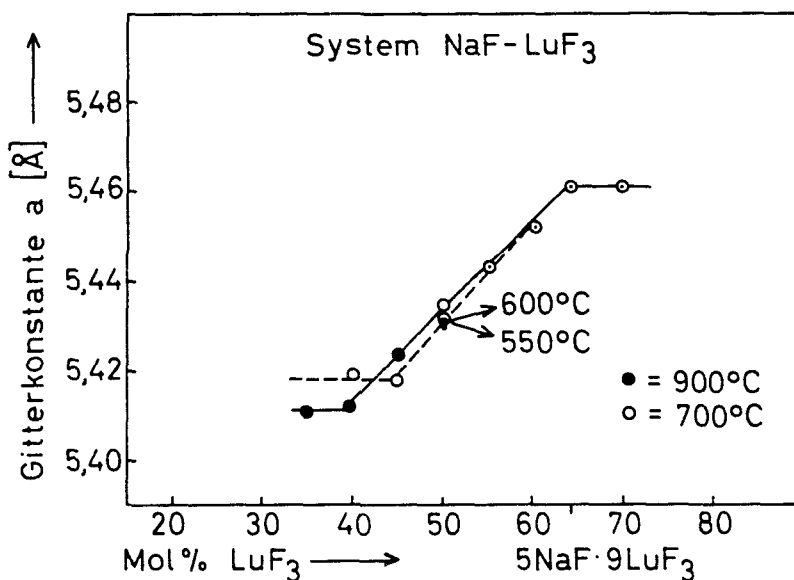


Abbildung 4: Gitterkonstanten der kubischen Phase des Systems NaF-LuF₃

schritten ist und erst aus einer NaF-reicheren Schmelze beim Abschrecken NaF·LuF₃ auskristallisiert. Lediglich die kleine Änderung der minimalen Gitterkonstanten der kubischen Phase mit der Temperatur zeigt, daß doch eine geringe temperaturabhängige Löslichkeit von NaF in NaF·LuF₃ vorliegt.

Weitgehend entsprechend wie beim System NaF-LuF₃ verhält sich die kubische Phase im System NaF-YbF₃ (Tabelle 5, Abbildung 5).

Tabelle 5: Gitterkonstanten der kubischen Phase im System NaF-YbF₃

YbF ₃ Mol%	Temp. °C	Gitterkonst. a (Å)	YbF ₃ Mol%	Temp. °C	Gitterkonst. a (Å)
30,0	900	5,420	55,0	700	5,450
35,0	900	5,419	60,0	900	5,467
40,0	900	5,428		700	5,463
	700	5,428	64,28	900	5,477
45,0	700	5,429		700	5,477
50,0	900	5,447	70,0	900	5,477
	700	5,435	75,0	900	5,475
	600	5,436		700	5,478
	550	5,435			

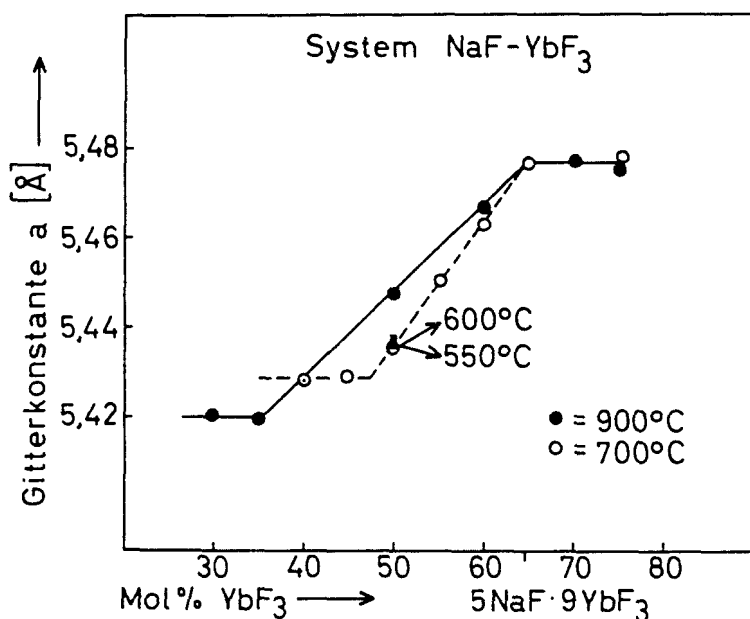


Abbildung 5: Gitterkonstanten der kubischen Phase im System NaF-YbF₃ in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung

Auch hier stimmen die Gitterkonstanten - ausgehend von der Verbindung $5\text{NaF} \cdot 9\text{YbF}_3$ - gleicher Präparate bei 700°C und 900°C nicht überein, was ebenfalls auf das Vorliegen ähnlicher Verhältnisse wie im System $\text{NaF}-\text{YF}_3$ hinweist. Abweichend vom $\text{NaF} \cdot \text{YF}_3$, jedoch übereinstimmend mit dem $\text{NaF} \cdot \text{LuF}_3$, zeigt sich auch beim $\text{NaF} \cdot \text{YbF}_3$ eine temperaturabhängige Löslichkeit von NaF in der kubischen 1:1-Verbindung. Der kleinste Wert der kubischen Gitterkonstanten fällt im System $\text{NaF}-\text{YbF}_3$ von $5,435 \text{ \AA}$ bei 700°C auf $5,420 \text{ \AA}$ bei 900°C . Eine Bestimmung der Größe der Löslichkeit von NaF in $\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$ ist auf diese Weise allerdings praktisch kaum möglich.

Weitere Untersuchungen der kubischen Phasen in den Systemen $\text{NaF}-\text{TmF}_3$ und $\text{NaF}-\text{ErF}_3$ ergaben, daß sowohl die maximalen Gitterkonstanten - also die der $5\text{NaF} \cdot 9\text{MF}_3$ -Verbindungen - als auch die temperaturabhängigen minimalen Gitterkonstanten - in etwa denen der $\text{NaF} \cdot \text{MF}_3$ -Verbindungen entsprechend - sich linear mit dem Kationenradius von M^{3+} ändern (Abbildung 6). Die Werte vom System $\text{NaF}-\text{YF}_3$ fügen sich in diese Darstellung gut ein.

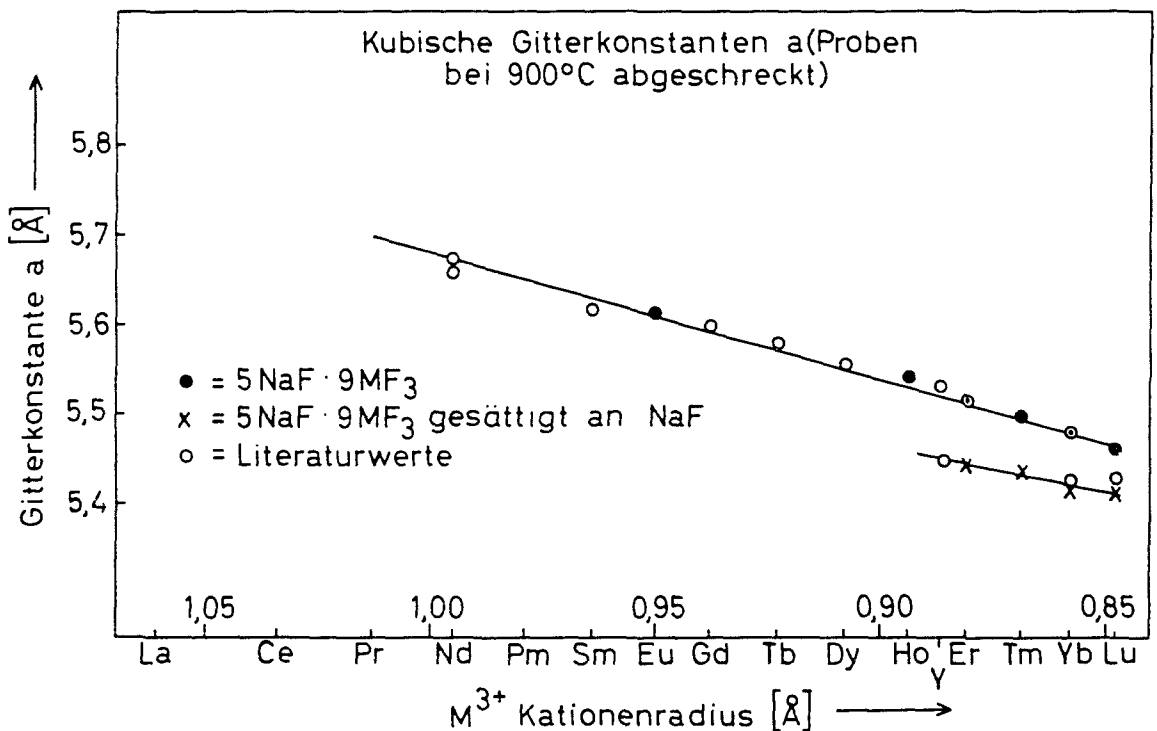


Abbildung 6: Maximale und minimale Gitterkonstanten der kubischen Phasen von $\text{NaF}-\text{MF}_3$ -Systemen bei 900°C

Tabelle 6: Gitterkonstanten von kubischen $\text{NaF}\cdot\text{MF}_3$ -Verbindungen

M(III)	Gitterkonstanten (\AA)	
	$\text{NaF}\cdot\text{MF}_3$	$5\text{NaF}\cdot 9\text{MF}_3$
La	-	-
Ce	-	-
Pr	-	-
Nd (52)	5,655	5,67
Pm	-	-
Sm (52)	-	5,617
Eu	-	5,618
Gd (52)	-	5,597
Tb (52)	-	5,578
Dy (52)	-	5,550
Ho	-	5,542
Y (49)	5,447	5,530
Er	5,443	5,515
(52)	-	5,514
Tm	5,435	5,497
Yb	5,420	5,478
(52)	5,420	5,480
Lu	5,411	5,461
(52)	5,428	-

Im Verlaufe dieser Untersuchungen erschien eine Arbeit von Thoma (52), deren Ergebnisse die eigenen Daten weitgehend ergänzt. In Tabelle 6 sind die Gitterkonstanten der nun bekannten kubischen $\text{NaF}\cdot\text{MF}_3$ -Verbindungen zusammengefaßt. Etwas stärker voneinander weichen lediglich die Gitterkonstanten für $\text{NaF}\cdot\text{LuF}_3$ ab. Doch ist hier schon wegen dem kleineren Ionenradius von Lu^{3+} gegenüber Yb^{3+} ein kleinerer Wert für die Lu-Verbindung zu erwarten als für die entsprechende Yb-Verbindung und nicht umgekehrt (wie nach Thoma).

In den Gitterkonstanten der $\text{NaF}\cdot\text{MF}_3$ -Verbindungen scheint mit zunehmendem Ionenradius ein Knick einzutreten, da ausgehend vom Lutetium mit steigendem Ionenradius die Differenzen der Gitterkonstanten von $5\text{NaF}\cdot 9\text{MF}_3$ und $\text{NaF}\cdot\text{MF}_3$

zunächst linear zunehmen. Beim Nd ist diese Differenz nach den Ergebnissen von Thoma (52) aber ziemlich klein, vorausgesetzt, daß der angegebene Wert tatsächlich der 1:1-Verbindung entspricht.

2.3. Die Reaktion von KF mit MF₃ (M = La, S.E., Np, Pu, Am)

Die Systeme KF-MF₃ wurden bisher erst in kleinem Umfang untersucht. Zachariasen (19) beschreibt die Verbindungen KLaF₄ und KCeF₄ als dimorph; die Tieftemperaturform ist hexagonal, die Hochtemperaturform kubisch.

Bode und Voss (54) geben für das von ihnen dargestellte K₃YF₆ eine tetragonale Struktur an.

In zwei Arbeiten von Dergunov (40,53) werden Schmelzdiagramme von einigen KF-MF₃-Systemen wiedergegeben, und zwar im Bereich von 0 bis etwa 45 Mol% MF₃:

KF-LaF₃: Eutektikum bei 620°C; inkongruent bei 770°C
schmelzende Verbindung KLaF₄

KF-PrF₃: bei 740°C inkongruent schmelzende Verbindung
KPrF₄

KF-SmF₃: Eutektikum bei 758°C; Maximum (25 Mol% SmF₃) bei
882°C, entsprechend der Verbindung K₃SmF₆

KF-ErF₃: Eutektikum bei 756°C; Maximum (25 Mol% ErF₃) bei
1032°C, entsprechend der Verbindung K₃ErF₆

KF-YF₃: Eutektikum bei 756°C; Maximum (25 Mol% YF₃) bei
996°C, entsprechend der Verbindung K₃YF₆; zweites
Eutektikum bei 764°C

Aufgrund dieser Ergebnisse schienen zwei Typen von KF-MF₃-Systemen zu existieren. Sie sollten sich unter anderen dadurch unterscheiden, daß jeweils die Verbindung 3KF·MF₃ auftritt oder nicht.

Weitgehend ähnlich dem Verhalten der Systeme KF-MF₃ (M = La, S.E.) dürfte auch das der entsprechenden Actinidensysteme sein.

2.3.1. Kubische KF-MF₃-Verbindungen

In der Literatur werden zwei kubisch kristallisierende Verbindungen, KLaF₄ und KCeF₄, beschrieben, die Fluoritstruktur besitzen (19,28) mit den Gitterkonstanten:

$$a = 5,931 \text{ \AA} \text{ f\u00fcr KLaF}_4$$

$$a = 5,906 \text{ \AA} \text{ f\u00fcr KCeF}_4$$

Beide Verbindungen werden als Hochtemperaturformen der hexagonal kristallisierenden KLaF₄ bzw. KCeF₄ bezeichnet. Es sollte nun gepr\u00fcft werden, ob diese kubischen Modifikationen bei allen Lanthaniden auftreten. Dazu wurden die Verh\u00e4ltnisse im System KF-NdF₃ - stellvertretend f\u00fcr die leichten Lanthaniden - und im System KF-ErF₃ - stellvertretend f\u00fcr die schweren Lanthaniden - genauer untersucht.

Oberhalb von 750 (± 10)^oC abgeschreckte KF-NdF₃-Proben besitzen Fluoritstruktur. Die Gitterkonstante der kubischen Phase bei 800^oC abgeschreckter KF-NdF₃-Mischungen erwies sich als unabh\u00e4ngig von deren Zusammensetzung (Abbildung 7).

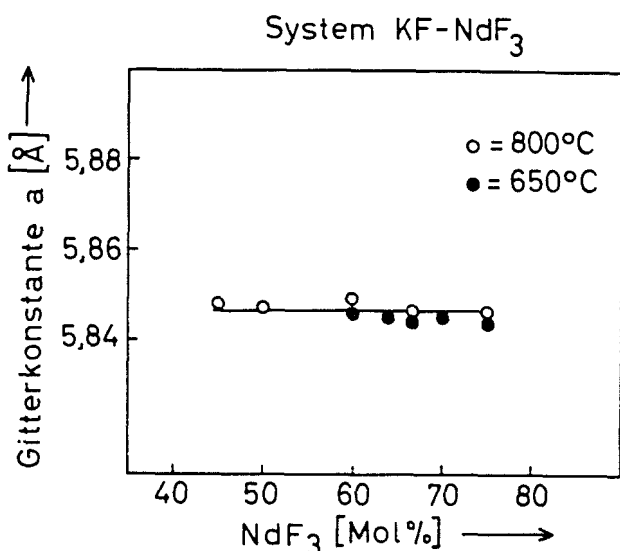


Abbildung 7: Kubische Gitterkonstanten von abgeschreckten KF-NdF₃-Proben

Weitere röntgenografische Untersuchungen ergaben jedoch, daß im Bereich von etwa 63 - 70 Mol% NdF_3 die kubische Phase auch bei tieferen Temperaturen existiert. Bei größeren NdF_3 -Gehalt treten auf den Röntgenogrammen mit zunehmender Intensität die Linien von NdF_3 auf, bei NdF_3 -Gehalten von 50 - 60 Mol% jedoch die von $\text{KF} \cdot \text{NdF}_3$ unbekannter Struktur. Die kubische Phase stellt also keine Hochtemperaturmodifikation des $\text{KF} \cdot \text{NdF}_3$ dar, sondern ist eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{KF} \cdot 2\text{NdF}_3$, soweit das aus den röntgenografischen Ergebnissen geschlossen werden kann. Die scheinbare "Umwandlungstemperatur" von 750°C ist demnach die Zersetzungstemperatur des $\text{KF} \cdot \text{NdF}_3$.

Wie vom Neodym ließen sich auch von den Elementen La bis Gd, Pu und Am Verbindungen dieses Typs $\text{KF} \cdot 2\text{MF}_3$ mit seiner Fluoritstruktur darstellen.

Bei den schweren Lanthaniden Tb-Lu weisen die Röntgenogramme der 1:2-Verbindungen Überstrukturlinien auf (Abbildung 8). Es tritt also eine Ordnung in der Verteilung von Kalium und Selten Erd in der Fluoritstruktur ein, was mit einer Verdopplung der Gitterkonstanten begleitet ist.

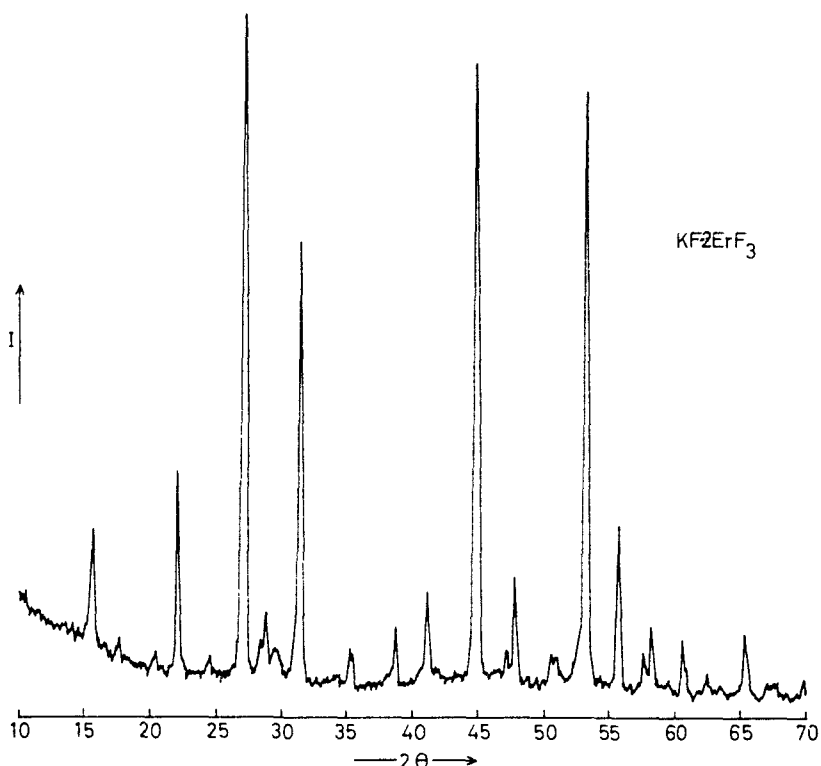


Abbildung 8: Goniometeraufnahme von $\text{KF} \cdot 2\text{ErF}_3$

Weiterhin ergab sich, daß in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der kubischen Überstrukturphase sich deren Gitterkonstante ändert (Abbildung 9,10).

