

## Kinetics of the Solid State Reaction between $\text{MoO}_3$ and $\text{SrCO}_3$

G. FLOR, V. MASSAROTTI, and R. RICCARDI

Centro di studio per la termodinamica ed elettrochimica  
dei sistemi salini fusi e solidi del C.N.R.  
Institute of Physical Chemistry, University of Pavia (Italy)

(Z. Naturforsch. 27 a, 1020–1022 [1972]; received 2 May 1972)

The solid state reaction  $\text{MoO}_3 + \text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrMoO}_4 + \text{CO}_2$  has been studied on mixtures of powdered reagents.

Thermogravimetric measurements in the temperature range  $412^\circ$ – $498^\circ\text{C}$  have been made on different mixtures and under different atmospheres. Moreover, optical observations and conductometric measurements have been carried out.

The results show that the reaction is governed by a diffusion mechanism with an apparent activation energy of  $(60 \pm 1)$  kcal/mole and that the main diffusing species is the  $\text{Mo}^{6+}$  ion.

Solid state reactions of the type  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}_{(\text{gas})}$  have been scarcely studied. In particular, very few investigations have been carried out in order to determine the mechanism by which they are governed. On the other hand, these reactions could be very interesting in the production of ferrites, titanates, molybdates and so on, which are very important products in modern electronic devices.

This work, which is a part of a systematic research in progress in our institute, reports the results obtained for the reaction



The kinetics of the process have been investigated isothermally using thermogravimetric analysis between  $412^\circ$  and  $498^\circ\text{C}$ , on  $\text{MoO}_3$ – $\text{SrCO}_3$  mixtures with 1:1, 1:3, 1:6 molecular ratios. Measurements have been done at a pressure of 1 atmosphere in air and in the case of the 1:6 mixture also in oxygen and in nitrogen ( $p_{\text{O}_2} < 10^{-2}$  mm Hg).

Moreover, to obtain information on the reaction mechanism, electrical conductivity measurements and observations through a microscope have also been carried out.

The same reaction has been recently analyzed by ZHUKOVSKII et al.<sup>1</sup>; these authors, however, have particularly examined the 1:1 mixture.

### Experimental

#### a) Apparatus

The thermogravimetric curves have been recorded by a Du Pont apparatus consisting of a 950 Thermogravimetric Analyzer joined with a 900 Differential Thermal Analyzer. The experimental technique has already been described<sup>2</sup>.

Conductometric data were obtained by a Wayne Kerr Autobalance Precision Bridge B 331 ( $\nu = 1592$  Hz), while the optical observations were done by a Leitz High Temperature Microscope.

Reprint requests to Prof. RICCARDO RICCARDI, Istituto di Chimica Fisica, Università di Pavia, I-27100 Pavia (Italy).

#### b) Materials and Procedures

The compounds,  $\text{MoO}_3$  (Alfa Inorganics 99.9%) and  $\text{SrCO}_3$  (C. Erba RP), have been pre-fired for 12 h at  $450^\circ$  and  $700^\circ\text{C}$  respectively.

It is well known from literature that  $\text{MoO}_3$  has a tendency to sublime and  $\text{SrCO}_3$  to decompose much below their melting points. The temperature values reported for both phenomena, however, are in considerable disagreement<sup>3</sup>. Thus, it has been necessary to determine the thermal stability limit of the two compounds in order to be sure that, in the experimental temperature range of the reaction,  $\text{MoO}_3$  would be exclusively in the solid phase and that  $\text{CO}_2$  would evolve only by the interaction between  $\text{MoO}_3$  and  $\text{SrCO}_3$ .

TG measurements (sensitivity 5  $\mu\text{g}/\text{mg}$ ; heating rate  $3^\circ/\text{min}$ ) gave the following information:  $\text{MoO}_3$  begins to sublime at  $500^\circ\text{C}$  in air and at  $480^\circ\text{C}$  in nitrogen;  $\text{SrCO}_3$  begins to decompose at  $800^\circ\text{C}$  in air and at  $690^\circ\text{C}$  in nitrogen.

The electrical conductivity  $\sigma$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) has been measured on  $\text{MoO}_3$  pellets pressed at  $10^3$   $\text{kg}/\text{cm}^2$  and then sintered in oxygen atmosphere.