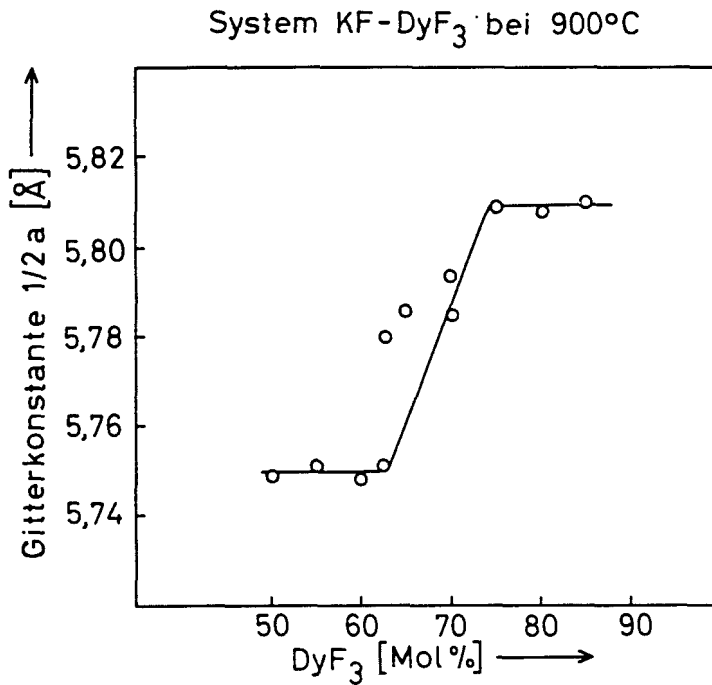


Abbildung 9: Gitterkonstante $a/2$ der kubischen Phase im System KF-DyF₃

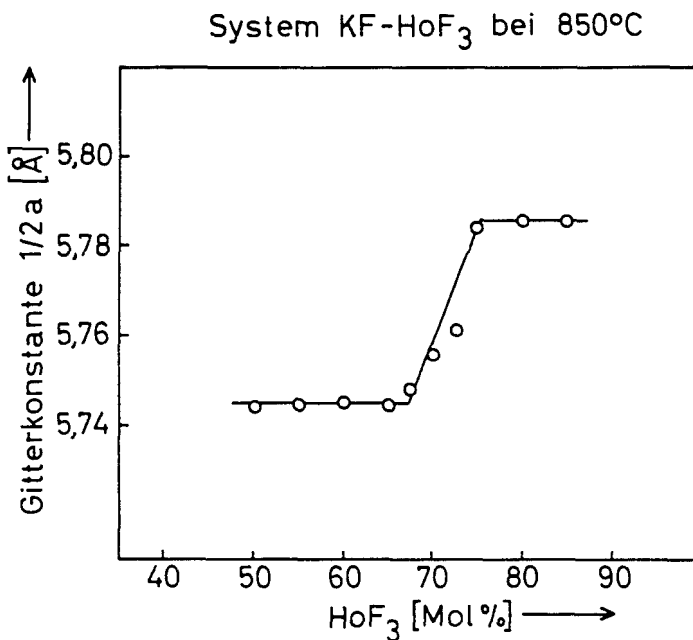


Abbildung 10: Gitterkonstante $a/2$ der kubischen Phase im System KF-HoF₃

Für das System KF-ErF_3 wurde auch die Temperaturabhängigkeit der maximalen und minimalen Gitterkonstanten der kubischen Phase untersucht. Die minimale Gitterkonstante ist die der Verbindung $\text{KF}\cdot 2\text{ErF}_3$ und die maximale die der an KF gesättigten kubischen Phase. Diese Extremwerte erwiesen sich als unabhängig von der Temperatur (Abbildung 11).

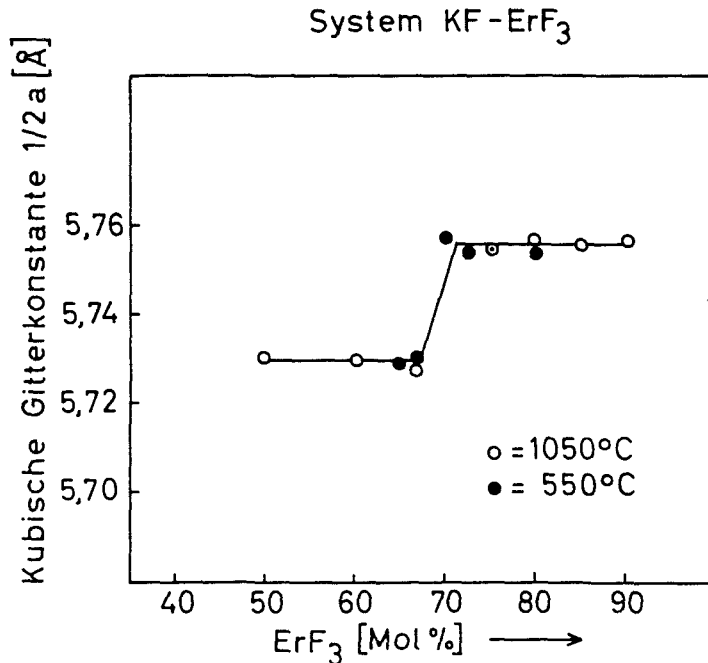


Abbildung 11: Gitterkonstante $a/2$ der kubischen Phase im System KF-ErF_3 bei 550 und 1050°C

In der Tabelle 7 sind die Gitterkonstanten der erhaltenen kubischen Verbindungen $\text{KF}\cdot 2\text{MF}_3$ zusammengestellt.

Die Differenzen zwischen den maximalen Gitterkonstanten a_{max} und der minimalen a_{min} der kubischen Phase in den KF-MF_3 -Systemen ($M = \text{Tb} - \text{Lu}$) nehmen mit fallendem Ionenradius von M^{3+} linear ab (Tabelle 8).

Beim Lutetium ändert sich die Gitterkonstante von $\text{KF}\cdot 2\text{LuF}_3$ mit steigendem Trifluoridgehalt nicht mehr.

Tabelle 7: Gitterkonstanten der kubischen Verbindungen des Typs $\text{KF} \cdot 2\text{MF}_3$

Verbindung	Farbe	Gitterkonstante a (Å)
$\text{KF} \cdot 2\text{LaF}_3$	weiß	5,934
$\text{KF} \cdot 2\text{CeF}_3$	weiß	5,906
$\text{KF} \cdot 2\text{PrF}_3$	grün	5,880
$\text{KF} \cdot 2\text{NdF}_3$	rosa	5,846
$\text{KF} \cdot 2\text{SmF}_3$	hellgelb	5,820
$\text{KF} \cdot 2\text{EuF}_3$	weiß	5,801
$\text{KF} \cdot 2\text{GdF}_3$	weiß	5,783
$\text{KF} \cdot 2\text{TbF}_3$	weiß	11,545
$\text{KF} \cdot 2\text{DyF}_3$	weiß	11,500
$\text{KF} \cdot 2\text{HoF}_3$	hellgelb	11,490
$\text{KF} \cdot 2\text{ErF}_3$	rosa	11,461
$\text{KF} \cdot 2\text{TmF}_3$	weiß	11,430
$\text{KF} \cdot 2\text{YbF}_3$	weiß	11,407
$\text{KF} \cdot 2\text{LuF}_3$	weiß	11,368
$\text{KF} \cdot 2\text{PuF}_3$	blau	5,880
$\text{KF} \cdot 2\text{AmF}_3$	rosa	5,857

Tabelle 8: Gitterkonstanten a_{max} der KF-gesättigten $\text{KF} \cdot 2\text{MF}_3$ -Phase und die Differenzen $a_{\text{max}} - a_{\text{min}}$

M^{3+}	Gitterkonstante a_{max} (Å) ⁺	$a_{\text{max}} - a_{\text{min}}$ (Å) ⁺⁺
Tb	11,673	0,128
Dy	11,617	0,117
Ho	11,589	0,099
Er	11,511	0,050
Tm	11,458	0,028
Yb	11,412	0,005
Lu	11,369	0,001

+ $\pm 0,002$ Å
++ $\pm 0,004$ Å

In Abbildung 12 sind die Gitterkonstanten der reinen (a) und der an KF gesättigten (a_{\max}) Verbindungen $\text{KF} \cdot 2\text{MF}_3$ in Abhängigkeit vom Ionenradius M^{3+} aufgetragen.

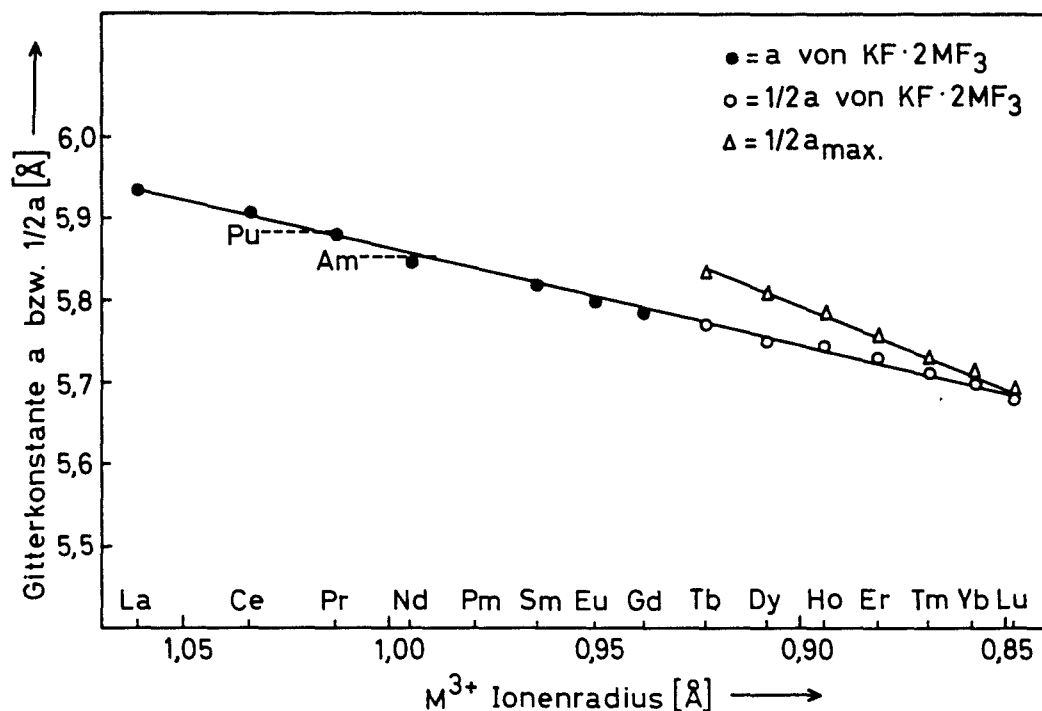
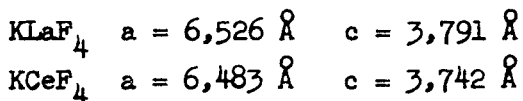


Abbildung 12: Kubische Gitterkonstanten a und a_{\max} in Abhängigkeit vom Ionenradius M^{3+}

Eine Löslichkeit von KF in $\text{KF} \cdot 2\text{MF}_3$ wurde nur bei den Verbindungen mit doppelter Gitterkonstante der Fluoritstruktur festgestellt, also bei den Verbindungen mit $M = \text{Tb} - \text{Lu}$. Die Löslichkeit von KF in $\text{KF} \cdot 2\text{MF}_3$ nimmt mit fallendem Ionenradius von M^{3+} ab.

2.3.2. Verbindungen des Typs $\text{KF} \cdot \text{MF}_3$

Zachariasen (19,60) beschreibt neben einer kubischen Hochtemperaturmodifikation von KLaF_4 bzw. KCeF_4 auch jeweils eine hexagonal kristallisierende Tieftemperaturform mit den Gitterkonstanten:



Die Röntgenogramme eigener langsam unter N_2 abgekühlter $\text{KF} \cdot \text{LaF}_3$ -Präparate sind sehr linienreich und lassen sich unter Verwendung der von Zachariasen angegebenen Gitterkonstanten nicht indizieren (Abbildung 13).

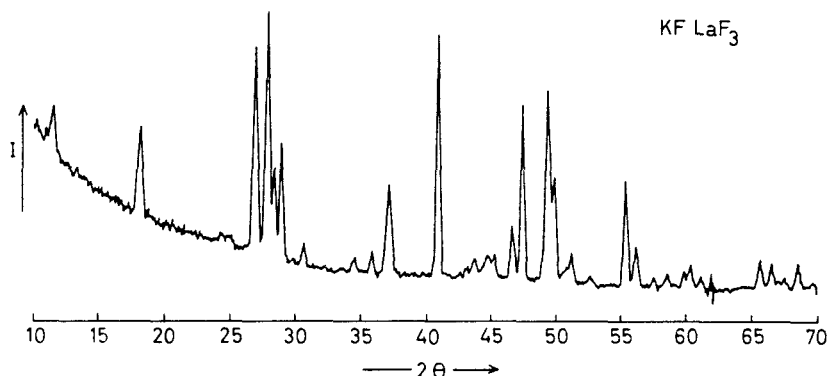


Abbildung 13: Goniometeraufnahme von $\text{KF} \cdot \text{LaF}_3$

Zum gleichen Gittertyp wie $\text{KF} \cdot \text{LaF}_3$ gehören auch die $\text{KF} \cdot \text{MF}_3$ -Verbindungen der Lanthaniden Ce bis Gd und der Actiniden Pu und Am (siehe Tabelle 18). Bei den Elementen Tb - Lu tritt ein anderer Gittertyp auf, dessen Röntgenogramme sich ebenfalls nicht hochsymmetrisch indizieren ließen (siehe Tabelle 18 und Abbildung 14).

Beim Abschrecken von $\text{KF} \cdot \text{ErF}_3$ im Temperaturbereich von etwa 750 bis 900°C bildet sich ein Doppelfluorid, bezeichnet als $m\text{-KF} \cdot \text{ErF}_3$, mit einem gänzlich verschiedenen Röntgenogramm (Abbildung 15). Es handelt sich hier um eine nur in diesem engen Temperaturbereich beständige Phase, die unter gleichartigen Bedingungen auch in den Systemen $\text{KF} \cdot \text{HoF}_3$ und $\text{KF} \cdot \text{TmF}_3$ festgestellt wurde.

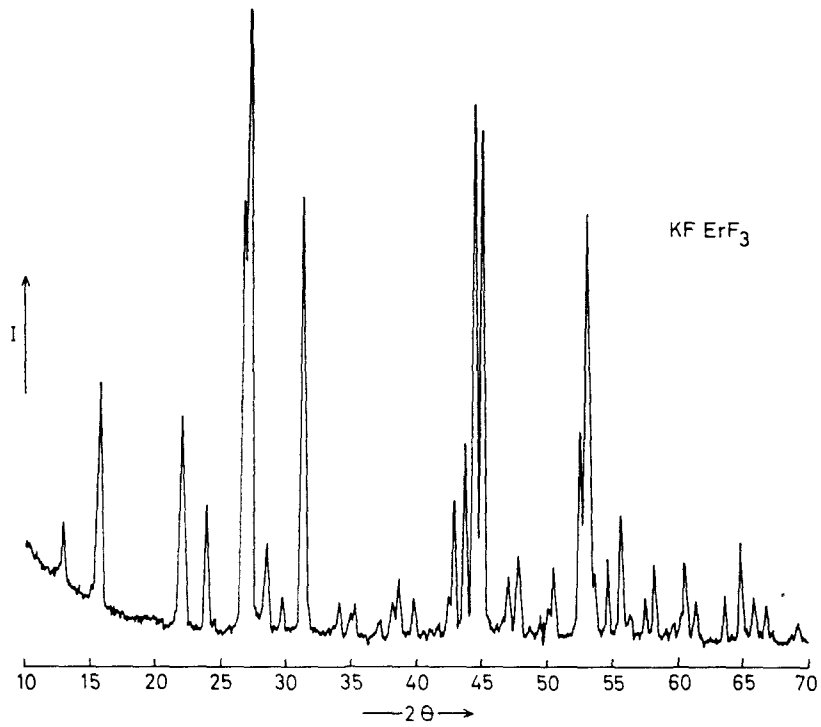


Abbildung 14: Goniometeraufnahme von langsam abgekühltem $\text{KF} \cdot \text{ErF}_3$

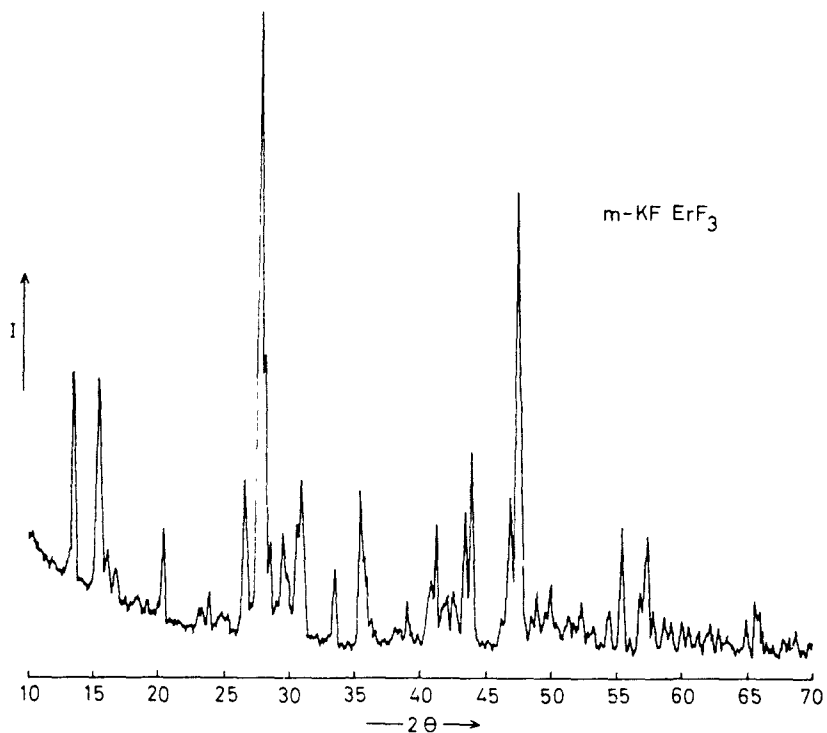


Abbildung 15: Goniometeraufnahme von $m\text{-KF} \cdot \text{ErF}_3$ (Reaktionstemperatur 850°C)

2.3.3. Verbindungen des Typs $3\text{KF}\cdot\text{MF}_3$

Dergunov (40,53) fand bei der Untersuchung der Systeme $\text{KF}\text{-}\text{SmF}_3$, $\text{KF}\text{-}\text{ErF}_3$ und $\text{KF}\text{-}\text{YF}_3$ Schmelzpunktmaxima bei der Zusammensetzung 75 Mol% KF und 25 Mol% MF_3 , entsprechend Verbindungen der Zusammensetzung $3\text{KF}\cdot\text{MF}_3$. Dagegen wurden in den Systemen $\text{KF}\text{-}\text{LaF}_3$ und $\text{KF}\text{-}\text{PrF}_3$ keine entsprechenden Maxima beobachtet. Nach Bode und Voss (54) kristallisiert K_3YF_6 tetragonal mit den Gitterkonstanten:

$$a = 6,20 \text{ \AA} \quad c = 9,10 \text{ \AA}$$

Die durch Festkörperreaktionen bei $500 - 700^\circ\text{C}$ dargestellten $3\text{KF}\cdot\text{MF}_3$ -Präparate zeigen zwei charakteristische Röntgenogramme. Die Ce-, Pr- und Nd-Präparate besitzen ein Röntgendiagramm, das demjenigen von $3\text{KF}\cdot\text{LaF}_3$ weitgehend gleicht (Abbildung 16), während die Debye-Scherrer-Aufnahmen der analogen Sm- bis Lu-Verbindungen das Linienmuster von $3\text{KF}\cdot\text{ErF}_3$ besitzen (Abbildung 17).

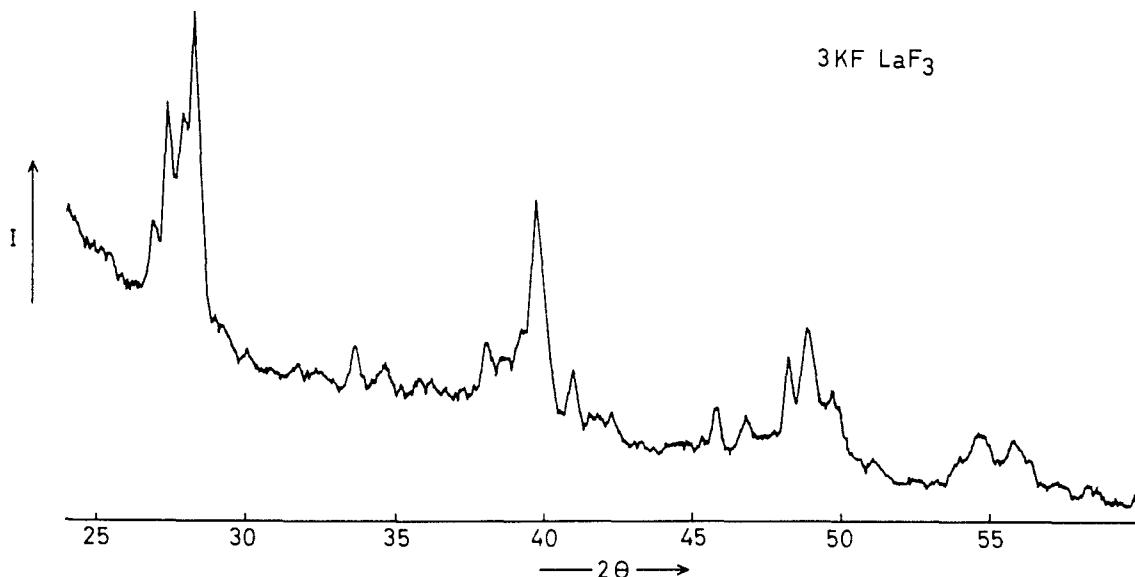


Abbildung 16: Goniometeraufnahme von $3\text{KF}\cdot\text{LaF}_3$

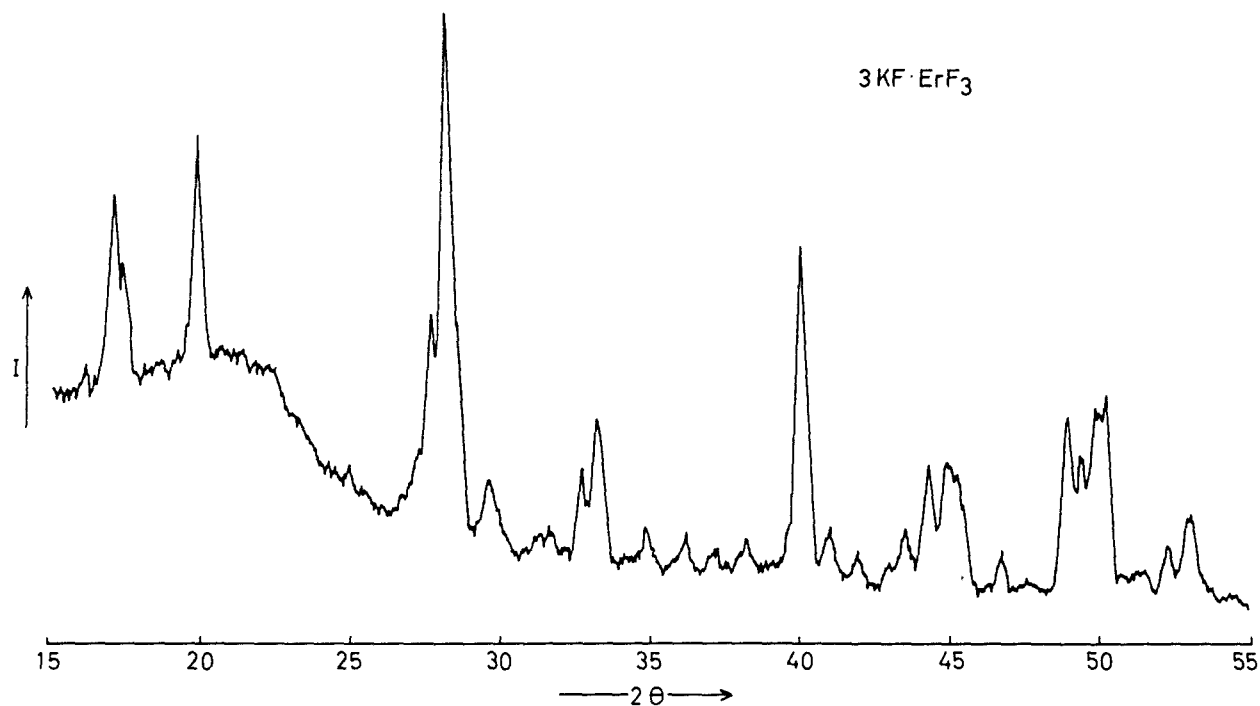


Abbildung 17: Goniometeraufnahme von $3\text{KF}\cdot\text{ErF}_3$

2.3.4. Das System $\text{KF}\text{-NdF}_3$

Das System $\text{KF}\text{-NdF}_3$ wurde röntgenografisch und differentialthermoanalytisch untersucht. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurde für das System $\text{KF}\text{-NdF}_3$ das in Abbildung 18 dargestellte Phasendiagramm aufgestellt.

Das System $\text{KF}\text{-NdF}_3$ besitzt folgende charakteristische Punkte (Temperaturangaben auf $\pm 10^\circ\text{C}$):

625°C : Eutektikum mit 21 ± 2 Mol% NdF_3 ,

695°C : Schmelz- und Zersetzungspunkt von $3\text{KF}\cdot\text{NdF}_3$ (hierbei kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, daß es sich um eine NdF_3 -reichere Phase handelt. Die Röntgenaufnahmen dieser Proben sind von sehr schlechter Qualität),

750°C : Schmelz- und Zersetzungspunkt von $\text{KF}\cdot\text{NdF}_3$,

1115°C : Schmelz- und Zersetzungspunkt von $\text{KF}\cdot 2\text{NdF}_3$.

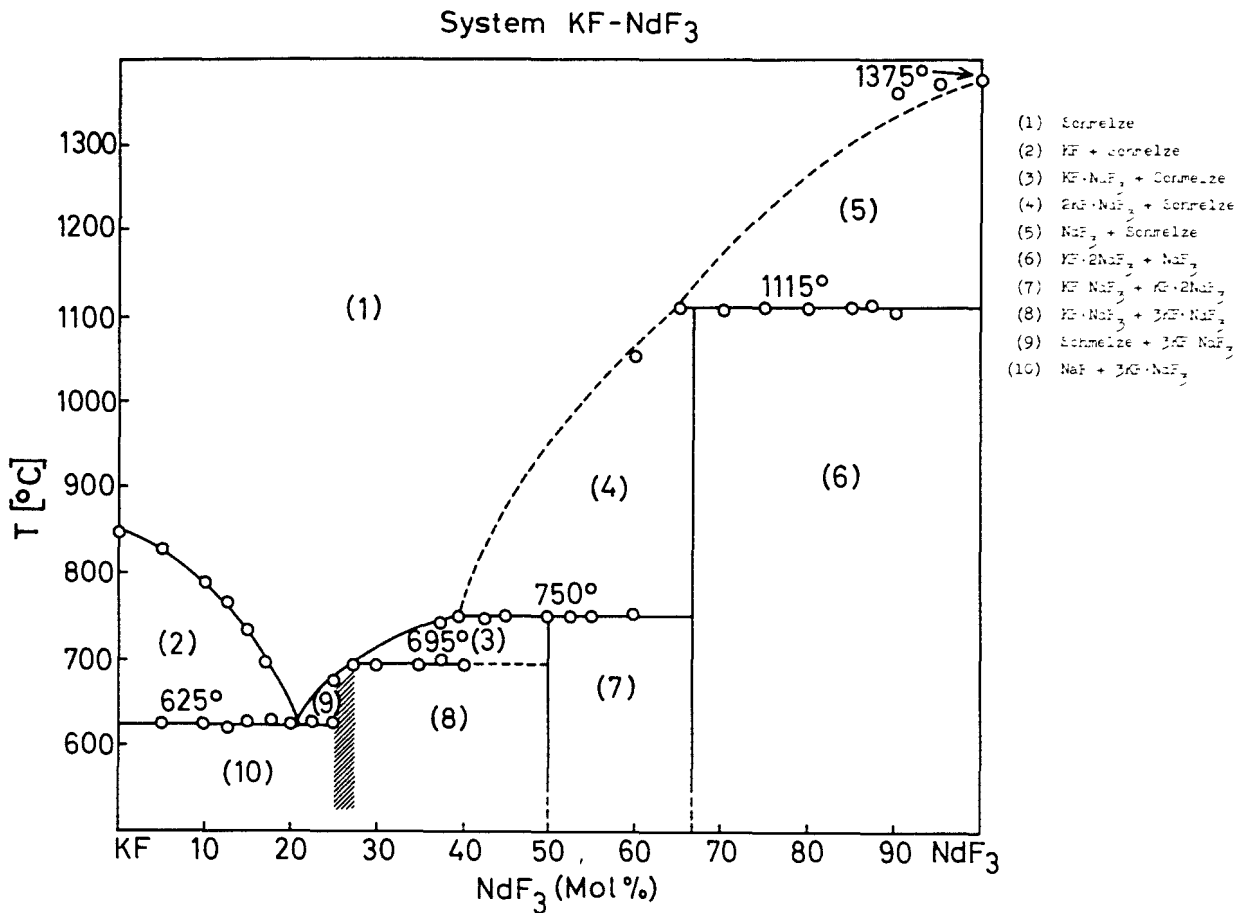


Abbildung 18: Das System KF-NdF₃

Im System KF-NdF₃ existieren demnach drei Verbindungen: das im Fluorit-typ kristallisierende KF·2NdF₃, KF·NdF₃ und 3KF·NdF₃ mit jeweils noch nicht aufgeklärter Struktur. In der Tabelle 9 sind die erhaltenen röntgenografischen und differentialthermoanalytischen Daten zusammengestellt.

Tabelle 9: Zusammenstellung der DTA-Aufheiz- und Abkühlungskurven und der röntgenografisch festgestellten Phasen in abgeschreckten KF-NdF₃-Präparaten

Zusammensetzung NdF ₃ Mol%	Umwandlungstemp. (DTA-Peaks) (°C)	Abschrecktemp. von KF-NdF ₃ -Präp. (°C)	darin röntg. fest- gestellte Phasen
5,0	830, 625		
10,0	790, 625		
12,5	765, 620, 520		
15,0	730, 625, 515		
20,0	625, 515		
25,0	660, 635, 520	650, 500	3:1
27,5	695, 515		
30,0	695, 515		
32,0	690, 515		
35,0	695, 515		
36,0		720	1:1
		650	1:1, 3:1
37,5	735, 695, 515		
40,0	750, 695, 520		
42,5	750, 515		
45,0	750, 520	760	kubisch
		650, 550	1:1
50,0	750, 520	1000, 900, 800	kubisch
		760	kubisch
		720, 600, 500	1:1
55,0	750	800	kubisch
		650, 550	1:1, kubisch
60,0	750	800	kubisch
		700, 650, 550	kubisch, 1:1
65,0	1115	1100, 750, 550	kubisch
66,67	1110	800, 650, 550	kubisch
70,0	1110	550	kubisch
75,0	1115	800, 550	kubisch, NdF ₃
80,0	1115		
85,0	1115	800	NdF ₃ , kubisch
90,0	1360, 1115		
95,0	1375	800	NdF ₃

2.3.5. Das System KF-ErF₃

Neben KF und den beiden ErF₃-Modifikationen wurden im System KF-ErF₃ noch folgende Phasen beobachtet: 3KF·ErF₃, KF·ErF₃, m-KF·ErF₃ und kubisches KF·2ErF₃, welches weiteres ErF₃ in fester Lösung aufzunehmen vermag. Mittels der röntgenografischen und differentialthermoanalytischen Daten (Tabelle 10) ergab sich für die KF-reiche Seite des Systems KF-ErF₃ folgendes Phasendiagramm:

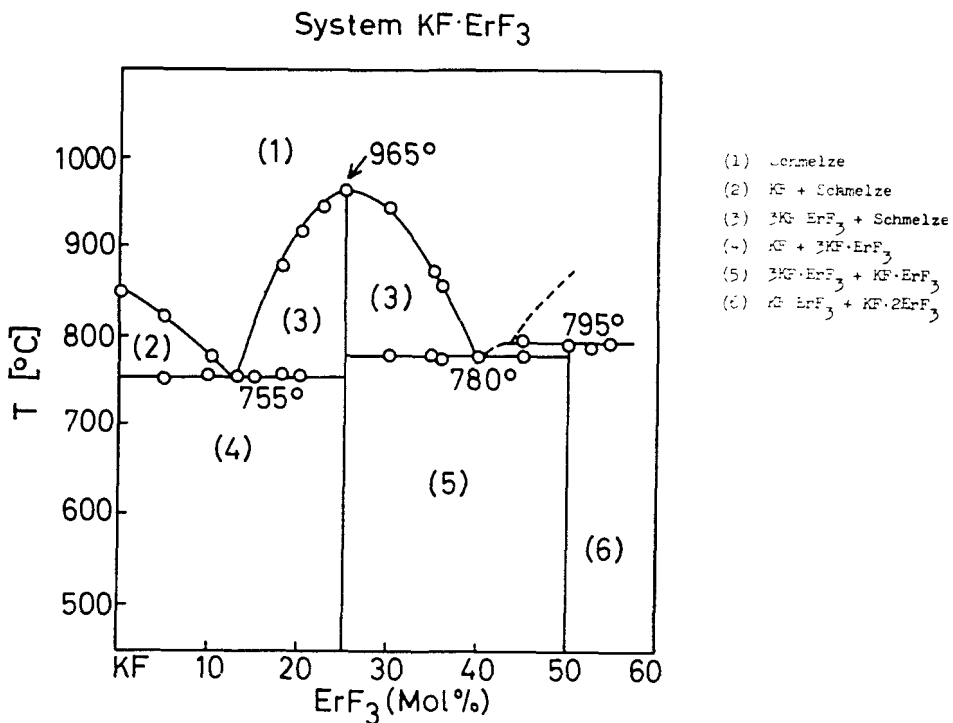


Abbildung 19: Das System KF·ErF₃

Ein Eutektikum liegt bei 14 ± 2 Mol% ErF₃ mit einem Schmelzpunkt von $755 \pm 10^\circ\text{C}$. Die Verbindung 3KF·ErF₃ schmilzt unzersetzt bei $965 \pm 10^\circ\text{C}$. Bei 40 ± 2 Mol% ErF₃ und $775 \pm 10^\circ\text{C}$ existiert ein zweites Eutektikum. Weitere charakteristische Temperaturen für Phasenübergänge (Tabelle 10) sind in Abhängigkeit von deren Zusammensetzungen 790°C , 965°C , 990°C und 1090°C (jeweils $\pm 10^\circ\text{C}$). Bei 1090°C erfolgt der Modifikationswechsel von rhombischem ErF₃ in hexagonales ErF₃. 990°C ist die Zersetzungstemperatur für die an ErF₃ gesättigte kubische KF·2ErF₃-Phase. Nicht eindeutig konnte geklärt werden, welche Phasenübergänge bei 790 und 965°C

Tabelle 10: Zusammenstellung der DTA-Aufheiz- und Abkühlungskurven und der röntgenografisch festgestellten Phasen in abgeschreckten KF-ErF₃-Präparaten

Zusammensetzung ErF ₃ Mol%	Umwandlungstemp. (DTA-Peaks) (°C)	Abschrecktemp. von KF-ErF ₃ -Präp. (°C)	darin röntg. fest- gestellte Phasen
5,0	825, 760		
10,0	780, 755		
14,0	750		
15,0	755		
18,0	885, 755		
20,0	925, 755		
25,0	965	1050	kubisch
		900, 700, 550	3:1
30,0	945, 780		
35,0	875, 780	1050	kubisch
		550	3:1, 1:1
36,0	865, 775		
40,0	775	550	1:1
45,0	790, 755	800	m-1:1
		700	1:1
50,0	790	1050	kubisch
		900, 800	m-1:1
		750, 550	1:1
55,0	795	1050	kubisch
		900, 800	m-1:1
		550	1:1
60,0	960, 790	1050	kubisch
		900, 800	m-1:1
		550	1:1
65,0	990, 965, 790	1050, 550, 450	kubisch
		900, 800	m-1:1
70,0	990, 965, 790	1050, 550	kubisch
		800	kubisch, m-1:1
75,0	990	1050, 900, 800	kubisch
		700, 550, 450	kubisch
80,0	990	1050, 700, 550	kubisch, ErF ₃
90,0	1060	1050, 550	ErF ₃ , kubisch
100,0	1140, 1090		ErF ₃

stattfinden. Möglicherweise wandelt sich bei 790°C $\text{KF}\cdot\text{ErF}_3$ in $m\text{-KF}\cdot\text{ErF}_3$ um, welches dann bei 965°C inkongruent schmilzt.

2.4. Die Reaktion von Alkalifluoriden mit Neptunium- und Plutoniumtetrafluorid

Innerhalb der Systeme Alkalifluorid-Metall(IV)-fluorid sind zahlreiche ternäre Fluoride unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur bekannt (Tabelle 1). Bei den Versuchen, Alkalidoppelfluoride des dreiwertigen Neptuniums bzw. Plutoniums darzustellen, entstanden häufig Reaktionsprodukte, deren Farben auf das Vorliegen von vierwertigem Neptunium und Plutonium hindeuteten. Ebenso zeigten die Röntgenogramme dieser Substanzen nicht das für die Verbindungen mit dreiwertigen Neptunium oder Plutonium zu erwartende Linienmuster. Um diese Diskrepanzen aufzuklären, wurden unter oxydierenden Bedingungen eine Anzahl von Alkalidoppelfluoriden mit vierwertigem Neptunium und Plutonium dargestellt. Die in der Literatur beschriebenen Alkalidoppelfluoride mit Np(IV) und Pu(IV) wurden bisher fast ausschließlich durch Fällungsreaktionen erhalten (Zugabe von Np(IV) - bzw. Pu(IV) -Nitratlösungen zu flußsauren Alkalifluoridlösungen)(Tabelle 11).

Tabelle 11: In der Literatur bisher beschriebene ternäre Fluoride des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums mit Alkalien

Verbindung	Lit.	Farbe	Symmetrie	Gitterkonstanten (Å)			
				a	b	c	α (°)
$2\text{NaF}\cdot\text{PuF}_4$	(24)	braun					
$\text{NaF}\cdot\text{PuF}_4$	(19)		rhomboedr.	8,93			107,47
$\text{KF}\cdot\text{PuF}_4$	(19)	hellgrün	rhomboedr.	9,27			107,03
$\text{RbF}\cdot\text{PuF}_4$	(19)	hellgrün	rhomboedr.	9,46			106,93
$\text{KF}\cdot 2\text{PuF}_4$	(19)		orthorhombisch	8,56	6,95	11,33	
$\text{CsF}\cdot 2\text{PuF}_4$	(55)	rotbraun					
$\text{KF}\cdot 2\text{NpF}_4$ (?)	(55)	grün	orthorhombisch				

Bei eingehenderen Studien der Systeme $\text{MF}-\text{M}^{\text{F}}\text{F}_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{M}^{\text{F}} = \text{Zr}, \text{Th}, \text{U}$) ergab sich, daß die in der älteren Literatur als Verbindungen mit der Stöchiometrie $\text{MF}:\text{MF}_4 = 1:1$ beschriebenen ternären Fluoride (1:1-Verbindungen) in Wirklichkeit die Zusammensetzung $7\text{MF}\cdot 6\text{M}^{\text{F}}\text{F}_4$ aufweisen. Allerdings ist nicht in jedem Einzelfall geklärt, ob die rhomboedrischen 1:1-Verbindungen nicht Grenzphasen der 7:6-Verbindungen mit Alkalifluorid-überschuß sind. Für diese Deutung sprechen zumindest die Ergebnisse im System $\text{NH}_4\text{F}-\text{PuF}_4$, in welchem die γ -Modifikation von NH_4PuF_5 als $7\text{NH}_4\text{F}\cdot 6\text{PuF}_6$ -Typ mit NH_4F -Überschuß angesehen wird (7).

2.4.1. Die Darstellung von $7\text{LiF}\cdot 6\text{MF}_4$ ($\text{M} = \text{Np}, \text{Pu}$)

Die Reaktion von LiF mit NpO_2 bzw. PuO_2 im Molverhältnis 7:6 bei 600°C im O_2/HF -Stoffstrom ergab für Neptunium eine grünliche und für Plutonium eine bräunlich gefärbte Substanz mit folgenden analytischen Ergebnissen:

für $7\text{LiF}\cdot 6\text{NpF}_4$	für $7\text{LiF}\cdot 6\text{PuF}_4$
gef.: 68,4 Gew.-% Np	gef.: 68,8 Gew.-% Pu
ber.: 69,05 Gew.-% Np	ber.: 69,23 Gew.-% Pu

Die Röntgenogramme dieser Verbindungen deuteten darauf hin, daß beide Verbindungen gleiche Struktur besitzen. Ein Vergleich mit den entsprechenden, tetragonal kristallisierenden Verbindungen der Elemente Uran (16) und Thorium (14) ergab, daß diese mit den neu dargestellten Neptunium- und Plutoniumdoppelfluoriden isotyp sind.