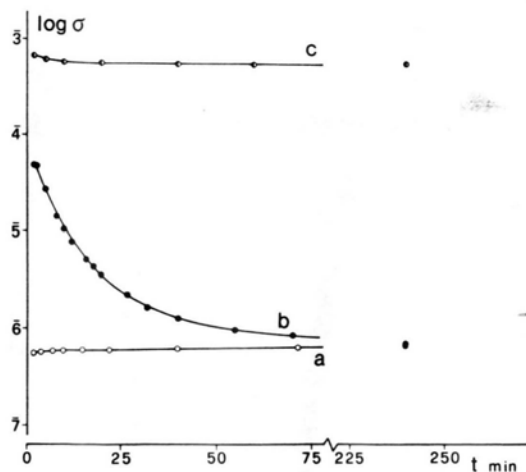


Fig. 1. Values of  $\log \sigma$  (electrical conductivity in  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) versus  $t$  (minutes) for  $\text{MoO}_3$  at  $455^\circ\text{C}$ : a) in oxygen; b) in air; c) in nitrogen ( $p_{\text{O}_2} < 10^{-2}$  mm Hg).

Figure 1 reports the isotherms (at  $455^\circ\text{C}$ )  $\log \sigma$  against time, as obtained in oxygen, air and nitrogen. It can be observed that

- in oxygen, the conductivity is practically constant;
- in air, the conductivity is initially higher than in oxygen and decreases progressively with time, reaching the oxygen value;
- in nitrogen, the conductivity is even higher than in air and remains constant at that value.

Analogous phenomena have been interpreted by DEB and CHOPOORIAN<sup>4</sup> in terms of colour centre formation due to the presence of  $\text{Mo}^{5+}$  ions and free electrons trapped in oxygen ion vacancies. These colour centres would be constantly present in the inert atmosphere, while in air they would disappear after prolonged heating.

Optical observations have been carried out by following at 450 °C, the reaction between a large size ( $\cong 100 \mu$ ) particle of  $\text{MoO}_3$ , obtained by sublimation, and an environment of finely powdered ( $\cong 2 \mu$ )  $\text{SrCO}_3$ .

The reaction mixtures, used for thermogravimetric measurements, have been prepared with  $\text{MoO}_3$  and  $\text{SrCO}_3$  particles having an average size of  $9 \mu$  (specific surface  $0.89 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and  $2 \mu$  (specific surface  $1.32 \text{ m}^2/\text{g}$ ) respectively. These mixtures yielded, as the only solid product of the reaction, the normal molybdate in stoichiometric quantity.

### Results and Discussion

Figure 2 (a, b, c) reports, for the 1:1, 1:3, 1:6  $\text{MoO}_3$ - $\text{SrCO}_3$  mixtures, the quantity  $\alpha$  (ratio of the  $\text{SrCO}_3$  reacted at time  $t$  to that reacted at  $t=\infty$ ), against reduced time,  $t/t_{0.5}$  ( $t_{0.5}$  being the time at which  $\alpha=0.5$ ) for the different isotherms studied in air.

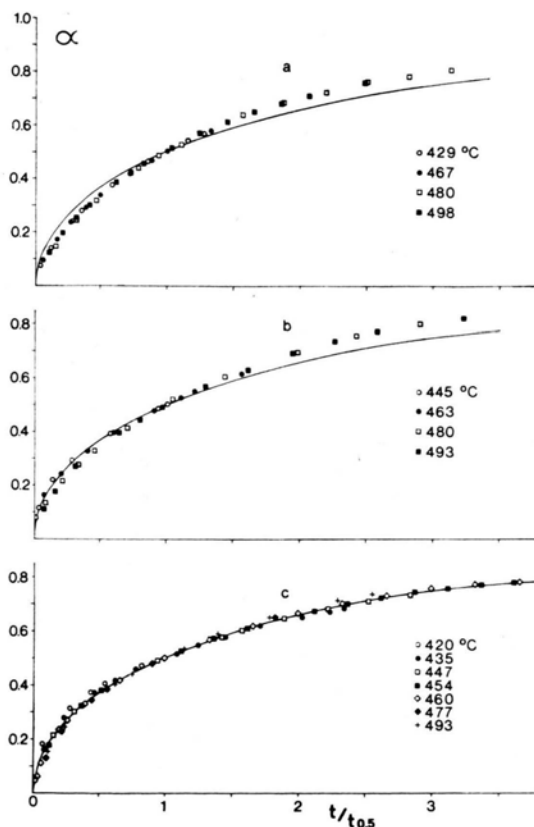


Fig. 2. Fraction of reacted  $\text{SrCO}_3$  ( $\alpha$ ) plotted against reduced time ( $t/t_{0.5}$ ) for 1:1 (a), 1:3 (b), 1:6 (c)  $\text{MoO}_3$ - $\text{SrCO}_3$  mixtures at various reaction temperatures. The continuous curve, common to the three sections, has been calculated by Equation (1).