In der Tabelle 12 sind die tetragonalen Gitterkonstanten von $7\text{LiF}\cdot 6\text{NpF}_4$ und $7\text{LiF}\cdot 6\text{PuF}_4$ und zum Vergleich die der Thorium- und Uranverbindungen aufgeführt.

Tabelle 12: Gitterkonstanten der ternären Fluoride des Typs $7\text{LiF}\cdot 6\text{MF}_4$

Verbindung	Farbe	Symmetrie	Gitterkonstanten (\AA)		c/a	ρ röntg. (g cm^{-3})
			a	c		
$7\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4$ (14)		tetragonal	15,10	6,60	0,437	4,48
$7\text{LiF}\cdot 6\text{UF}_4$ (16)		tetragonal	14,85	6,52	0,439	4,77
$7\text{LiF}\cdot 6\text{NpF}_4$	grün	tetragonal	$14,74 \pm 0,01$	$6,478 \pm 0,005$	0,440	4,86
$7\text{LiF}\cdot 6\text{PuF}_4$	braun	tetragonal	$14,65 \pm 0,01$	$6,468 \pm 0,005$	0,442	4,96

2.4.2. Darstellung von $2\text{NaF}\cdot \text{MF}_4$ (M = Np, Pu)

Die Versuche, $\text{NaF}\cdot \text{NpF}_3$ aus NaF und NpF_3 oder aus NaF und NpO_2 im H_2/HF -Strom bei $400 - 600^\circ\text{C}$ zu erhalten, führten immer zu Reaktionsprodukten, in denen Neptunium vierwertig vorlag, während reines NpO_2 unter diesen Bedingungen glatt zu dem violettgrauen NpF_3 reagierte. Je nach den Molverhältnissen $\text{NaF}:\text{NpF}_3$ entstanden Reaktionsprodukte, die unterschiedliche Debye - Scherrer-Aufnahmen ergaben. Unter oxydierenden Bedingungen durchgeführte Festkörperreaktionen von $7\text{NaF}:6\text{NpO}_2$ bzw. $2\text{NaF}:1\text{NpO}_2$ im HF/O_2 -Strom bei 500°C ergaben Substanzen, deren Röntgenogramme mit denjenigen identisch sind, die - ausgehend von den entsprechenden Molverhältnissen - im H_2/HF -Strom hergestellte Reaktionsprodukte aufwiesen. Die Auswertung der Röntgenaufnahmen zeigte, daß die entstandenen Neptuniumverbindungen isotyp mit den analogen Uranverbindungen $7\text{NaF}\cdot 6\text{UF}_4$ bzw. $\delta\text{-}2\text{NaF}\cdot \text{UF}_4$ sind.

Die entsprechenden Plutoniumverbindungen wurden nur im O_2/HF -Strom erhalten. Im H_2/HF -Strom trat vollständige Reduktion des Pu(IV) zu Doppelfluoriden mit dreiwertigem Plutonium ein. Die Tabelle 13 zeigt die Gitterkonstanten der erhaltenen Np(IV) - und Pu(IV) -Verbindungen und - zum Vergleich - die der isostrukturellen Thorium- und Urandoppelfluoride.

Die 2:1-Verbindungen besitzen eine hexagonale Struktur (47), während die 7:6-Doppelfluoride eine rhomboedrische Gittersymmetrie (Raumgruppe $R\bar{3}$, $Z = 1$) aufweisen.

Tabelle 13: Strukturdaten ternärer Fluoride des Typs $2\text{NaF}\cdot\text{MF}_4$ und $7\text{NaF}\cdot 6\text{MF}_4$ (M = Th, U, Np, Pu)

Verbindung	Farbe	Symmetrie	Gitterkonstanten (Å)			ρ röntg. (g cm ⁻³)
			a	c	α (°)	
δ - $2\text{NaF}\cdot\text{ThF}_4$ (19)		hexagonal	6,14	7,36		5,42
δ - $2\text{NaF}\cdot\text{UF}_4$ (19)		hexagonal	6,11	7,25		5,64
$2\text{NaF}\cdot\text{NpF}_4$	grün	hexagonal	6,074 ⁺	7,167 ⁺		5,76
$2\text{NaF}\cdot\text{PuF}_4$	braun	hexagonal	6,059 ⁺	7,130 ⁺		5,85
$7\text{NaF}\cdot 6\text{ThF}_4$ (13,62)		rhomboedr.	9,25		107,96	5,55
$7\text{NaF}\cdot 6\text{UF}_4$ (19)		rhomboedr.	9,08		107,92	5,87
$7\text{NaF}\cdot 6\text{NpF}_4$	grün	rhomboedr.	9,03 ⁺⁺		107,87	5,94
$7\text{NaF}\cdot 6\text{PuF}_4$	braun	rhomboedr.	8,98 ⁺⁺		107,80	6,14

⁺ ± 0,005 Å

⁺⁺ ± 0,01 Å

2.4.3. Darstellung von $7\text{KF}\cdot 6\text{MF}_4$ und $7\text{RbF}\cdot 6\text{MF}_4$ (M = Np, Pu)

Ebenso wie die Umsetzungen von LiF bzw. NaF mit NpF_3 im H_2/HF -Strom stets zu Reaktionsprodukten mit vierwertigem Neptunium geführt hatten, ergaben auch die Reaktionen von KF mit NpF_3 im H_2 -Strom oder von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit NpO_2 im H_2/HF -Strom Substanzen, die vierwertiges Neptunium enthielten. Zur Kontrolle wurden die gleichen Versuche unter oxydierenden Bedingungen - HF/O_2 -Strom - wiederholt. Die Röntgenogramme beider Reaktionsprodukte erwiesen sich als identisch. Beim Einsatz von KF und NpF_4 im Molverhältnis 7:6 entstand im HF/O_2 -Strom die Verbindung $7\text{KF}\cdot 6\text{NpF}_4$. Sie ist isotyp mit dem von Zachariasen (19) beschriebenen KPuF_5 , das rhomboedrische Kristallstruktur besitzt. Die entsprechende Plutoniumverbindung $7\text{KF}\cdot 6\text{PuF}_4$ konnte - ausgehend von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ und PuO_2 im Molverhältnis K:Pu = 7:6 - ebenfalls in reiner Form dargestellt werden. Derartige 7:6 Doppelfluoride mit Kalium als Alkalikomponente treten auch in den Systemen $\text{KF}\cdot\text{ThF}_4$ und $\text{KF}\cdot\text{UF}_4$ auf. Die kristallografischen Daten dieser Verbindungen finden sich in der folgenden Tabelle 14.

Tabelle 14: Strukturdaten ternärer Fluoride des Typs $7KF \cdot 6MF_4$ ($M = Th, U, Np, Pu$)

Verbindung	Farbe	Symmetrie	Gitterkonstanten		ρ röntg. ($g\ cm^{-3}$)
			a (\AA)	α ($^\circ$)	
$7KF \cdot 6ThF_4$ (26)		rhomboedr.	9,510	107,28	5,27
$7KF \cdot 6UF_4$ (62,63)		rhomboedr.	9,376	107,20	5,58
$7KF \cdot 6NpF_4$	graugrün	rhomboedr.	$9,313 \pm 0,005$	$107,21 \pm 0,1$	5,67
$7KF \cdot 6PuF_4$	graubraun	rhomboedr.	$9,275 \pm 0,005$	$107,17 \pm 0,1$	5,77
$KPuF_5$ (19)		rhomboedr.	$9,27 \pm 0,03$	$107,03 \pm 0,18$	

Ähnlich den Verbindungen des Typs $7KF \cdot 6MF_4$ ließen sich auch die Rubidiumdoppelfluoride $7RbF \cdot 6MF_4$ darstellen. Sie wurden durch die Festkörperreaktion von $7RbHCO_3$ mit $6NpO_2$ bzw. $6PuO_2$ im O_2/HF -Strom bei $600^\circ C$ erhalten. $7RbF \cdot 6NpF_4$ und $7RbF \cdot 6PuF_4$ sind isostrukturell mit $7RbF \cdot 6ThF_4$ und $7RbF \cdot 6UF_4$ (Tabelle 15) und den analogen ternären Fluoriden mit $M^I = Na$ und K .

Tabelle 15: Strukturdaten ternärer Fluoride des Typs $7RbF \cdot 6MF_4$ ($M = Th, U, Np, Pu$)

Verbindung	Farbe	Symmetrie	Gitterkonstanten		ρ röntg. ($g\ cm^{-3}$)
			a (\AA)	α ($^\circ$)	
$7RbF \cdot 6ThF_4$ (18)		rhomboedr.	9,58	106,91	5,84
$7RbF \cdot 6UF_4$ (63,64)		rhomboedr.	9,595	107,67	6,02
$7RbF \cdot 6NpF_4$	graugrün	rhomboedr.	$9,485 \pm 0,005$	$106,92 \pm 0,1$	6,08
$7RbF \cdot 6PuF_4$	hellbraun	rhomboedr.	$9,466 \pm 0,005$	$106,90 \pm 0,1$	6,14
$RbPuF_5$ (19)			$9,46 \pm 0,03$	$106,93 \pm 0,17$	

Zusammenfassend ist in Abbildung 19 $\sqrt[3]{V_{Mol}}$ der Verbindungen des Typs $7M^I F \cdot 6M^{IV} F_4$ ($M^I = Li, Na, K, Rb; M^{4+} = Zr, Th, U, Np, Pu$) in Abhängigkeit vom Kationenradius M^{4+} aufgetragen. Die in der Abbildung 19 auftretenden

Abweichungen von der linearen Beziehung $\sqrt[3]{V} = f(r_{M^{4+}})$ sind weniger auf Meßfehler (ungenauere Gitterkonstanten) als auf die absolut und relativ nur ungenau bekannten Ionenradien von M^{4+} zurückzuführen. Weiterhin zeigt die Abbildung 20, daß das Molvolumen V_{Mol} und damit das daraus berechenbare Atomvolumen des Fluors mit ca. 23 \AA^3 bei den Verbindungen des Typs $7\text{LiF} \cdot 6\text{MF}_4$ ungewöhnlich groß ist gegenüber dem durchschnittlichen Volumen eines Fluoratoms von $17 - 19 \text{ \AA}^3$. Dies kann daran liegen, daß hier ein locker gepacktes Gitter (keine dichteste Kugelpackung der Fluoratome) vorliegt, oder daß für dieses Kristallgitter eine andere Indizierung zutrifft. Genaue Aussagen werden sich erst aufgrund von Einkristalluntersuchungen machen lassen.

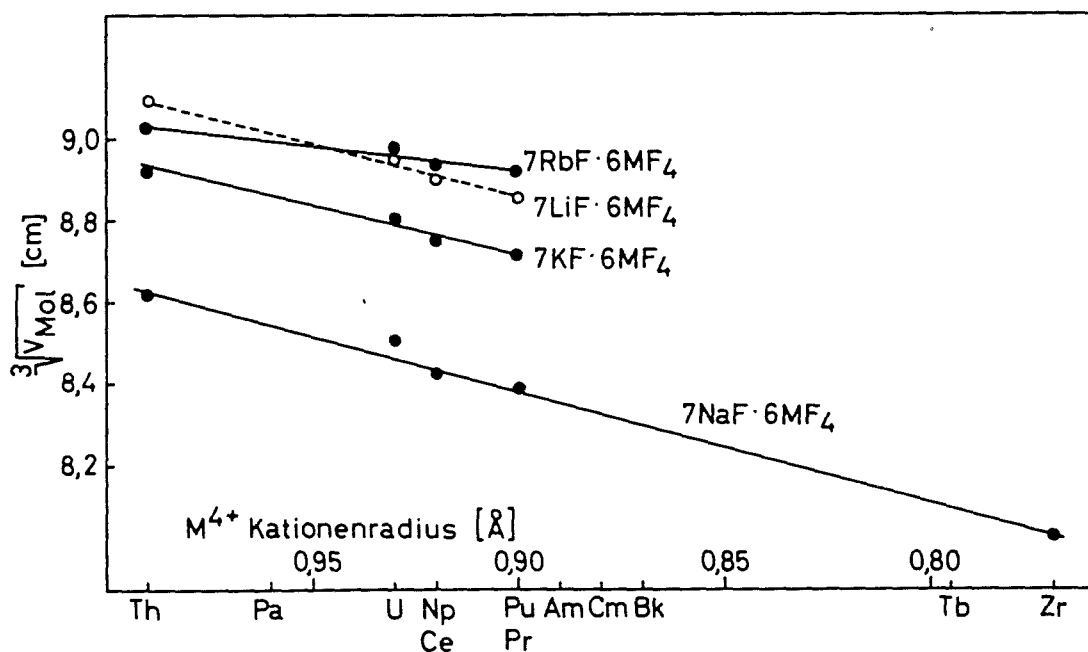


Abbildung 20: Dritte Wurzel aus dem Molvolumen von $7M^{\text{I}}\text{F} \cdot 6M^{\text{IV}}\text{F}$ in Abhängigkeit vom Kationenradius M^{4+}

Entsprechende Doppelfluoride, wie sie für die vierwertigen Actiniden Thorium bis Plutonium beschrieben wurden, dürften auch von den meisten der folgenden Elementen Americium, Curium und Berkelium zu erhalten sein, da diese Elemente ebenfalls vierwertig aufzutreten vermögen. Allerdings wird zur Darstellung der binären Fluoride AmF_4 und CmF_4 elementares Fluor benötigt, so daß eine Reindarstellung der Doppelfluoride nur im strömenden Fluor möglich ist.

Die Voraussage für derartige Doppelfluoride der schweren vierwertigen Actiniden beruht darauf, daß die Ionenradien der vierwertigen Actinidenelemente, soweit sie bekannt sind oder sich vorausberechnen lassen, zwischen denen von Th^{4+} und Zr^{4+} liegen. Daher ist die Verbindung $7\text{NaF} \cdot 6\text{MF}_4$ bei allen Actinidenelementen zu erwarten; entsprechendes gilt auch für die analogen Kaliumdoppelfluoride, da das Kationenradienverhältnis $r_{\text{K}^+}/r_{\text{M}^{4+}}$ zwischen dem von $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{M}^{4+}}$ und $r_{\text{Rb}^+}/r_{\text{M}^{4+}}$ liegt. Weniger sicher läßt sich voraussagen, inwieweit sich auch die angegebenen Lithium- und Rubidiumverbindungen mit allen Actinidenelementen darstellen lassen werden.

Da die Ionenradien der drei- und vierwertigen Lanthaniden und Actiniden sich weitgehend entsprechen, treten bei beiden Elementgruppen häufig analoge Verbindungstypen und Kristallstrukturen auf. Es ist daher ebenfalls sehr wahrscheinlich, daß die zuvor beschriebenen ternären Fluoride der vierwertigen Actiniden auch bei denjenigen Lanthaniden existieren, die vierwertig aufzutreten vermögen: Ce, Pr, Nd und Tb. Wegen der thermischen Instabilität der Tetrafluoride der Lanthaniden ist zur Darstellung der genannten Doppelfluoride elementares Fluor notwendig. Dies wird die Untersuchung der Phasendiagramme der Systeme Alkalifluorid-Lanthaniden(IV)-fluorid sehr erschweren.

Bei der Voraussage dieser Phasendiagramme bietet sich daher der Weg an, zuvor die entsprechenden Actinidensysteme mit Uran und Thorium sowie - falls möglich - auch die von Neptunium und Plutonium zu untersuchen und dann auf die Lanthanidensysteme zurückzuschließen. Dies steht im Gegensatz zu den Überlegungen bei diesen Elementen in der dritten Wertigkeitsstufe. Hier zieht man das Verhalten der Lanthaniden als Vergleichsgröße für die chemischen Eigenschaften der Actiniden heran, d.h. man folgert die Eigenschaften der schwierig zu untersuchenden Actiniden aus denen der entsprechenden Lanthaniden.

3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Die bisher in der Literatur beschriebenen ternären Fluoride der Transurane wurden selten durch Festkörperreaktionen der wasserfreien Fluoride, sondern meist durch Fällungsreaktion aus wässriger Lösung dargestellt. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurden in der Mehrzahl durch Reaktion unterschiedlicher Ausgangskomponenten, wie Oxide, Karbonate, Oxalate usw., mit Fluorwasserstoff bei höheren Temperaturen erhalten.

3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

Alle Arbeiten mit Np, Pu oder Am mußten in "Glove Boxen" durchgeführt werden, um radioaktive Kontaminationen des Arbeitsplatzes und damit physiologische Schäden durch Inkorporation von Radionukliden zu vermeiden (die nach den Strahlenschutzgesetzen höchstzulässige inkorporierte Plutoniummenge beträgt $0,04 \mu\text{Ci} \hat{=} 6 \cdot 10^{-7} \text{g Pu}$).

Die Darstellung der Verbindungen wurde im Halbmikromaßstab durchgeführt. Je Versuch wurden 10 - 40 mg der Ausgangskomponenten eingewogen, bei Ansätzen mit Americium aus Strahlenschutzgründen ($1 \text{ mg} = 3,2 \text{ mCi} \hat{=} 7 \cdot 10^9 \alpha/\text{min}$) jedoch nur 5 - 10 mg. Die Reaktionen erfolgten in einem Degussit- oder Platinrohr, welches in einem elektrischen Widerstandsofen (bis 1100°C) eingebracht wurde. Die Temperaturmessung erfolgte mit Pt/Pt-Rh Elementen. Als Material für Stopfen, Schläuche, Gasblasenzähler und dgl. wurde Teflon und PVC verwendet.

Zu Beginn eines Versuches wurde die Apparatur mit Stickstoff gespült, bis - nach Einschalten des Ofens - eine Temperatur von $150 - 200^\circ\text{C}$ erreicht worden war; erst dann wurde dem N_2 -Strom Fluorwasserstoff zugemischt. Durch das Aufheizen im zunächst inerten Gasstrom sollte vermieden werden, daß sich intermediär Oxidfluoride bilden, die nur langsam zu den reinen Fluoriden weiterreagieren (65). Durch Zumischen von Stickstoff zum Fluorwasserstoff ließ sich eine konstante Strömungsgeschwindigkeit des HF-Stroms leichter einregulieren.

Der im Abgas enthaltene Fluorwasserstoff wurde durch Überleiten über festes Natriumhydroxid gebunden. Zunächst entsteht dabei NaF, das aber

noch weiteren Fluorwasserstoff unter Natriumhydrogenfluoridbildung bindet. Die Reaktionszeiten lagen zwischen einer und sechs Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wurde der HF-Strom abgeschaltet und bis zum Abkühlen auf Zimmertemperatur nur noch mit Stickstoff gespült, um zu vermeiden, daß das Reaktionsprodukt Fluorwasserstoff adsorbiert.

Die Reaktionsprodukte wurden analytisch und röntgenografisch untersucht.

3.2. Ausgangssubstanzen

Als Alkalikomponenten wurden im allgemeinen Reagentien mit der größten im Handel erhältlichen Reinheit verwendet.

KF wurde durch Abrauchen mit NH_4HF_2 gereinigt. RbHCO_3 wurde durch Einleiten von CO_2 in eine Rb_2CO_3 -Lösung erhalten (66). Als Yttrium- und Lanthanidenkomponenten dienten die Sesquioxide dieser Elemente, ausgenommen die des Cers, des Praseodyms und des Terbiums. Hier wurde Pr_6O_{11} als Praseodym-, Tb_4O_7 als Terbium- und CeO_2 als Cerkomponente eingesetzt. Die Lieferfirma gab für die Oxide einen Reinheitsgrad von 99,9 % an. Wegen ihres Feuchtigkeitsgehaltes wurden die Oxide vor ihrer Verwendung eine Stunde bei 700°C geglüht.

Zur Darstellung von Certrifluorid wurde Cerdioxid zwei bis vier Stunden im H_2/HF -Strom auf 600°C erhitzt. Die Reaktion verlief entsprechend folgender Gleichung:



Das Reaktionsprodukt wurde röntgenografisch und analytisch untersucht. Die Cerbestimmung durch komplexometrische Titration (67) ergab folgenden Wert:

gef.: 83,6 % Ce ber.: 83,84 % Ce

Die zur Darstellung der Neptunium-, Plutonium- und Americium-Verbindungen eingesetzten Dioxide dieser Elemente besaßen folgenden Reinheitsgrad:

NpO ₂	99 %	
PuO ₂	99,5 %	
AmO ₂	97 %	Verunreinigungen: 2 % La
		<0,25 % Cd, Co, Ni, Th, Zr
		<0,01 % Ca, Cr, Mo, Mn, Pd

Die Darstellung von NpF₃ (68), PuF₃ (69) und AmF₃ (70) erfolgte analog der des CeF₃ aus den entsprechenden Dioxiden im HF/H₂-Strom bei 500-700°C. Die Bildung dieser Trifluoride wurde röntgenografisch und analytisch sichergestellt. Die gravimetrischen Analysen ergaben:

NpF ₃	gef.: 80,4 % Np	ber.: 80,62 % Np
PuF ₃	gef.: 80,3 % Pu	ber.: 80,75 % Pu
AmF ₃	gef.: 81,4 % Am	ber.: 81,01 % Am

Der in Stahlbomben gelieferte Fluorwasserstoff enthielt 0,1 % Wasser.

Als Verdünnungs- und Spülgas wurden reiner im Handel erhältlicher Stickstoff, für Reduktionsreaktionen reiner Wasserstoff und für Oxydationsreaktionen reiner Sauerstoff verwendet.

3.3. Chemische Analysen

In den meisten Fällen wurden nur eine oder zwei Komponenten der ternären Fluoride $A_x B_y F_z$ bestimmt und die restlichen durch Ergänzung auf 100 % berechnet. Nur bei einzelnen Präparaten erfolgte eine vollständige Analyse.

Neptunium, Plutonium und Americium wurden gravimetrisch als Dioxide bestimmt. Nach Einwiegen von 5 bis 10 mg der Verbindung wurde durch mehrmaliges Abrauchen mit einigen Tropfen konzentrierter Perchlorsäure das Fluorid entfernt, der mit Wasser aufgenommene Rückstand mit schwefliger Säure versetzt und eine halbe Stunde auf 60 bis 80°C erwärmt. Anschließend wurde der durch Zugabe von Ammoniaklösung gefällte und abfiltrierte Niederschlag etwa 30 Minuten auf Rotglut erhitzt und das erhaltene Dioxid zur Auswaage gebracht.

Die Bestimmung der Lanthaniden erfolgte komplexometrisch (67), nachdem ebenfalls vorher das Fluorid durch Abrauchen mit Perchlorsäure entfernt worden war.

Natrium, Kalium und Rubidium wurden als Sulfate bestimmt, Kalium teilweise auch als Tetraphenylboranat.

Zur Bestimmung des Fluorgehalts wurden die Verbindungen nach der Methode von Gillies (71) pyrohydrolytisch mit Wasserdampf bei 900 bis 1000°C zersetzt und der gebildete Fluorwasserstoff mit eingestellter Natronlauge aufgefangen. Nach der anschließenden Rücktitration der Lauge ließ sich der Fluorgehalt des untersuchten Präparates berechnen.

3.4. Differentialthermoanalytische Untersuchungen

Die differentialthermoanalytischen Arbeiten wurden mit einer DTA-Apparatur der Firma Linseis durchgeführt. Es standen dafür u.a. auch Rh-Öfen zur Verfügung, so daß Temperaturen bis 1500°C erreicht werden konnten. Auf die Pt-Pt/Rh-Thermoelemente ließen sich kleine, etwa 40-80 mg Substanz fassende Pt-Tiegel aufstecken. Die beiden Thermoelemente - für die zu untersuchende und die Vergleichssubstanz - dienten sowohl zur absoluten Temperaturmessung als auch zur Bestimmung der Differentialthermospannung. Da bei den zu untersuchenden Substanzen und den notwendigen Temperaturen sehr leicht Hydrolyse eintritt, war der Transduktor mit dem Meßkopf und Ofen in eine Handschuhbox eingesetzt worden. Diese Box wurde mit getrockneten Stickstoff gespült, der über ein Überdruckventil entweichen konnte. Ein Ventilator wälzte in der Box den Stickstoff nochmals über P_2O_5 um. Als Proben wurden meist zuvor bei 500 - 600°C im HF/N₂-Strom dargestellte Präparate eingesetzt, in einigen Fällen auch direkt eingewogene KF-MF₃-Mischungen. Die Überprüfung der Temperaturanzeige geschah durch Bestimmung von Schmelz- und Umwandlungstemperaturen von Eichsubstanzen, wie SiO₂, K₂SO₄ und dergleichen.

3.5. Röntgenografische Untersuchungen

Die röntgenografischen Untersuchungen bildeten eine wichtige Methode zur Aufklärung der Reaktionsergebnisse, besonders bei der Darstellung von Verbindungen mit den Radioaktiven Elementen Np, Pu und Am, da hier nur mit kleinen Substanzmengen gearbeitet wurde. Die Präparate wurden für die Aufnahmen in Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser eingeschmolzen.

Die Röntgenaufnahmen erfolgten mit Ni-gefilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung in einer Röntgenkammer von 114,6 mm Durchmesser nach der asymmetrischen Methode von Straumanis (72). Die Belichtungszeit betrug bei dem verwendeten Röntgenfilm Texo-SH von Agfa durchschnittlich 1,5 Stunden. Bei Aufnahmen von Americiumpräparaten wurde jedoch nur 30 bis 45 Minuten belichtet, da bei längeren Zeiten die Untergrundsschwärzung infolge der Eigenstrahlung des ^{241}Am - die Energie der emittierten γ -Strahlung liegt bei 60 keV - stark zunahm. Wegen des Eigenleuchtens der Americiumverbindungen wurde der Röntgenfilm mit schwarzem Papier abgedeckt.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden - soweit als möglich - die Extrapolationsmethoden von Nelson-Riley (73) und Taylor-Floyd (74) herangezogen.

4. RÖNTGENOGRAFISCHE TABELLEN

Die folgenden Tabellen enthalten die Auswertungen von Pulveraufnahmen die mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Ni-gefiltert) aufgenommen wurden. Die angegebenen Intensitäten sind abgeschätzt; die intensivste Linie erhielt den Wert 5 und die schwächste 1. Aus den gemessenen $\sin^2\theta$ -Werten wurde (hkl) bestimmt. Zur Berechnung von $\sin^2\theta_{\text{ber}}$ dienten die durch die Auswertung erhaltenen Gitterkonstanten.

Tabelle 16: Tetragonale Indizierung der Verbindungen des Typs $\text{LiF} \cdot \text{MF}_3$

hkl	$\text{LiF} \cdot \text{EuF}_3$			$\text{LiF} \cdot \text{GdF}_3$			$\text{LiF} \cdot \text{TbF}_3$		
	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I
101	0,0270	0,0266	5	0,0272	0,0268	5	0,0274	0,0270	5
112	0,0634	0,0630	5	0,0639	0,0634	5	0,0646	0,0640	5
103	0,0661	0,0657	2	0,0667	0,0663	2	0,0675	0,0671	2
004	0,0786	0,0781	1	0,0796	0,0790	1	0,0807	0,0802	1
200	0,0875	0,0870	1	0,0877	0,0873	1	0,0886	0,0879	1
211	0,1142	0,1136	4	0,1140	0,1140	4	0,1155	0,1149	4
114	0,1221	0,1207	1				0,1247	0,1242	1
105	0,1441	0,1138	2	0,1462	0,1453	2	0,1476	0,1471	2
213	0,1532	0,1527	3	0,1538	0,1533	3	0,1554	0,1541	3
204	0,1654	0,1649	3	0,1666	0,1660	3	0,1687	0,1684	3
220	0,1746	0,1737	2	0,1753	0,1743	2	0,1762	0,1755	2
301	0,2002	0,1992	1				0,2034	0,2025	1
116	0,2194	0,2190	3	0,2216	0,2211	2	0,2248	0,2241	2
215	0,2310	0,2305	2	0,2325	0,2322	1	0,2355	0,2322	1
312	0,2373	0,2366	4	0,2385	0,2375	4	0,2403	0,2394	4
303	0,2398	0,2393	1	0,2413	0,2404	1	0,2432	0,2425	2
224	0,2521	0,2517	2	0,2536	0,2531	2	0,2562	0,2556	2
107				0,2637	0,2634	2	0,2677	0,2672	1
321	0,2879	0,2871	2	0,2889	0,2881	2	0,2909	0,2902	2
323							0,3310	0,3303	1
400	0,3480	0,3474	2	0,3497	0,3485	1	0,3515	0,3510	1
217							0,3551	0,3550	1
411	0,3747	0,3739	1	0,3755	0,3752	1	0,3787	0,3780	1
316	0,3928	0,3926	2	0,3954	0,3953	1	0,4009	0,3996	2
208	0,3991	0,3989	2	0,4025	0,4027	1	0,4082	0,4081	2
325	0,4041	0,4041	1	0,4068	0,4064	1	0,4106	0,4104	1
413							0,4186	0,4180	1
404	0,9259	0,4254	1	0,4275	0,4275	1	0,4316	0,4311	1
420	0,4346	0,4342	2	0,4361	0,4356	1	0,4394	0,4388	1
415				0,4939	0,4935	1	0,4981	0,4981	2
228	0,4853	0,4857	1	0,4899	0,4898	1	0,4962	0,4958	1
219	0,5023	0,5035	1	0,5084	0,5083	1	0,5146	0,5151	1
424	0,5124	0,5122	2	0,5146	0,5145	2	0,5187	0,5189	2
327	0,5209	0,5211	1	0,5253	0,5248	1	0,5302	0,5305	1
1110	0,5304	0,5310	1	0,5363	0,5365	1	0,5441	0,5444	1
431									
501	0,5479	0,5476	2	0,5496	0,5495	2	0,5538	0,5535	2
336	0,5663	0,5663	1	0,5692	0,5695	1	0,5749	0,5751	1
512	0,5839	0,5840	2	0,5860	0,5860	2	0,5903	0,5905	2
433									
503	0,5866	0,5866	2	0,5887	0,5889	2	0,5935	0,5936	2

Die Röntgenaufnahmen erfolgten mit Ni-gefilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung in einer Röntgenkammer von 114,6 mm Durchmesser nach der asymmetrischen Methode von Straumanis (72). Die Belichtungszeit betrug bei dem verwendeten Röntgenfilm Texo-SH von Agfa durchschnittlich 1,5 Stunden. Bei Aufnahmen von Americiumpräparaten wurde jedoch nur 30 bis 45 Minuten belichtet, da bei längeren Zeiten die Untergrundschwärzung infolge der Eigenstrahlung des ^{241}Am - die Energie der emittierten γ -Strahlung liegt bei 60 keV - stark zunahm. Wegen des Eigenleuchtens der Americiumverbindungen wurde der Röntgenfilm mit schwarzem Papier abgedeckt.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden - soweit als möglich - die Extrapolationsmethoden von Nelson-Riley (73) und Taylor-Floyd (74) herangezogen.

4. RÖNTGENOGRAFISCHE TABELLEN

Die folgenden Tabellen enthalten die Auswertungen von Pulveraufnahmen die mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Ni-gefiltert) aufgenommen wurden. Die angegebenen Intensitäten sind abgeschätzt; die intensivste Linie erhielt den Wert 5 und die schwächste 1. Aus den gemessenen $\sin^2\theta$ -Werten wurde (hkl) bestimmt. Zur Berechnung von $\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ dienten die durch die Auswertung erhaltenen Gitterkonstanten.

Tabelle 16: Tetragonale Indizierung der Verbindungen des Typs $\text{LiF} \cdot \text{MF}_3$

hkl	$\text{LiF} \cdot \text{EuF}_3$			$\text{LiF} \cdot \text{GdF}_3$			$\text{LiF} \cdot \text{TbF}_3$		
	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I
101	0,0270	0,0266	5	0,0272	0,0268	5	0,0274	0,0270	5
112	0,0634	0,0630	5	0,0639	0,0634	5	0,0646	0,0640	5
103	0,0661	0,0657	2	0,0667	0,0663	2	0,0675	0,0671	2
004	0,0786	0,0781	1	0,0796	0,0790	1	0,0807	0,0802	1
200	0,0875	0,0870	1	0,0877	0,0873	1	0,0886	0,0879	1
211	0,1142	0,1136	4	0,1140	0,1140	4	0,1155	0,1149	4
114	0,1221	0,1207	1				0,1247	0,1242	1
105	0,1441	0,1138	2	0,1462	0,1453	2	0,1476	0,1471	2
213	0,1532	0,1527	3	0,1538	0,1533	3	0,1554	0,1541	3
204	0,1654	0,1649	3	0,1666	0,1660	3	0,1687	0,1684	3
220	0,1746	0,1737	2	0,1753	0,1743	2	0,1762	0,1755	2
301	0,2002	0,1992	1				0,2034	0,2025	1
116	0,2194	0,2190	3	0,2216	0,2211	2	0,2248	0,2241	2
215	0,2310	0,2305	2	0,2325	0,2322	1	0,2355	0,2322	1
312	0,2373	0,2366	4	0,2385	0,2375	4	0,2403	0,2394	4
303	0,2398	0,2393	1	0,2413	0,2404	1	0,2432	0,2425	2
224	0,2521	0,2517	2	0,2536	0,2531	2	0,2562	0,2556	2
107				0,2637	0,2634	2	0,2677	0,2672	1
321	0,2879	0,2871	2	0,2889	0,2881	2	0,2909	0,2902	2
323							0,3310	0,3303	1
400	0,3480	0,3474	2	0,3497	0,3485	1	0,3515	0,3510	1
217							0,3551	0,3550	1
411	0,3747	0,3739	1	0,3755	0,3752	1	0,3787	0,3780	1
316	0,3928	0,3926	2	0,3954	0,3953	1	0,4009	0,3996	2
208	0,3991	0,3989	2	0,4025	0,4027	1	0,4082	0,4081	2
325	0,4041	0,4041	1	0,4068	0,4064	1	0,4106	0,4104	1
413							0,4186	0,4180	1
404	0,9259	0,4254	1	0,4275	0,4275	1	0,4316	0,4311	1
420	0,4346	0,4342	2	0,4361	0,4356	1	0,4394	0,4388	1
415				0,4939	0,4935	1	0,4981	0,4981	2
228	0,4853	0,4857	1	0,4899	0,4898	1	0,4962	0,4958	1
219	0,5023	0,5035	1	0,5084	0,5083	1	0,5146	0,5151	1
424	0,5124	0,5122	2	0,5146	0,5145	2	0,5187	0,5189	2
327	0,5209	0,5211	1	0,5253	0,5248	1	0,5302	0,5305	1
1110	0,5304	0,5310	1	0,5363	0,5365	1	0,5441	0,5444	1
431									
501	0,5479	0,5476	2	0,5496	0,5495	2	0,5538	0,5535	2
336	0,5663	0,5663	1	0,5692	0,5695	1	0,5749	0,5751	1
512	0,5839	0,5840	2	0,5860	0,5860	2	0,5903	0,5905	2
433									
503	0,5866	0,5866	2	0,5887	0,5889	2	0,5935	0,5936	2

Tabelle 16: Fortsetzung

LiF·DyF ₃			LiF·HoF ₃			LiF·ErF ₃			
nkl	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I
101	0,0274	0,0272	5	0,0278	0,0273	5	0,0279	0,0275	5
112	0,0649	0,0644	5	0,0655	0,0650	5	0,0659	0,0654	5
103	0,0683	0,0677	2	0,0690	0,0685	2	0,0695	0,0690	2
004	0,0815	0,0811	1	0,0828	0,0823	1	0,0836	0,0830	1
200	0,0894	0,0883	1	0,0894	0,0888	1	0,0898	0,0892	1
211	0,1159	0,1155	4	0,1168	0,1161	4	0,1172	0,1167	4
114				0,1273	0,1267	1	0,1279	0,1276	1
105	0,1492	0,1488	2	0,1512	0,1506	2	0,1525	0,1518	2
213	0,1562	0,1560	3	0,1577	0,1571	3	0,1588	0,1580	3
204	0,1696	0,1694	3	0,1715	0,1709	3	0,1728	0,1720	3
220	0,1767	0,1763	2	0,1782	0,1774	2	0,1776	0,1782	2
301	0,2040	0,2034	1	0,2056	0,2047	1	0,2064	0,2056	1
116	0,2265	0,2262	2	0,2295	0,2293	2	0,2315	0,2310	2
215	0,2371	0,2367	1	0,2397	0,2393	1	0,2416	0,2409	1
312	0,2413	0,2406	4	0,2432	0,2423	4	0,2439	0,2434	4
303	0,2444	0,2439	2	0,2465	0,2458	2	0,2478	0,2471	2
224	0,2577	0,2573	2	0,2601	0,2596	2	0,2616	0,2610	2
107	0,2714	0,2700	1	0,2741	0,2739	2	0,2764	0,2761	2
321	0,2922	0,2916	2	0,2940	0,2934	2	0,2950	0,2947	2
305				0,3283	0,3280	1	0,3303	0,3299	1
323				0,3352	0,3344	1	0,3364	0,3361	1
400	0,3523	0,3526	1	0,3553	0,3547	1	0,3563	0,3563	1
217	0,3583	0,3581	1	0,3628	0,3626	1	0,3654	0,3652	1
411	0,3799	0,3797	1	0,3824	0,3820	1	0,3839	0,3838	1
316	0,4029	0,4026	2	0,4068	0,4066	2	0,4092	0,4092	2
325	0,4128	0,4130	3	0,4171	0,4166	3	0,4192	0,4190	2
208					0,4175	3	0,4211	0,4206	3
413	0,4204	0,4202	1	0,4230	0,4231	1	0,4254	0,4252	1
404	0,4333	0,4336	1	0,4373	0,4369	1	0,4391	0,4392	1
420				0,4440	0,4434	1	0,4453	0,4454	2
307				0,4512	0,4512	1	0,4540	0,4542	1
415				0,5049	0,5053	2	0,5082	0,5081	1
228	0,5004	0,5002	2						
424	0,5210	0,5218	2	0,5258	0,5256	3	0,5279	0,5283	2
219							0,5309	0,5309	2
327	0,5347	0,5345	1	0,5396	0,5399	1	0,5431	0,5433	1
1110	0,5499	0,5501	1	0,5571	0,5580	1	0,5620	0,5625	2
431									
501	0,5564	0,5561	2	0,5597	0,5594	2			
336	0,5789	0,5789	1	0,5839	0,5840	1	0,5872	0,5873	1
512	0,5932	0,5933	2	0,5970	0,5970	1	0,5996	0,5997	2
433									
503				0,6004	0,6003	2			

Tabelle 16: Fortsetzung

hkl	LiF·TmF ₃			LiF·YbF ₃			LiF·LuF ₃		
	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I
101	0,0280	0,0277	5	0,0283	0,0279	5	0,0282	0,0280	5
112	0,0662	0,0659	5	0,0668	0,0663	5	0,0672	0,0667	5
103	0,0702	0,0697	2	0,0707	0,0702	2	0,0698	0,0708	2
004	0,0846	0,0840	1	0,0855	0,0847	1	0,0862	0,0856	1
200	0,0902	0,0898	1	0,0907	0,0903	1	0,0911	0,0905	1
211	0,1179	0,1175	4	0,1185	0,1189	4	0,1190	0,1185	4
114	0,1281	0,1289	1	0,1305	0,1299	1	0,1314	0,1308	1
105	0,1542	0,1536	2	0,1552	0,1548	2	0,1567	0,1562	2
213	0,1599	0,1593	3	0,1609	0,1602	3	0,1616	0,1611	3
204	0,1741	0,1736	3	0,1756	0,1750	3	0,1765	0,1758	3
220	0,1798	0,1794	2	0,1808	0,1803	2	0,1813	0,1808	2
301	0,2075	0,2070	1	0,2086	0,2081	1	0,2092	0,2088	1
116	0,2340	0,2337	2	0,2362	0,2356	2	0,2380	0,2378	2
215	0,2437	0,2432	1	0,2456	0,2452	1	0,2477	0,2468	4
312	0,2456	0,2452	4	0,2468	0,2466	4		0,2474	
303	0,2495	0,2490	2	0,2509	0,2505	1	0,2521	0,2521	1
224	0,2637	0,2633	2	0,2654	0,2651	2	0,2666	0,2662	2
107	0,2799	0,2794	1	0,2822	0,2819	1	0,2847	0,2843	1
321	0,2971	0,2971	2	0,2986	0,2983	2	0,2994	0,2992	2
305	0,3331	0,3331	1	0,3354	0,3350	1	0,3371	0,3369	1
323	0,3390	0,3387	1	0,3408	0,3406	1	0,3422	0,3419	1
400	0,3590	0,3587	1	0,3606	0,3606	1	0,3618	0,3616	1
217	0,3694	0,3691	1	0,3723	0,3719	1	0,3748	0,3747	1
411	0,3865	0,3864	1	0,3883	0,3883	1	0,3896	0,3896	1
316	0,4130	0,4130	2	0,4159	0,4160	2	0,4183	0,4183	2
325	0,4226	0,4226	2	0,4254	0,4251	2	0,4275	0,4273	2
208		0,4254	3	0,4291	0,4287	2	0,4323	0,4322	2
413	0,4278	0,4282	1						
404	0,4427	0,4426	1	0,4453	0,4452	1	0,4470	0,4470	1
420	0,4481	0,4481	2	0,4505	0,4506	2	0,4520	0,4520	1
307	0,4587	0,4588	1	0,4622	0,4620	1	0,4651	0,4651	1
415	0,5120	0,5122	1	0,5153	0,5153	2	0,5175	0,5177	1
228	0,5149	0,5150	2	0,5187	0,5188	1	0,5225	0,5226	1
424	0,5323	0,5323	2	0,5354	0,5356	2	0,5372	0,5374	2
219	0,5370	0,5370	1				0,5455	0,5455	1
327	0,5483	0,5484	2						
431									
501	0,5658	0,5658	2						