Many equations have been suggested to interpret the kinetics of solid state reactions, some valid for processes governed by nucleation and by progression of the reaction interface<sup>5</sup>, others valid for processes gov-

erned by diffusion<sup>6</sup>. Among the latter, the most frequently used and versatile equation is that proposed by GINSTLING and BROUNSHTEIN<sup>7</sup>:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = Kt \quad (1)$$

where  $K$  is a constant dependent on temperature (for its meaning see the original work).

The solid lines in Fig. 2 are calculated<sup>8</sup> according to (1). As it can be noted, on going from 1:1 to 1:3 to 1:6 mixtures, the coincidence of the calculated curves with the experimental data improves. Moreover, it has been found that the reaction rate for the 1:6 mixture is ten times that of the 1:1 mixture.

Figure 3 (a) plots  $\log K$  values, as deduced by Eq. (1) ( $0.05 < \alpha < 0.80$ ), against  $1/T$  for the mixture 1:6; by the least square method an apparent activation energy  $E=60.6 \text{ kcal/mole}$  is obtained. ZHUKOVSKII et al.<sup>1</sup>, for the mixture 1:1, report a value  $E=(58.5 \pm 5) \text{ kcal/mole}$ . This value is very close to ours, but the comparison must be done with some reservations since, as shown in Fig. 2, the kinetics relative to the 1:1 and 1:3 mixtures are not satisfactorily governed by Equation (1).

Figure 3 (b) shows the Arrhenius plot for the 1:6 mixture obtained by the measurements under oxygen atmosphere; the deduced apparent activation energy ( $E_{\text{O}_2}=59.7 \text{ kcal/mole}$ ) is very close to that obtained for the same mixture in air. It can be noted that the reaction rate is higher in air than in oxygen. Possibly, the reason for this fact is the different behaviour (owing to the defects) of  $\text{MoO}_3$  in the two atmospheres (see Figure 1).

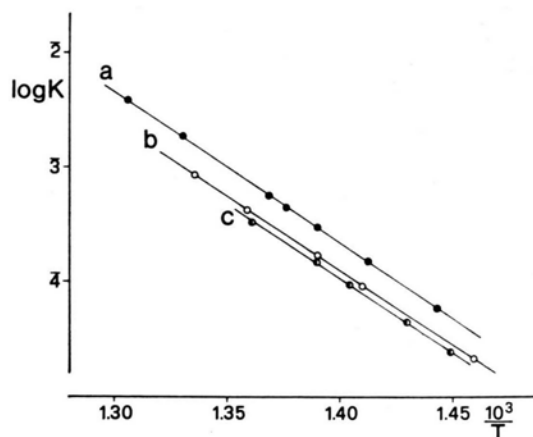


Fig. 3. Arrhenius plots for 1:6  $\text{MoO}_3$ - $\text{SrCO}_3$  mixtures: a) in air; b) in oxygen; c) in nitrogen ( $p_{\text{O}_2} < 10^{-2} \text{ mm Hg}$ ).

The results reported so far confirm a diffusion controlled mechanism but do not indicate the nature of the diffusing species. Different authors<sup>1,9</sup> who studied the reaction between  $\text{MoO}_3$  and alkaline-earth carbonates state that  $\text{MoO}_3$  is the component responsible for the diffusion. Our optical observations, following the already described procedures, are in agreement with these conclusions. Since in the experimental tempera-

ture range  $\text{MoO}_3$  does not sublime, molybdenum may diffuse as  $\text{Mo}^{6+}$  ion through the product layer.

Because of the relatively large size of the  $\text{O}^{2-}$  ion and the particular structure of  $\text{MoO}_3$ <sup>10</sup>, it is likely that oxygen is transported through the vapour phase. This hypothesis seems to be confirmed by the measurements

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

under a nitrogen atmosphere ( $p_{\text{O}_2} < 10^{-2}$  mm Hg) whose Arrhenius plot ( $E_{\text{N}_2} = 60.1$  kcal/mole) is shown in Figure 3 (c). It can be noted, in fact, that, even though the  $\text{MoO}_3$  defects persist under a nitrogen atmosphere (see Fig. 1), the reaction rate is smaller than that observed in air and in oxygen.