Tabelle 16: Fortsetzung

hkl	LiF·YF ₃			LiF·BiF ₃		
	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I
101	0,0272	0,0274	5	0,0263	0,0261	5
112	0,0648	0,0651	5	0,0618	0,0615	5
103	0,0687	0,0686	2	0,0638	0,0635	2
004	0,0824	0,0824	1	0,0752	0,0749	1
200	0,0886	0,0889	1	0,0857	0,0856	1
211	0,1161	0,1163	4	0,1120	0,1119	4
114	0,1270	0,1268	2	0,1177	0,1179	1
105	0,1510	0,1510	2	0,1388	0,1386	2
213	0,1574	0,1573	3	0,1494	0,1495	3
204	0,1712	0,1712	3	0,1611	0,1608	3
220	0,1775	0,1775	2	0,1716	0,1716	1
301	0,2051	0,2049	1	0,1977	0,1977	1
116	0,2297	0,2297	2	0,2119	0,2116	2
215	0,2398	0,2398	1	0,2244	0,2244	1
312	0,2436	0,2426	3	0,2332	0,2332	4
303	0,2461	0,2461	1	0,2348	0,2352	1
224	0,2599	0,2599	2	0,2466	0,2465	2
107	0,2744	0,2746	2	0,2513	0,2510	2
321	0,2936	0,2936	2	0,2834	0,2835	2
305	0,3288	0,3285	1	0,3104	0,3102	1
323	0,3348	0,3348	1	0,3211	0,3209	1
400	0,3551	0,3550	1	0,3365	0,3367	1
217	0,3635	0,3632	1	0,3434	0,3432	1
411	0,3823	0,3824	1	0,3693	0,3693	1
316	0,4074	0,4073	2	0,3828	0,3831	2
325	0,4178	0,4170	3	0,3957	0,3960	2
208		0,4183		0,3856	0,3856	1
332				0,4047	0,4048	1
404	0,4375	0,4373	1	0,4178	0,4181	1
420	0,4437	0,4438	1	0,4286	0,4289	1
415		0,5060		0,4813	0,4816	1
228	0,5063	0,5071	2	0,4718	0,4715	1
219				0,4871	0,4868	1
424	0,5263	0,5265	2	0,5038	0,5038	2
327	0,5409	0,5408	1	0,5082	0,5083	1
1110	0,5597	0,5594	2	0,5114	0,5114	2

Tabelle 17: Hexagonale Indizierung der Verbindungen des Typs NaF·MF₃

hkl	B-NaF·LaF ₃			B-NaF·CeF ₃			B-NaF·PrF ₃		
	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I
100	0,0211	0,0208	2	0,0213	0,0209	2	0,0215	0,0213	2
101	0,0618	0,0614	4		0,0623	5	0,0642	0,0636	4
110	0,0629	0,0623	4	0,0628	0,0627			0,0637	
200	0,0835	0,0831	1	0,0841	0,0835	1	0,0853	0,0849	1
111	0,1034	0,1028	1	0,1044	0,1040	1	0,1065	0,1063	1
201	0,1241	0,1235	5	0,1254	0,1248	4	0,1277	0,1272	4
210	0,1456	0,1452	2	0,1465	0,1460	1	0,1486	0,1483	1
002	0,1628	0,1620	1	0,1659	0,1654	1	0,1700	0,1692	1
102	0,1832	0,1827	1		0,1863			0,1904	
211	0,1862	0,1857	4	0,1879	0,1874	5	0,1910	0,1906	5
300	0,1872	0,1867	4		0,1877			0,1906	
112	0,2247	0,2242	2	0,2285	0,2280	1	0,2334	0,2328	2
202	0,2456	0,2450	1		0,2488	1	0,2546	0,2539	2
220	0,2492	0,2489	2	0,2497	0,2503			0,2542	
310	0,2700	0,2696	1	0,2713	0,2712	1	0,2758	0,2753	1
212	0,3080	0,3072	1		0,3114	2	0,3177	0,3175	3
311	0,3105	0,3101	2	0,3122	0,3125			0,3176	
302	0,3488	0,3487	2	0,3533	0,3531	2	0,3602	0,3598	2
401	0,3727	0,3723	1				0,3813	0,3812	1
103	0,3856	0,3853	1	0,3926	0,3930	1	0,4026	0,4019	1
320	0,3940	0,3941	1					0,4024	
222	0,4112	0,4109	1	0,4154	0,4157	1	0,4236	0,4234	1
312	0,4316	0,4316	1		0,4367			0,4445	
321	0,4347	0,4346	3	0,4380	0,4377	3	0,4448	0,4447	4
410					0,4381			0,4448	
203	0,4477	0,4475	1	0,4557	0,4556	1	0,4657	0,4654	1
402	0,4937	0,4938	1						
213	0,5098	0,5097	2				0,5281	0,5280	2
322	0,5558	0,5560	1		0,5617	1			
501	0,5591	0,5590	2	0,5628	0,5629				
412	0,5973	0,5975	2	0,6033	0,6034	2			
421	0,6211	0,6212	2	0,6256	0,6255	2			
313	0,6342	0,6342	1	0,6433	0,6433	1			
511	0,6833	0,6833	2	0,6880	0,6880	2			

Tabelle 17: Fortsetzung

hkl	$\beta\text{-NaF}\cdot\text{NdF}_3$			$\beta\text{-NaF}\cdot\text{SmF}_3$			$\beta\text{-NaF}\cdot\text{EuF}_3$		
	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
100	0,0216	0,0212	2	0,0219	0,0215	2	0,0220	0,0218	2
110	0,0646	0,0638	5	0,0651	0,0656	4	0,0655	0,0651	4
101	0,0646	0,0643	5	0,0663	0,0660	4	0,0670	0,0667	4
200	0,0856	0,0853	1	0,0868	0,0862	1	0,0872	0,0869	1
111	0,1074	0,1070	1	0,1096	0,1091	2	0,1106	0,1102	1
201	0,1286	0,1283	4	0,1310	0,1304	5	0,1322	0,1316	5
210	0,1493	0,1489	1	0,1512	0,1506	1	0,1522	0,1520	1
002	0,1727	0,1721	1	0,1779	0,1773	1	0,1804	0,1798	1
300		0,1914		0,1941	0,1936	2	0,1954	0,1950	2
211	0,1919	0,1919	5	0,1956	0,1949	4	0,1970	0,1969	5
102		0,1934		0,1994	0,1988	1	0,2018	0,2015	1
112	0,2363	0,2359	2	0,2423	0,2419	2	0,2454	0,2449	2
220	0,2555	0,2551	2	0,2585	0,2580	1	0,2605	0,2600	1
202	0,2555	0,2572	2	0,2639	0,2634	1	0,2669	0,2665	1
310	0,2767	0,2764	1	0,2803	0,2796	1	0,2816	0,2817	1
311	0,3197	0,3194	3	0,3240	0,3240	3	0,3269	0,3267	2
212	0,3197	0,3210	3	0,3282	0,3279	1	0,3320	0,3318	1
302	0,3635	0,3634	2	0,3714	0,3709	2	0,3752	0,3749	2
401	0,3832	0,3831	1	0,3888	0,3885	1			
320	0,4040	0,4039	1				0,4119	0,4117	1
103	0,4086	0,4085	1	0,4208	0,4205	1	0,4263	0,4263	1
222	0,4273	0,4273	1	0,4358	0,4354	2	0,4402	0,4399	1
410		0,4465			0,4517		0,4553	0,4551	1
321	0,4468	0,4470	3	0,4531	0,4530	3	0,4566	0,4567	3
312		0,4485		0,4564	0,4570	1			
203	0,4720	0,4723	1	0,4851	0,4851	1	0,4616	0,4616	1
402	0,5119	0,5123	1	0,5216	0,5215	1			
213	0,5359	0,5361	2	0,5496	0,5495	2	0,5566	0,5566	2
501	0,5745	0,5746	1	0,5818	0,5820	1			
412	0,6184	0,6185	2	0,6289	0,6290	2	0,6348	0,6349	2
421	0,6381	0,6382	2	0,6464	0,6466	2	0,6515	0,6517	2
313	0,6632	0,6634	1	0,6785	0,6786	1	0,6863	0,6864	1
511							0,7168	0,7167	2

Tabelle 17: Fortsetzung

hkl	$\beta\text{-NaF}\cdot\text{GdF}_3$			$\beta\text{-NaF}\cdot\text{TbF}_3$			$\beta\text{-NaF}\cdot\text{DyF}_3$		
	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
100	0,0222	0,0218	2	0,0223	0,0219	2	0,0225	0,0221	2
110	0,0653	0,0653	4	0,0663	0,0658	4	0,0668	0,0662	4
101	0,0678	0,0674	4	0,0687	0,0682	4	0,0695	0,0690	4
200	0,0877	0,0873	1	0,0881	0,0878	1	0,0888	0,0884	1
111	0,1114	0,1110	1	0,1128	0,1120	1	0,1137	0,1132	1
201	0,1333	0,1328	5	0,1343	0,1338	5	0,1356	0,1350	5
210	0,1529	0,1525	2	0,1539	0,1533	1	0,1550	0,1543	1
002	0,1826	0,1820	1	0,1851	0,1846	1	0,1883	0,1874	1
300	0,1964	0,1961	2	0,1975	0,1971	2	0,1990	0,1984	2
211	0,1985	0,1980	5	0,1999	0,1995	4	0,2020	0,2011	5
102	0,2044	0,2038	1	0,2073	0,2065	1	0,2101	0,2094	1
112	0,2478	0,2473	2	0,2510	0,2503	2	0,2540	0,2535	2
220	0,2618	0,2615	1	0,2631	0,2628	2	0,2651	0,2645	2
202	0,2697	0,2691	1	0,2726	0,2722	1	0,2762	0,2755	1
310	0,2833	0,2833	1	0,2852	0,2847	1	0,2871	0,2865	1
311	0,3290	0,3288	2	0,3310	0,3309	2	0,3339	0,3334	2
212	0,3344	0,3345	1	0,3382	0,3380	1	0,3421	0,3416	1
302	0,3784	0,3781	2	0,3820	0,3818	2	0,3862	0,3857	2
401				0,3970	0,3966	1			
103	0,4316	0,4312	1	0,4372	0,4373	1	0,4436	0,4436	1
222	0,4437	0,4434	1	0,4477	0,4474	2	0,4522	0,4518	1
410	0,4576	0,4576	1	0,4599	0,4599	1	0,4631	0,4628	1
321	0,4595	0,4595	3	0,4622	0,4623	3	0,4658	0,4656	3
312	0,4651	0,4653	1	0,4696	0,4693	1	0,4743	0,4739	1
203	0,4970	0,4966	1				0,5099	0,5098	1
402							0,5399	0,5400	1
213	0,5618	0,5619	2	0,5688	0,5687	2	0,5758	0,5758	2
501	0,5900	0,5902	1				0,5979	0,5978	1
322	0,5962	0,5960	1						
412	0,6394	0,6395	2	0,6444	0,6445	2	0,6503	0,6502	2
421	0,6554	0,6556	2	0,6591	0,6593	1	0,6639	0,6640	2
313	0,6926	0,6927	1				0,7079	0,7081	1
511							0,7301	0,7301	2

Tabelle 17: Fortsetzung

hkl	$\beta\text{-NaF}\cdot\text{HoF}_3$			$\beta\text{-NaF}\cdot\text{ErF}_3$			$\beta\text{-NaF}\cdot\text{TmF}_3$		
	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
100	0,0225	0,0217	2	0,0226	0,0223	2	0,0226	0,0223	2
110	0,0671	0,0666	4	0,0674	0,0669	3	0,0675	0,0670	4
101	0,0703	0,0697	4	0,0708	0,0703	4	0,0715	0,0710	4
200	0,0893	0,0888	1	0,0897	0,0892	1	0,0897	0,0893	1
111	0,1146	0,1139	1	0,1153	0,1149	2	0,1162	0,1157	1
201	0,1367	0,1361	5	0,1375	0,1370	5	0,1384	0,1378	5
210	0,1559	0,1551	1	0,1563	0,1558	1	0,1566	0,1560	1
002	0,1904	0,1896	1	0,1923	0,1918	2	0,1950	0,1945	1
300	0,2001	0,1944	2	0,2008	0,2003	3	0,2011	0,2005	2
211	0,2030	0,2025	4	0,2043	0,2038	4	0,2051	0,2046	4
102	0,2126	0,2118	1	0,2145	0,2140	1	0,2171	0,2166	1
112	0,2569	0,2561	1	0,2592	0,2585	2	0,2619	0,2614	2
220	0,2665	0,2659	1	0,2675	0,2671	1	0,2680	0,2674	1
202	0,2790	0,2783	1	0,2811	0,2808	1	0,2841	0,2841	1
310	0,2889	0,2881	1	0,2096	0,2094	1	0,2902	0,2896	1
311	0,3360	0,3355	2	0,3375	0,3373	2	0,3386	0,3383	2
212	0,3454	0,3448	1	0,3481	0,3476	1	0,3508	0,3505	1
302	0,3896	0,3891	2	0,3923	0,3921	2	0,3952	0,3950	2
401							0,4056	0,4051	1
103	0,4494	0,4489	1	0,4534	0,4537	1	0,4609	0,4600	1
222	0,4549	0,4556	1	0,4591	0,4589	1		0,4619	1
410	0,4656	0,4654	1	0,4681	0,4675	1	0,4679	0,4679	1
321	0,4687	0,4685	3	0,4710	0,4709	2	0,4721	0,4720	2
312	0,4781	0,4777	1	0,4813	0,4811	1	0,4844	0,4842	1
203	0,5158	0,5153	1	0,5207	0,5205	1	0,5269	0,5268	1
402	0,5444	0,5442	1	0,5479	0,5479	1	0,5509	0,5510	1
213	0,5820	0,5818	2	0,5871	0,5873	2	0,5936	0,5936	2
501	0,6018	0,6014	1						
412	0,6551	0,6550	2	0,6592	0,6592	2	0,6623	0,6624	2
421	0,6679	0,6679	2	0,6710	0,6712	2	0,6724	0,6725	2
313	0,7148	0,7148	1	0,7209	0,7208	1	0,7272	0,7273	1
511	0,7342	0,7342	2						

Tabelle 17: Fortsetzung

$\beta\text{-NaF}\cdot\text{YbF}_3$				$\beta\text{-NaF}\cdot\text{LuF}_3$			$\beta\text{-NaF}\cdot\text{YF}_3$		
hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
100	0,0227	0,0224	2	0,0228	0,0225	3	0,0225	0,0222	2
110	0,0678	0,0672	4	0,0680	0,0676	4	0,0671	0,0668	4
101	0,0723	0,0717	4	0,0725	0,0722	4	0,0704	0,0701	4
200	0,0902	0,0897	1	0,0904	0,0901	1	0,0894	0,0890	1
111	0,1172	0,1164	1	0,1176	0,1172	1	0,1148	0,1145	2
201	0,1395	0,1387	5	0,1401	0,1396	5	0,1370	0,1366	5
210	0,1572	0,1546	1	0,1580	0,1576	1	0,1561	0,1555	1
002	0,1976	0,1968	1	0,1989	0,1984	1	0,1921	0,1911	2
300	0,2020	0,2013	2	0,2030	0,2026	2	0,2004	0,2000	2
211	0,2065	0,2058	4	0,2077	0,2072	4	0,2037	0,2033	4
102	0,2198	0,2192	1	0,2212	0,2209	1	0,2136	0,2133	1
112	0,2646	0,2639	2	0,2662	0,2659	2	0,2580	0,2577	1
220	0,2690	0,2684	1	0,2699	0,2701	1	0,2669	0,2666	1
202	0,2870	0,2863	1	0,2886	0,2884	1	0,2803	0,2799	1
310	0,2913	0,2808	1	0,2931	0,2926	1	0,2893	0,2888	1
311	0,3404	0,3400	3	0,2426	0,2422	3	0,3369	0,3365	2
212	0,3538	0,3534	1	0,3563	0,3560	1	0,3468	0,3465	1
302	0,3985	0,3981	2	0,4013	0,4010	3	0,3912	0,3909	2
401	0,4072	0,4072	1	0,4099	0,4498	1			
320	0,4253	0,4250	1	0,4280	0,4277	1			
103	0,4653	0,4652	2		0,4689		0,4521	0,4521	1
222		0,4652		0,4689	0,4685	2	0,4575	0,4576	1
410	0,4700	0,4698	2	0,4723	0,4727	2	0,4665	0,4665	1
321	0,4743	0,4742	3	0,4774	0,4773	3	0,4698	0,4699	2
312	0,4877	0,4878	1	0,4912	0,4910	1	0,4800	0,4799	1
203	0,5323	0,5323	1	0,5364	0,5364	1	0,5185	0,5186	1
402	0,5547	0,5547	1	0,5589	0,5586	1	0,5549	0,5547	1
213	0,5992	0,5994	2	0,6040	0,6040	2	0,5851	0,5853	2
501	0,6082	0,6085	1						
322	0,6217	0,6218	1	0,6262	0,6262	1			
412	0,6664	0,6666	3	0,6710	0,6711	3	0,6573	0,6575	2
421	0,6754	0,6754	2	0,6798	0,6799	2	0,6694	0,6695	2
313	0,7333	0,7333	2	0,7387	0,7390	2			
511				0,7474	0,7474	3			
502				0,7611	0,7612	1			
332				0,8062	0,8062	3			

Tabelle 17: Fortsetzung

$\beta\text{-NaF}\cdot\text{PuF}_3$				$\beta\text{-NaF}\cdot\text{AmF}_3$		
hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
100	0,0216	0,0213	2	0,0215	0,0212	2
101	0,0640	0,0634	4	0,0641	0,0637	4
110		0,0635			0,0636	
200	0,0844	0,0845	1	0,0849	0,0848	1
111	0,1063	0,1056	1	0,1064	0,1062	1
201	0,1274	0,1268	4	0,1280	0,1274	4
210	0,1487	0,1479	1	0,1486	0,1485	1
002	0,1693	0,1685	1	0,1712	0,1705	1
102	0,1909	0,1896	5	0,1911	0,1917	5
211		0,1900			0,1910	
300		0,1902			0,1908	
112	0,2328	0,2319	2	0,2343	0,2341	1
301		0,2323			0,2334	
202	0,2539	0,2530	2	0,2550	0,2553	2
220		0,2536			0,2444	
310	0,2751	0,2747	1	0,2755	0,2756	1
212	0,3172	0,3164	3	0,3185	0,3189	2
311		0,3168			0,3182	
302	0,3592	0,3587	2	0,3603	0,3613	2
401	0,3805	0,3802	1	0,3824	0,3818	1
103	0,4016	0,4002	1	0,4043	0,4050	1
320		0,4015				
222	0,4223	0,4221	2	0,4251	0,4249	1
312	0,4437	0,4432	4	0,4455	0,4461	3
321		0,4436			0,4454	
410		0,4437			0,4452	
203	0,4633	0,4636	1	0,4689	0,4684	1
402	0,5068	0,5066	1			
213	0,5272	0,5270	2	0,5325	0,5320	2
501	0,5702	0,5704	2	0,5725	0,5726	2
322					0,5733	
412	0,6121	0,6222	2	0,6160	0,6157	2
421	0,6336	0,6338	2	0,6360	0,6362	2
313				0,6591	0,6593	1
511				0,6996	0,6997	2

Tabelle 18: $\sin^2\theta_{\text{gef.}}$ der Verbindungen des Typs $\text{KF}\cdot\text{MF}_3$

$\text{KF}\cdot\text{LaF}_3$		$\text{KF}\cdot\text{CeF}_3$		$\text{KF}\cdot\text{PrF}_3$		$\text{KF}\cdot\text{NdF}_3$		$\text{KF}\cdot\text{SmF}_3$	
I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$
2	0,0100	2	0,0102	2	0,0104	2	0,0103	2	0,0104
2	0,0250	2	0,0255	2	0,0257	2	0,0255	2	0,0261
3	0,0544	3	0,0552	3	0,0557	3	0,0553	3	0,0563
4	0,0583	4	0,0597	4	0,0606	4	0,0606	4	0,0625
1	0,0601	1	0,0609	1	0,0621	1	0,0620	3	0,0668
2	0,0688	2	0,0642	3	0,0651	2	0,0652	3	0,1066
1	0,0946	1	0,0706	1	0,0718	1	0,0719	5	0,1294
2	0,1019	1	0,0961	1	0,0876	1	0,0895	2	0,1691
5	0,1222	2	0,1032	3	0,1047	3	0,1048	1	0,1754
1	0,1558	5	0,1244	5	0,1263	5	0,1266	1	0,1815
3	0,1612	2	0,1645	1	0,1590	1	0,1588	4	0,1821
1	0,1733	1	0,1661	2	0,1656	3	0,1659	2	0,1872
4	0,1739	1	0,1763	2	0,1688	2	0,1701	1	0,2006
2	0,1769	4	0,1771	2	0,1778	1	0,1780	1	0,2226
1	0,1858	1	0,1799	4	0,1789	4	0,1791	2	0,2306
3	0,2147	1	0,1909	2	0,1827	1	0,1834	1	0,2376
1	0,2203	1	0,2179	1	0,1939	1	0,1954	2	0,2616
1	0,2511	2	0,2202	1	0,2196	1	0,2197	2	0,3064
1	0,2926	1	0,2256	2	0,2234	2	0,2249	2	0,3136
1	0,2991	1	0,2559	1	0,2296	1	0,2309	1	0,3336
1	0,3159	1	0,2614	2	0,2576	2	0,2581	3	0,3550
2	0,3332	2	0,2983	2	0,3006	1	0,2628	1	0,3743
2	0,3924	2	0,3055	2	0,3082	1	0,3017	1	0,3858
		2	0,3225	1	0,3180	2	0,3099	1	0,3962
		2	0,3399	2	0,3260	1	0,3274	2	0,4070
		1	0,3681						
		1	0,3765	2	0,3446	3	0,3471		
		1	0,3822	2	0,3705	1	0,3707		
		1	0,3889	1	0,3789	1	0,3803		
		2	0,3989	1	0,3864	1	0,3887		
				1	0,3951	1	0,3991		
				2	0,4017	2	0,4027		

Tabelle 18: Fortsetzung

KF·EuF ₃		KF·GdF ₃		KF·TbF ₃		KF·DyF ₃		KF·HoF ₃	
I	sin ² θ _{gef.}	I	sin ² θ _{gef.}	I	sin ² θ _{gef.}	I	sin ² θ _{gef.}	I	sin ² θ _{gef.}
2	0,0103	2	0,0103	1	0,0121	1	0,0120	2	0,0121
2	0,0261	2	0,0261	3	0,0179	3	0,0178	3	0,0180
3	0,0561	3	0,0561	2	0,0349	2	0,0353	2	0,0354
5	0,0629	5	0,0629	2	0,0414	2	0,0417	2	0,0419
2	0,0671	2	0,0672	3	0,0522	3	0,0522	3	0,0523
3	0,1068	1	0,0723	5	0,0533	5	0,0537	5	0,0540
5	0,1297	1	0,1005	1	0,0587	1	0,0591	1	0,0593
3	0,1695	3	0,1070	4	0,0704	1	0,0639	1	0,0643
2	0,1769	5	0,1301	2	0,1286	3	0,0709	3	0,0714
1	0,1817	3	0,1702	2	0,1291	2	0,1301	1	0,0839
3	0,1824	2	0,1780	4	0,1393	2	0,1354	1	0,0896
2	0,1881	3	0,1825	4	0,1414	4	0,1400	1	0,1046
1	0,2002	2	0,1888	2	0,1760	4	0,1428	1	0,1072
1	0,2227	1	0,2009	2	0,1907	2	0,1914	1	0,1135
2	0,2321	1	0,2228	4	0,1923	4	0,1945	1	0,1285
1	0,2394	2	0,2332	3	0,1938	2	0,1957	2	0,1309
2	0,2618	1	0,2406	2	0,2113	1	0,2069	2	0,1360
2	0,3073	2	0,2619	2	0,2288	2	0,2130	4	0,1407
1	0,3171	2	0,3079	2	0,2463	1	0,2274	4	0,1437
1	0,3353	1	0,3186	1	0,2527	2	0,2317	2	0,1563
3	0,3564	1	0,3300	1	0,2702	2	0,2482	2	0,1613
1	0,3738	1	0,3370	2	0,2800	1	0,2552	1	0,1763
1	0,3864	3	0,3587	1	0,2904	1	0,2722	2	0,1786
1	0,3975	1	0,3740	2	0,3287	2	0,2820	3	0,1927
2	0,4083	1	0,3880	2	0,3319	1	0,2902	4	0,1956
		1	0,4001	2	0,3481	1	0,2974	2	0,1967
		2	0,4086	2	0,3512	1	0,3178	1	0,2081
						2	0,3288	2	0,2143
						2	0,3341	1	0,2282
						2	0,3378	2	0,2328
						2	0,3490	2	0,2502
						2	0,3547	1	0,2566
								1	0,2739
								2	0,2836
								2	0,2919
								1	0,3000
								2	0,3310
								2	0,3354
								2	0,3400
								2	0,3511
								2	0,3572

Tabelle 18: Fortsetzung

$KF \cdot ErF_3$		$KF \cdot TmF_3$		$KF \cdot YbF_3$		$KF \cdot LuF_3$		$KF \cdot YF_3$	
I	$\sin^2 \theta_{gef.}$	I	$\sin^2 \theta_{gef.}$	I	$\sin^2 \theta_{gef.}$	I	$\sin^2 \theta_{gef.}$	I	$\sin^2 \theta_{gef.}$
2	0,0122	2	0,0124	2	0,0125	2	0,0126	2	0,0123
3	0,0181	3	0,0183	3	0,0185	3	0,0185	3	0,0181
2	0,0355	2	0,0359	2	0,0361	2	0,0361	2	0,0356
2	0,0422	2	0,0424	2	0,0430	2	0,0432	2	0,0422
3	0,0524	3	0,0529	3	0,0534	3	0,0534	4	0,0526
5	0,0544	5	0,0548	5	0,0554	5	0,0556	5	0,0543
2	0,0596	1	0,0602	1	0,0608	1	0,0610	1	0,0598
1	0,0647	1	0,0651	1	0,0657	1	0,0657	1	0,0647
3	0,0718	4	0,0722	4	0,0730	3	0,0733	3	0,0718
1	0,0902	1	0,0850	1	0,0864	1	0,0866	1	0,0899
1	0,1052	1	0,0909	1	0,0922	1	0,0924	1	0,1051
1	0,1079	1	0,1058	1	0,1065	1	0,1071	1	0,1076
1	0,1145	1	0,1085	1	0,1097	1	0,1101	1	0,1291
1	0,1292	1	0,1151	1	0,1166	1	0,1170	2	0,1315
2	0,1320	1	0,1298	1	0,1312	1	0,1314	2	0,1364
2	0,1369	2	0,1329	2	0,1344	2	0,1349	4	0,1411
4	0,1414	2	0,1378	2	0,1391	2	0,1396	4	0,1443
4	0,1451	4	0,1422	4	0,1437	4	0,1441	1	0,1566
2	0,1575	4	0,1460	4	0,1476	4	0,1482	1	0,1617
2	0,1624	2	0,1582	2	0,1597	2	0,1604	1	0,1793
1	0,1775	2	0,1637	2	0,1657	2	0,1665	3	0,1932
2	0,1803	1	0,1786	1	0,1800	1	0,1802	4	0,1961
3	0,1938	2	0,1813	2	0,1819	2	0,1832	2	0,1978
4	0,1971	3	0,1950	3	0,1964	3	0,1971	2	0,2083
1	0,1988	4	0,1978	4	0,2004	4	0,2012	1	0,2154
2	0,2094	2	0,1999	1	0,2024	1	0,2035	1	0,2289
2	0,2162	2	0,2105	2	0,2125	2	0,2128	2	0,2338
1	0,2221	2	0,2176	2	0,2202	2	0,2208	2	0,2516
1	0,2300	1	0,2221	1	0,2246	1	0,2248	1	0,2575
2	0,2350	1	0,2306	1	0,2336	1	0,2342	1	0,2752
2	0,2522	2	0,2358	2	0,2391	2	0,2401	2	0,2850
1	0,2588	2	0,2536	2	0,2565	2	0,2576	1	0,2926
1	0,2764	1	0,2604	1	0,2636	1	0,2648	1	0,3006
2	0,2859	1	0,2777	1	0,2808	1	0,2824	2	0,3327
1	0,2938	2	0,2874	2	0,2904	2	0,2916	2	0,3373
1	0,3023	1	0,2953	2	0,3374	1	0,2989	2	0,3420
2	0,3332	1	0,3031	2	0,3429	1	0,3076	2	0,3535
2	0,3383	2	0,3349	2	0,3488	2	0,3382	2	0,3595
2	0,3428	2	0,3396	2	0,3588	2	0,3443		
2	0,3536	2	0,3451	2	0,3665	2	0,3502		
2	0,3601	2	0,3555			2	0,3600		
		2	0,3625			2	0,3680		

Tabelle 18: Fortsetzung

KF·PuF ₃		KF·AmF ₃	
I	sin ² θ _{gef.}	I	sin ² θ _{gef.}
2	0,0100	2	0,0102
2	0,0250	2	0,0254
3	0,0544	4	0,0553
4	0,0590	5	0,0602
1	0,0605	1	0,0614
2	0,0635	2	0,0646
1	0,0703	2	0,1045
2	0,1088	5	0,1258
5	0,1238	1	0,1585
2	0,1571	2	0,1653
2	0,1626	1	0,1691
1	0,1654	1	0,1767
2	0,1749	2	0,1794
2	0,1767	2	0,1820
2	0,1795	2	0,1939
2	0,1899	1	0,2191
1	0,2171	2	0,2230
2	0,2195	1	0,2289
1	0,2253	1	0,2585
1	0,2351	2	0,3009
2	0,2550	2	0,3074
1	0,2609		
2	0,2969		
2	0,3041		
2	0,3219		
3	0,3396		
1	0,3431		
1	0,3681		
1	0,3751		
2	0,3819		
2	0,3886		
3	0,3986		
2	0,4153		
2	0,4199		

Tabelle 19: Kubische Indizierung des $\text{KF}\cdot 2\text{YbF}_3$ und des $\text{KF}\cdot 2\text{LuF}_3$

hkl	$\text{KF}\cdot 2\text{YbF}_3$			$\text{KF}\cdot 2\text{LuF}_3$		
	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
200	0,0186	0,0183	2	0,0188	0,0184	2
220	0,0368	0,0365	2	0,0373	0,0368	2
222	0,0551	0,0548	5	0,0557	0,0552	5
400	0,0735	0,0731	3	0,0740	0,0736	3
420	0,0916	0,0913	1	0,0924	0,0920	1
422	0,1097	0,1096	1	0,1109	0,1104	1
333	0,1236	0,1233	1	0,1247	0,1242	1
440	0,1465	0,1461	4	0,1475	0,1472	5
531	0,1600	0,1598	1	0,1613	0,1609	1
442						
600	0,1647	0,1644	1	0,1660	0,1655	2
620	0,1830	0,1827	1	0,1843	0,1839	1
622	0,2010	0,2009	5	0,2025	0,2023	5
444	0,2193	0,2192	3	0,2211	0,2207	3
551						
711	0,2331	0,2329	1	0,2348	0,2345	1
640	0,2377	0,2374	1	0,2395	0,2391	1
642	0,2551	0,2557	2	0,2577	0,2575	2
800	0,2922	0,2922	1	0,2946	0,2943	1
733	0,3058	0,3059	2	0,3081	0,3081	2
644						
820	0,3108	0,3105	1	0,3130	0,3127	1
660						
822	0,3288	0,3288	1	0,3312	0,3311	1
662	0,3471	0,3470	4	0,3498	0,3495	4
840	0,3655	0,3653	3	0,3680	0,3679	3
753						
911	0,3791	0,3790	1	0,3816	0,3817	1
842	0,3838	0,3836	1	0,3866	0,3863	1
664	0,4017	0,4018	1	0,4047	0,4047	1
844	0,4384	0,4384	4	0,4417	0,4415	4
862						
1020	0,4749	0,4749	3	0,4783	0,4782	3
666						
1022	0,4933	0,4932	2	0,4968	0,4966	2
955						
971	0,5983	0,5982	1	0,6023	0,6024	1
1131						
1062	0,6392	0,6393	4	0,6438	0,6438	3
844						
1200	0,6575	0,6575	2	0,6624	0,6622	2
1064						
1222	0,6940	0,6941	2	0,6991	0,6990	1

Tabelle 20: Tetragonale Indizierung des $7\text{LiF}\cdot 6\text{NpF}_4$ und des $7\text{LiF}\cdot 6\text{PuF}_4$

$7\text{LiF}\cdot 6\text{NpF}_4$			$7\text{LiF}\cdot 6\text{PuF}_4$			
hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
101	0,0171	0,0169	1	0,0172	0,0169	1
220	0,0222	0,0218	2	0,0224	0,0221	2
211	0,0282	0,0278	3	0,0283	0,0280	3
301	0,0391	0,0387	2	0,0394	0,0390	2
321	0,0501	0,0496	2	0,0504	0,0501	2
420	0,0550	0,0546	2	0,0556	0,0552	2
411	0,0610	0,0606	2	0,0615	0,0611	3
202	0,0679	0,0675	3	0,0682	0,0678	2
222	0,0788	0,0784	1	0,0792	0,0788	1
501	0,0828	0,0824	1	0,0836	0,0832	1
521	0,0937	0,0933	1	0,0945	0,0943	1
620	0,1097	0,1092	1	0,1105	0,1105	1
611	0,1155	0,1152	1	0,1165	0,1164	1
631	0,1374	0,1370	2	0,1386	0,1385	1
213	0,1409	0,1409	1	0,1416	0,1414	1
640	0,1421	0,1420	3	0,1436	0,1436	2
442	0,1443	0,1439	5	0,1452	0,1451	5
303	0,1521	0,1518	1	0,1527	0,1525	1
602	0,1548	0,1548	1	0,1563	0,1562	1
721	0,1591	0,1588	2	0,1606	0,1606	1
323	0,1629	0,1628	1	0,1638	0,1635	3
622	0,1658	0,1658	2	0,1672	0,1672	2
413	0,1735	0,1737	3	0,1750	0,1746	2
800	0,1746	0,1747	3	0,1766	0,1768	2
651	0,1808	0,1807	1	0,1826	0,1827	1
811	0,1916	0,1916	2	0,1936	0,1937	1
523	0,2064	0,2064	1	0,2077	0,2077	1
831	0,2136	0,2134	1	0,2158	0,2158	1
822	0,2420	0,2422	2	0,2444	0,2445	2
921	0,2459	0,2462	1	0,2489	0,2489	1
622	0,2531	0,2531	1			
851	0,2872	0,2871	1			

Tabelle 21: Hexagonale Indizierung des $2\text{NaF}\cdot\text{NpF}_4$ und des $2\text{NaF}\cdot\text{PuF}_4$

hkl	$2\text{NaF}\cdot\text{NpF}_4$			$2\text{NaF}\cdot\text{PuF}_4$		
	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
001	0,0118	0,0116	2	0,0120	0,0117	2
100	0,0218	0,0214	2	0,0218	0,0216	2
101	0,0334	0,0330	4	0,0334	0,0330	4
110	0,0650	0,0643	3	0,0653	0,0647	3
102	0,0681	0,0675	4	0,0701	0,0683	4
111	0,0763	0,0759	2	0,0769	0,0763	2
200	0,0863	0,0858	1	0,0867	0,0862	1
201	0,0976	0,0973	2	0,0976	0,0979	3
003	0,1044	0,1040	1	0,1055	0,1050	1
112	0,1107	0,1105	1	0,1119	0,1113	1
103	0,1260	0,1254	2	0,1270	0,1266	2
202	0,1323	0,1320	5	0,1332	0,1329	5
210	0,1503	0,1501	1	0,1512	0,1509	1
211	0,1620	0,1616	3	0,1631	0,1625	3
113	0,1686	0,1683	2	0,1699	0,1697	2
004	0,1851	0,1848	1	0,1868	0,1867	1
203	0,1899	0,1897	1	0,1914	0,1913	1
300	0,1931	0,1930	2	0,1941	0,1940	2
212	0,1965	0,1963	4	0,1977	0,1975	3
301	0,2044	0,2045	1	0,2056	0,2056	1
104	0,2061	0,2062	1	0,2083	0,2083	1
114	0,2492	0,2491	2	0,2514	0,2514	2
213	0,2543	0,2540	1	0,2559	0,2559	1
220	0,2574	0,2573	1	0,2588	0,2586	1
221	0,2689	0,2688	1	0,2703	0,2703	1
204	0,2706	0,2706	1	0,2724	0,2729	1
310	0,2786	0,2787	1	0,2801	0,2802	1
005	0,2898	0,2888	2	0,2917	0,2918	2
303	0,2970	0,2969	2	0,2988	0,2990	1
105	0,3102	0,3102	1	0,3132	0,3133	2
312	0,3249	0,3249	3	0,3268	0,3268	2

Tabelle 22: Hexagonale Indizierung der Verbindungen des Typs $7M^I F \cdot 6M^{IV} F_4$

$7NaF \cdot 6NpF_4$			$7NaF \cdot 6PuF_4$			$7KF \cdot 6NpF_4$			
hkl	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I
101	0,0102	0,0100	1	0,0102	0,0101	1	0,0094	0,0091	1
110							0,0101	0,0105	1
201	0,0214	0,0208	1	0,0213	0,0213	1	0,0200	0,0197	1
102	0,0290	0,0288	2	0,0291	0,0290	2	0,0263	0,0258	2
211	0,0326	0,0322	1	0,0327	0,0326	3	0,0307	0,0302	2
300	0,0339	0,0334	1	0,0339	0,0338	1	0,0321	0,0317	1
202	0,0401	0,0396	1	0,0401	0,0402	1	0,0368	0,0364	1
220	0,0450	0,0445	1	0,0452	0,0450	1	0,0426	0,0422	1
212	0,0514	0,0511	1	0,0515	0,0515	1	0,0473	0,0467	1
311	0,0549	0,0545	5	0,0552	0,0551	5	0,0517	0,0513	4
003	0,0566	0,0566	2	0,0567	0,0567	2	0,0507	0,0502	2
401	0,0661	0,0656	1	0,0664	0,0663	1	0,0624	0,0619	1
312	0,0736	0,0733	4	0,0740	0,0740	4	0,0686	0,0681	3
321	0,0773	0,0768	1	0,0777	0,0776	1	0,0729	0,0725	1
410	0,0784	0,0779	1	0,0788	0,0788	1	0,0744	0,0739	1
402	0,0848	0,0844	1				0,0789	0,0786	1
303	0,0901	0,0899	2	0,0903	0,0905	1	0,0825	0,0819	1
223	0,1012	0,1011	1	0,1015	0,1017	1	0,0930	0,0925	1
421	0,1106	0,1102	1	0,1113	0,1113	1			
204	0,1151	0,1148	1	0,1159	0,1158	1			
511	0,1217	0,1213	1	0,1223	0,1226	1			
214	0,1264	0,1263	2	0,1269	0,1271	2	0,1144	0,1139	1
422	0,1293	0,1200	2	0,1299	0,1299	2	0,1212	0,1209	1
413	0,1345	0,1344	2	0,1353	0,1355	2	0,1245	0,1241	2
512	0,1403	0,1401	2	0,1413	0,1415	2	0,1318	0,1314	2
431	0,1440	0,1436	1	0,1452	0,1451	1			
520	0,1450	0,1447	5	0,1463	0,1463	5	0,1377	0,1373	4
314	0,1486	0,1486	5	0,1493	0,1496	4	0,1354	0,1350	4
105	0,1601	0,1605	2	0,1608	0,1613	2	0,1434	0,1430	1
432	0,1623	0,1623	2	0,1635	0,1639	2	0,1532	0,1526	2
611	0,1659	0,1658	1	0,1679	0,1676	1	0,1572	0,1569	2
324	0,1705	0,1708	1	0,1718	0,1721	1			
215	0,1824	0,1827	1	0,1836	0,1838	1	0,1645	0,1641	1
612	0,1844	0,1846	1				0,1738	0,1737	1
531	0,1879	0,1881	1	0,1893	0,1890	1	0,1784	0,1781	1
701									
315	0,2043	0,2045	2				0,1854	0,1853	3
523							0,1877	0,1875	5