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

## Elastische und thermoelastische Konstanten des $\text{LiBaF}_3$

S. HAUSSÜHL

Institut für Kristallographie der Universität zu Köln

und R. LECKEBUSCH und K. RECKER

Mineralog.-Petrograph. Institut der Universität Bonn

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

### Elastic and Thermoelastic Constants of $\text{LiBaF}_3$

The elastic and thermoelastic constants of cubic  $\text{LiBaF}_3$  are measured by ultrasonic methods. As a consequence of the larger packing density which results from the higher coordination number of the Ba ions in  $\text{LiBaF}_3$  the values for the mean elastic stiffness and for the refractive index exceed those of  $\text{LiF}$  and  $\text{BaF}_2$ . A quantitative explanation of these properties is given. The values of many other properties range between those of  $\text{LiF}$  and  $\text{BaF}_2$ .

In der vorliegenden Arbeit soll die Frage diskutiert werden, ob die elastischen Eigenschaften eines binären Fluorids ( $\text{LiBaF}_3$ ) aus dem elastischen Verhalten der konstituierenden einfachen Fluoride ( $\text{LiF}$  und  $\text{BaF}_2$ ) mit einfachen Modellvorstellungen erklärt werden können.

Das in einem Antiperowskitgitter kristallisierende  $\text{LiBaF}_3$  wurde erstmals von NEUHAUS et al.<sup>1</sup> aus einer  $\text{LiF}-\text{BaF}_2$ -Mischschmelze nach dem Czochralski-Verfahren in Form von Einkristallen gezüchtet. Mit Hilfe eines verbesserten Verfahrens, über das an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, konnten wir homogene Kristalle hoher optischer Qualität mit Längen bis zu 50 mm und Durchmesser bis zu 30 mm herstellen.

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

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

Homogenität und Orientierung der für die Messungen der elastischen Konstanten benutzten Kristalle wurden mit Hilfe von Laue-Rückstrahl-Aufnahmen überprüft. An zwei großen Individuen ergab sich mit dem Auftriebsverfahren übereinstimmend eine Dichte von 5,2376  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  für 20 °C. Dieser Wert kommt dem Idealwert sehr nahe und zeigt, daß die Kristalle weitgehend frei von chemischen Baufehlern sind. Die elastischen Konstanten  $c_{ij}$  wurden aus den Ausbreitungsgeschwindigkeiten longitudinaler und transversaler elastischer Wellen in Richtung [110] mit Hilfe des Schaefer-Bergmann-Verfahrens (Beugung von monochromatischem Licht an stehenden Ultraschallwellen bei etwa 30 MHz) bestimmt. Zur Kontrolle wurden auch Messungen in anderen Richtungen durchgeführt. Die thermoelastischen Konstanten  $T_{ij} = d \log c_{ij} / dT$  wurden bestimmt aus der Abhängigkeit der Eigenfrequenzen dicker Platten von der Temperatur  $T$  in einem Intervall von ca. 25 °C bis -25 °C. Die thermische Ausdehnung  $\alpha$  wurde mit einem Fizeau-Interferometer im selben Temperaturintervall gemessen. In Tab. 1 sind die Meßwerte zusammen mit den für die Diskussion benötigten Daten für  $\text{LiF}$  und  $\text{BaF}_2$  zusammengestellt<sup>2, 3</sup>. Die relativen wahrscheinlichen Fehler liegen unter folgenden Schranken:

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

### Diskussion

$\text{LiBaF}_3$  weist als Folge der höheren Koordinationszahl 12 des Bariumions gegenüber der Koordinations-

zahl 8 in  $\text{BaF}_2$  eine höhere Packungsdichte auf als eine entsprechende Mischung von  $\text{LiF}$  und  $\text{BaF}_2$ . Das Molvolumen von  $\text{LiBaF}_3$  erreicht mit  $38,4 \text{ cm}^3$  nur etwa 84% der Summe der Molvolumina von  $\text{LiF}$  und  $\text{BaF}_2$  ( $9,81$  bzw.  $35,9 \text{ cm}^3$ ). Es sind deshalb charakteristische Unterschiede in einigen Eigenschaften zu erwarten, von denen insbesondere die höhere mittlere elastische Festigkeit, ausgedrückt in der reziproken Volumkompressibilität, und der größere Brechungswert hervorgehoben seien.