Tabelle 22: Fortsetzung

hkl	7KF·6PuF ₄			7RbF·6NpF ₄			7RbF·6PuF ₄		
	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I
101	0,0095	0,0094	1	0,0090	0,0087	2	0,0088	0,0087	2
110		0,0106		0,0106	0,0102	1	0,0104	0,0103	1
201	0,0201	0,0198	1	0,0193	0,0189	1	0,0191	0,0190	1
102	0,0264	0,0260	1	0,0249	0,0245	1	0,0246	0,0245	1
211	0,0309	0,0305	2	0,0295	0,0291	2	0,0295	0,0292	2
300	0,0324	0,0320	1	0,0311	0,0307	1	0,0311	0,0308	1
202	0,0370	0,0366	1	0,0351	0,0347	1	0,0351	0,0348	1
220	0,0430	0,0426	1	0,0414	0,0409	1	0,0414	0,0410	1
212	0,0477	0,0473	1	0,0453	0,0449	1	0,0453	0,0450	1
003	0,0509	0,0505	2	0,0477	0,0473	3	0,0477	0,0474	3
311	0,0523	0,0518	5	0,0500	0,0495	5	0,0501	0,0497	5
113				0,0579	0,0576	1	0,0581	0,0577	1
401	0,0629	0,0624	1	0,0602	0,0597	1	0,0602	0,0600	1
312	0,0690	0,0686	3	0,0654	0,0653	4	0,0659	0,0655	4
321	0,0735	0,0731	1	0,0702	0,0700	1	0,0706	0,0704	1
410	0,0750	0,0746	1	0,0719	0,0715	1	0,0721	0,0718	1
402	0,0797	0,0792	1	0,0758	0,0755	1	0,0765	0,0758	1
303	0,0829	0,0824	1	0,0785	0,0780	1	0,0786	0,0782	1
104				0,0873	0,0876	1			
501				0,0907	0,0904	1			
223	0,0937	0,0931	1						
214	0,1149	0,1146	1	0,1085	0,1080	1	0,1088	0,1083	1
511							0,1117	0,1113	1
422	0,1222	0,1218	1	0,1165	0,1164	1	0,1169	0,1168	1
413	0,1256	0,1250	2	0,1192	0,1189	1	0,1194	0,1193	1
512	0,1329	0,1325	2	0,1268	0,1266	1	0,1270	0,1271	1
314	0,1363	0,1359	4	0,1287	0,1284	4	0,1289	0,1288	4
431				0,1313	0,1313	1	0,1317	0,1318	1
520	0,1388	0,1385	4	0,1332	0,1328	4	0,1336	0,1333	4
105	0,1442	0,1438	1	0,1353	0,1349	1	0,1354	0,1352	1
333				0,1390	0,1393	1	0,1395	0,1398	1
432	0,1541	0,1538	2	0,1473	0,1470	1	0,1476	0,1476	2
611	0,1584	0,1583	1	0,1519	0,1517	1	0,1524	0,1523	1
215	0,1649	0,1651	1	0,1552	0,1553	1	0,1560	0,1557	1
612	0,1752	0,1751	1						
531				0,1724	0,1721	1	0,1731	0,1729	1
701	0,1796	0,1796	1						
315	0,1864	0,1864	3	0,1758	0,1758	3	0,1762	0,1763	3
523	0,1888	0,1889	5	0,1801	0,1801	5	0,1806	0,1808	5

5. ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Untersuchung der Festkörperreaktionen von Li-, Na-, K- und Rb-Verbindungen (Fluorid, Nitrat, Karbonat, Oxalat) mit Lanthaniden- und Actiniden(III/IV)-Oxyden oder -(III/IV)-fluoriden im HF/H₂- oder HF/O₂-Strom wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. LiF reagiert mit den Trifluoriden der Elemente Eu - Lu unter Bildung von LiF·MF₃. Bei der Umsetzung von LiF mit den Trifluoriden von La - Sm, Pu und Am wurde keine Reaktion beobachtet.
2. Bei der Umsetzung von NaF mit MF₃ (M = La, S.E., Y, Pu, Am) entstehen hexagonal kristallisierende Verbindungen des Typs NaF·MF₃; bei den schweren Lanthaniden (Er - Lu) konnten weiterhin kubische Doppelfluoride des Typs NaF·MF₃ und 5NaF·9MF₃ nachgewiesen werden. Die beiden kubischen Verbindungstypen bilden eine lückenlose Mischkristallreihe.
3. In den Systemen KF-MF₃ (M = La, S.E., Pu, Am) treten mehrere Verbindungstypen auf:

KF·2MF₃ weist bei M = La - Gd, Pu und Am Fluoritstruktur auf; bei M = Tb - Lu ist eine Fluoritüberstruktur vorhanden, die eine Löslichkeit für MF₃ besitzt.

m-KF·MF₃: Dieser Typ mit noch unbekannter Struktur wurde im Temperaturbereich von ungefähr 750-900°C bei M = Ho, Er und Tm festgestellt.

KF·MF₃: Tritt in zwei Strukturtypen auf. Den Gittertyp KF·LaF₃ besitzen die Verbindungen mit M = La - Gd, Pu und Am, und denjenigen von KF·ErF₃ die ternären Fluoride mit M = Tb - Lu.

3KF·MF₃: Unter sich gleichartig sind jeweils die Röntgenogramme von M = La - Nd und Sm - Lu, so daß hier ebenfalls zwei Gittertypen existieren.

4. Bei den im System MF-NpF₃ angewendeten Reaktionsbedingungen - NpF₃ + MF (M = Li, Na, K) im H₂-Strom oder Vakuum, und NpO₂ + MF im H₂/HF-Strom bei 450 bis 650°C - wurden keine Doppelfluoride mit dreiwertigem

Neptunium erhalten, sondern stets Verbindungen mit vierwertigem Neptunium, obwohl NpO_2 im HF/H_2 -Strom bei 550°C leicht zu NpF_3 reagiert.

5. Für das System $\text{KF}-\text{NdF}_3$ und für die KF-reiche Seite des Systems $\text{KF}-\text{ErF}_3$ wurden Phasendiagramme aufgestellt.
6. Verschiedene ternäre Fluoride des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums mit Alkalien konnten durch Festkörperreaktion dargestellt werden. Die hierbei auftretenden Verbindungsklassen sind das tetragonale bzw. rhomboedrische $7\text{MF}\cdot 6\text{MF}_4$ und das hexagonale $2\text{NaF}\cdot\text{MF}_4$.

In der Tabelle 23 sind die dargestellten Verbindungen und - soweit bestimmt - deren Gitterkonstanten zusammengestellt.

Tabelle 23: In dieser Arbeit dargestellte ternäre Fluoride der Lanthaniden und einiger Actiniden mit den leichten Alkali

Verbindung	Symmetrie	Gitterkonstanten (Å)	
		a	c
LiF·EuF ₃	tetragonal	5,228	11,03
LiF·GdF ₃	tetragonal	5,219	10,97
LiF·TbF ₃	tetragonal	5,200	10,89
LiF·DyF ₃	tetragonal	5,188	10,83
LiF·HoF ₃	tetragonal	5,175	10,75
LiF·ErF ₃	tetragonal	5,162	10,70
LiF·TmF ₃	tetragonal	5,145	10,64
LiF·YbF ₃	tetragonal	5,132	10,59
LiF·LuF ₃	tetragonal	5,124	10,54
LiF·YF ₃	tetragonal	5,175	10,74
LiF·BiF ₃	tetragonal	5,264	11,26
NaF·LaF ₃	hexagonal	6,176	3,827
NaF·CeF ₃	hexagonal	6,148	3,781
NaF·PrF ₃	hexagonal	6,111	3,745
NaF·NdF ₃	hexagonal	6,099	3,714
NaF·SmF ₃	hexagonal	6,064	3,658
NaF·EuF ₃	hexagonal	6,042	3,633
NaF·GdF ₃	hexagonal	6,025	3,611
NaF·TbF ₃	hexagonal	6,010	3,585
NaF·DyF ₃	hexagonal	5,991	3,559
NaF·HoF ₃	hexagonal	5,975	3,538
NaF·ErF ₃	hexagonal	5,962	3,518
NaF·TmF ₃	hexagonal	5,959	3,493
NaF·YbF ₃	hexagonal	5,947	3,473
NaF·LuF ₃	hexagonal	5,928	3,459
NaF·YF ₃	hexagonal	5,969	3,525
NaF·PuF ₃	hexagonal	6,119	3,752
NaF·AmF ₃	hexagonal	6,109	3,731
NaF·ErF ₃	kubisch	5,443	
NaF·TmF ₃	kubisch	5,435	

Verbindung	Symmetrie	Gitterkonstanten (Å)	
		a	c
NaF·YbF ₃	kubisch	5,420	
NaF·LuF ₃	kubisch	5,411	
5NaF·9EuF ₃	kubisch	5,618	
5NaF·9HoF ₃	kubisch	5,542	
5NaF·9ErF ₃	kubisch	5,515	
5NaF·9TmF ₃	kubisch	5,497	
5NaF·9YbF ₃	kubisch	5,478	
5NaF·9LuF ₃	kubisch	5,461	
KF·2LaF ₃	kubisch	5,934	
KF·2CeF ₃	kubisch	5,906	
KF·2PrF ₃	kubisch	5,880	
KF·2NdF ₃	kubisch	5,846	
KF·2SmF ₃	kubisch	5,820	
KF·2EuF ₃	kubisch	5,801	
KF·2GdF ₃	kubisch	5,783	
KF·2TbF ₃	kubisch	11,545	
KF·2DyF ₃	kubisch	11,500	
KF·2HoF ₃	kubisch	11,490	
KF·2ErF ₃	kubisch	11,461	
KF·2TmF ₃	kubisch	11,430	
KF·2YbF ₃	kubisch	11,407	
KF·2LuF ₃	kubisch	11,368	
KF·2PuF ₃	kubisch	5,880	
KF·2AmF ₃	kubisch	5,857	
m-KF·MF ₃	M = Ho, Er, Tm weisen m-KF·ErF ₃ -Struktur auf		
KF·MF ₃	M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Pu, Am besitzen KF·LaF ₃ -Struktur		
	M = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu entsprechen dem KF·ErF ₃		
3KF·MF ₃	M = La, Ce, Pr, Nd untereinander gleichartiger Strukturtyp		
	M = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu entsprechen dem 3KF·ErF ₃ -Typ		
7LiF·6NpF ₄	tetragonal	14,71	6,478
7LiF·6PuF ₄	tetragonal	14,65	6,468

Verbindung	Symmetrie	Gitterkonstanten (Å)		
		a	c	α (°)
7NaF·6NpF ₄	rhomboedrisch	9,03		107,87
	(hexagonal	14,60	9,728)	
7NaF·6PuF ₄	rhomboedrisch	8,98		107,80
	(hexagonal	14,52	9,704)	
2NaF·NpF ₄	hexagonal	6,074	7,167	
2NaF·PuF ₄	hexagonal	6,059	7,130	
7KF·6NpF ₄	rhomboedrisch	9,313		107,21
	(hexagonal	14,99	10,31)	
7KF·6PuF ₄	rhomboedrisch	9,275		107,17
	(hexagonal	14,93	10,28)	
7RbF·6NpF ₄	rhomboedrisch	9,485		106,92
	(hexagonal	15,24	10,62)	
7RbF·6PuF ₄	rhomboedrisch	9,466		106,90
	(hexagonal	15,21	10,61)	

6. LITERATURVERZEICHNIS

1. G.T. Seaborg, J.J. Katz "The Actinide Elements" NNES, IV-14A (1954)
2. S. Fried, W.H. Zachariasen Proc. 1st Intern.Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1955, 7, 235 (1956)
3. G.D. Robins, R.E. Thoma, H. Insley J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 559 (1965)
4. R.E. Thoma, H. Insley, H. Friedman, G. Hebert J.Chem.Eng. Data 10, 219 (1965)
5. R.E. Thoma, H.A. Friedman, H. Insley, B.J. Sturm, G.M. Hebert, T.N. MacVay, C.F. Weaver, G.D. Robbins Report ORNL-3262, 3 (1962)
6. R.E. Thoma, H. Insley, B.S. Landau, H.A. Friedman, W.R. Grimes J.Am.Chem.Soc. 42, 211 (1959)
7. R. Benz, R.M. Douglass, F.H. Kruse, R.A. Penneman Inorg.Chem. 2, 799 (1963)
8. R.A. Penneman, F.H. Kruse, R.S. George, J.S. Coleman Inorg.Chem. 3, 309 (1964)
9. R.E. Thoma, C.F. Weaver, H. Insley, H.A. Friedman Nucl.Science Eng. 19, 406 (1964)
10. G.I. Cathers, W.H. Carr, R.B. Lindauer, R.P. Milford, M.E. Watley Proc. 2nd Intern.Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, 17, 473 (1959)
11. S. Lawrowski Reactor Fue Process. 3, 18 (1959)
12. R.E. Thoma Inorg.Chem. 1, 220 (1962)
13. R.E. Thoma, H. Insley, B.S. Landau, H.A. Friedman, W.R. Grimes J.Phys.Chem. 63, 1266 (1959)
14. L.A. Harris, G.D. White, R.E. Thoma J.Phys.Chem. 63, 1974 (1959)
15. G.D. Brunton, H. Insley, T.N. McVay, R.E. Thoma Report ORNL-3761 (1965)
16. C.J. Barton, H.A. Friedman, W.R. Grimes, H. Insley, R.E. Moore, R.E. Thoma J.Am.Ceram.Soc. 41, 63 (1958)
17. R. Hoppe, W. Dahne Naturwiss. 47, 397 (1960)
18. R.E. Moore, F.F. Blankenship, W.R. Grimes, C.J. Barton, R.E. Thoma, H. Insley Report ORNL-2548, 49 (1959)
19. W.H. Zachariasen J.Am.Chem.Soc. 70, 2147 (1948)
20. R. Hoppe Angew.Chem. 71, 457 (1959)

21. V.S. Emelyanov, A.I. Evstuychin J.Nucl.Energy 5, 108 (1957)
22. R. Hoppe, V. Liebe Z.anorg.allgem.Chem. 313, 221 (1961)
23. L.B. Asprey, T.K. Keenan J.Inorg.Nucl.Chem. 16, 260 (1961)
24. E.N. Deichman, I.V. Tananaev Radiochimija 4, 66 (1962)
25. L.A. Harris Acta Cryst. 12, 172 (1959)
26. W.J. Asker, E.R. Segnit, A.W. Wylie J.Chem.Soc. 4470 (1952)
27. R.E. Thoma, T.S. Carlton J.Inorg.Nucl.Chem. 16, 260 (1961)
28. L.B. Asprey J.Am.Chem.Soc. 76, 2019 (1954)
29. H. Bode, G. Teufer Acta Cryst. 9, 929 (1956)
30. G.C. Hampson, C. Pauling J.Am.Chem.Soc. 60, 2702 (1938)
31. G. Hevesy Chem.Rev. 2, 1 (1926)
32. L.B. Asprey, R.A. Penneman Inorg.Chem. 1, 134 (1962)
33. Marignac Ann.Chim.Phys. 60, 257 (1860)
34. H.M. Haendler, D.W. Robinson J.Am.Chem.Soc. 75, 3846 (1953)
35. G. Hevesy, Christiansen, Berklund Z.anorg.allgem.Chem. 144, 69 (1925)
36. E.P. Dergunov, A.G. Bergman Dokl.Akad.Nauk SSSR. 60, 391 (1948)
37. L.A. Harris Acta Cryst. 13, 502 (1960)
38. R. Hoppe, V. Liebe Z.anorg.allgem.Chem. 312, 277 (1961)
39. F.H. Kruse, L.B. Asprey Inorg.Chem. 1, 137 (1962)
40. E.P. Dergunov Dokl.Akad.Nauk SSSR. 60, 1185 (1948)
41. R.E. Thoma, C.F. Weaver, H.A. Friedman, H. Insley, L.A. Harris, H.A. Yakel J.Phys.Chem. 65, 1095 (1961)
42. K.S. Vorres, R. Riviello 4th Rare Earth Res.Conf.Phoenix, Arizona (1964)
43. C. Keller, H. Schmutz J.Inorg.Chem. 27, 900 (1965)
44. C.J. Barton, R.A. Strehlow J.Inorg.Nucl.Chem. 18, 143 (1961)
45. R.E. Thoma Report ORNL-2548 (1959)
46. F. Hund Z.anorg.Chem. 261, 106 (1950) und ibid. 263, 102 (1950)
47. A. Zalkin, D.H. Templeton J.Am.Chem.Soc. 75, 2543 (1953)
48. W. Nowacki Z.Krist. 100, 242 (1938)
49. R.E. Thoma, G.M. Hebert, H. Insley, C.F. Weaver Inorg.Chem. 2, 1005 (1963)
50. C.J. Barton, J.O. Redman, R.A. Strehlow J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 45 (1961)
51. C. Keller, H. Schmutz Z.Naturforschg. 196, 1080 (1964)
52. R.E. Thoma 4th Rare Earth Res.Conf.Phoenix, Arizona (1964)

53. E.P. Dergunov Doklady Akad. Nauk SSSR. 85, 1025 (1952)
54. H. Bode, E. Voss Z.anorg.allgem.Chem. 290, 1 (1957)
55. W.H. Zachariasen "The Actinide Elements" NNES, IV-14A (1954)
56. W.H. Zachariasen Acta Cryst. 1, 265 (1948)
57. R.E. Thoma, H. Insley, C.F. Weaver, I.H. Burns, T.N. MacVay, G.M. Hebert Report ORNL-3591 (1964)
58. D.H. Templeton, C.H. Dauben J.Am.Chem.Soc. 76, 5237 (1954)
59. W.H. Zachariasen "The Transuranium Elements" NNES, IV-14B (1949)
60. W.H. Zachariasen Acta Cryst. 2, 388 (1949)
61. H.H. Anderson "The Transuranium Elements" NNES, IV-14B (1949)
62. R.E. Thoma, H. Insley, G.M. Hebert, H.A. Friedman, C.F. Weaver J.Am.Ceram.Soc. 46, 37 (1963)
63. L.A. Harris Report ORNL CF 58-3-15 (1958)
64. R.E. Thoma, H. Insley, B.S. Landau, H.A. Friedman, W.R. Grimes J.Am.Chem.Soc. 41, 538 (1958)
65. S.E. Bakes, J. Crom, C.S. Garner, I.B. Johns, G.H. Moulton Report LA-; 93 (1944)
66. De Forcrand C.R. 149, 719 (1907)
67. "Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex" E. Merck AG. Darmstadt (2. Auflage), S. 26
68. W. Fried, N.R. Davidson J.Am.Chem.Soc. 70, 3539 (1948)
69. A.E. Florin, R.E. Heath Report CK-1372 (1944)
70. E.F. Westrum, L. Eyring J.Am.Chem.Soc. 73, 2025 (1951)
71. G.M. Gillies, N.J. Keen, G.A.J. Lister, D. Ries Report AEREC/M 225 (1954)
72. M. Straumanis, A. Ievins "Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode" Springer, Berlin (1940)
73. J.B. Nelson, D.P. Riley Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)
74. A. Taylor, R.W. Floyd Acta Cryst. 3, 285 (1950)