Im Falle der Lichtbrechung ist eine quantitative Deutung aus der Additivität der Molrefraktionen unter Benutzung der Clausius-Mosottischen Formel näherungsweise möglich. Es gilt  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = \text{MR}/\text{MV}$ , wobei  $n$  der Brechungswert,  $\text{MR}$  die Molrefraktion und  $\text{MV}$  das Molvolumen bedeuten. Setzt man für  $\text{MR}$  die Summe der Molrefraktionen von  $\text{LiF}$  und  $\text{BaF}_2$  ein, so erhält man mit dem Molvolumen von  $\text{LiBaF}_3$  einen Brechungswert  $n_D = 1,561$ . Der experimentelle Wert ist  $n_D = 1,544$ . Der etwas größere berechnete Wert überrascht nicht, da bei einem Übergang zu einer höheren Koordination gewöhnlich eine Verringerung der Molrefraktionen eintritt. Als Beispiel sei auf die von SPANGENBERG<sup>4</sup> untersuchten Verhältnisse bei den Alkalihalogeniden vom  $\text{NaCl}$ - und  $\text{CsCl}$ -Typ verwiesen.

Die Volumkompressibilität von  $\text{LiBaF}_3$  läßt sich aus den Kompressibilitäten von  $\text{LiF}$  und  $\text{BaF}_2$  unter Berücksichtigung der verschiedenen Packungsdichten folgendermaßen quantitativ deuten. Die Lithiumionen sind in  $\text{LiBaF}_3$  und in  $\text{LiF}$  in einer oktaedrischen Koordination von Fluorionen umgeben mit etwa demselben Ionenabstand. Daher darf man näherungsweise die Reduktion des Molvolumens von  $\text{LiBaF}_3$  gegenüber der Summe der Molvolumina von  $\text{LiF}$  und  $\text{BaF}_2$  allein der höheren Koordination des Bariumions in  $\text{LiBaF}_3$  zuschreiben. An Stelle von  $\text{LiBaF}_3$  sei nun eine homogene Aggregation aus  $\text{LiF}$  und einem hypothetischen  $\text{BaF}_2$  mit einer Packungsdichte, die der Differenz  $[\text{MV}(\text{LiBaF}_3) - \text{MV}(\text{LiF})]$  entspricht, betrachtet. Besitzen die Koordinationspolyeder der Konstituenten einer solchen Aggregation gemeinsame Bausteine wie im vorliegenden Fall, so besteht näherungsweise für den Zusammenhang zwischen der Volumkompressibilität der Aggregation  $\bar{K}$  und den Volumkompressibilitäten der Konstituenten  $K_i$  folgende Beziehung:

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

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

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

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

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

zu gewinnen ist.  $Q$  bzw.  $Q'$  sind dabei von den Gitterdimensionen unabhängige Faktoren, die bei isotypen Kristallarten und bei Substanzen mit verandertem chemischen Bestand nur wenig variieren<sup>5</sup>. Für das normale und das verdichtete  $\text{BaF}_2$  sollte man demnach ebenfalls etwa gleiche  $Q'$ -Werte erwarten. Damit wird

$$K^*(\text{BaF}_2) = K(\text{BaF}_2) \cdot \left\{ \frac{[\text{MV}(\text{LiBaF}_3) - \text{MV}(\text{LiF})]}{\text{MV}(\text{BaF}_2)} \right\}^{3/2}$$

Aus Formel (I) erhält man dann für  $\bar{K}_I^{-1}$  den Wert  $7,62 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ . Der experimentelle Wert für  $\text{LiBaF}_3$  liegt mit  $7,424$  etwa 3% darunter.

Da sich die  $K$ -Werte der Konstituenten im vorliegenden Fall nur wenig unterscheiden, würde man auch mit Formel (II) für ein lockeres Gemisch zu einem ähnlichen Wert kommen (7,60). Es ist daher wünschenswert, die Beziehungen (I) und (II) auch an anderen Substanzgruppen zu prüfen. Als besonders geeignet bieten sich hierfür  $\text{KMgF}_3$  und  $\text{KMnF}_3$  an, die beide in einem normalen Perowskitgitter kristallisieren, und deren elastische Konstanten von ROSENBERG und WIGMORE<sup>6</sup>, RESHCHIKOVA<sup>7</sup> und ALEKSANDROV et al.<sup>8</sup> bestimmt wurden. Mit (I) erhält man unter Heranziehung der ebenfalls vorliegenden Daten für  $\text{KF}^2$ ,  $\text{MgF}_2^9$  und  $\text{MnF}_2^9$  nach dem obigen Verfahren folgende Werte:

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

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

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

Tab. 1. Elastische Konstanten  $c_{ij}$  ( $20^\circ\text{C}$ ), thermoelastische Konstanten  $T_{ij}$  ( $0^\circ\text{C}$ ), reziproke Volumkompressibilität  $K^{-1} = (c_{11} + 2c_{12})/3$  ( $20^\circ\text{C}$ ), linearer therm. Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  ( $0^\circ\text{C}$ ), Gitterkonstante  $a$  ( $20^\circ\text{C}$ ), Molvolumen  $\text{MV}$  ( $20^\circ\text{C}$ ), Dichte  $\rho$  ( $20^\circ\text{C}$ ) und Brechungswert  $n_D$  ( $20^\circ\text{C}$ ) für  $\text{LiBaF}_3$ ,  $\text{LiF}$  und  $\text{BaF}_2$ .

	$\text{LiBaF}_3$	$\text{LiF}$	$\text{BaF}_2$
$c_{11}$	$12,983 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$	11,37	9,122
$c_{12}$	4,645	4,76	4,148
$c_{44}$	4,873	6,35	2,551
$c'$	13,687	14,43	9,186
$c''$	4,169	3,30	2,487
$K^{-1}$	7,424	6,963	5,806
$T_{11}$	$-0,387 \cdot 10^{-3}/^\circ\text{C}$	-0,66	-0,226
$T_{12}$	-0,258	+0,01	-0,324
$T_{44}$	-0,375	-0,28	-0,288
$T'$	-0,363	-0,38	-0,265
$T''$	-0,462	-1,12	-0,145
$\alpha$	$27 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$	32	19
$\rho$	$5,2376 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,6402	4,884
$a$	3,996 Å	4,026	6,196
$\text{MV}$	$38,4 \text{ cm}^3$	9,81	35,9
$n_D$	1,544	1,392	1,474

niedrigen Werte

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

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

Die elastische Anisotropie von  $\text{LiBaF}_3$  hat denselben Charakter wie die von  $\text{LiF}$  und  $\text{BaF}_2$ , nämlich  $c' > c_{11}$ . Es überwiegt also der longitudinale elastische Widerstand in  $[110]$  gegenüber demjenigen in  $[100]$ . Da die Hauptbindungs- und die Hauptüberlappungs-Ketten

parallel  $\langle 110 \rangle$  verlaufen, und sich die Bindungsketten parallel  $\langle 100 \rangle$  vom Typ F-Li-F nur in zweiter Linie bemerkbar machen können, ist die beobachtete Anisotropie verständlich. Die kennzeichnenden elastischen Eigenschaften wie z. B. die Verhältnisse  $c'/c_{11}$ ,  $c_{44}/c_{11}$  oder die Abweichung von der Cauchy-Relation ( $c_{12} - c_{44}$ ) liegen erwartungsgemäß zwischen den Werten von  $\text{LiF}$  und  $\text{BaF}_2$ . Dasselbe gilt auch für die thermoelastischen Konstanten  $T_{11}$ ,  $T'$ ,  $T''$  und  $T_{12}$  sowie für die thermische Ausdehnung. Lediglich im Falle von  $T_{44}$  überschreitet  $\text{LiBaF}_3$  die von  $\text{LiF}$  und  $\text{BaF}_2$  gezogenen Grenzen.

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

<sup>2</sup> S. HAUSSÜHL, Z. Physik **159**, 223 [1960].

<sup>3</sup> S. HAUSSÜHL, Phys. Stat. Sol. **3**, 1072 [1963].

<sup>4</sup> K. SPANGENBERG, Z. Kristallogr. **57**, 494 [1923].

<sup>5</sup> S. HAUSSÜHL, Acta Cryst. **18**, 839 [1965].

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

<sup>7</sup> L. M. RESHCHIKOVA, Fiz. Tverd. Tela **10**, 2558 [1968].

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

<sup>9</sup> S. HAUSSÜHL, Phys. Stat. Sol. **28**, 127 [1968].

---

## BERICHTIGUNGEN

---

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

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

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

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

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

The Eq. (3) should read

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