

Beiträge zur Trennung der Seltenen Erden. II

Röntgenographische Untersuchungen an Seltenerdoxyden

Über das System Praseodymoxyd—Neodymoxyd

Von LEOPOLD WOLF, H. BÄRNIGHAUSEN und J. MASSONNE

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Das System Praseodymoxyd—Neodymoxyd wurde im Bereich zwischen „ Pr_6O_{11} “ und Nd_2O_3 bei verschiedenen Glühtemperaturen und in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial röntgenographisch untersucht. Es treten bei den hochgeglühten Versuchsserien (1000° C und 1350° C) unabhängig vom Ausgangsmaterial und bei 750° C im Falle der oxalatzersetzen Proben mehr oder weniger weit ausgedehnte anomale Mischkristallphasen von Fluoritstruktur, hexagonale Mischkristallphasen vom A-Sesquioxypytyp und dazwischen die entsprechenden Zweiphasengebiete auf. Die genannten Phasenverhältnisse entsprechen nicht den Glühtemperaturen, sondern, bedingt durch unsere experimentelle Methode, niedrigeren „Einfriertemperaturen“. Letztere konnten durch Vergleich mit von anderer Seite veröffentlichten Untersuchungen ermittelt werden.

Die Farben der Praseodym—Neodymmischoxyde stehen, wie aus kristallchemischen Gründen verständlich ist, in direkter Beziehung zu den stark von der Temperatur abhängigen Phasenverhältnissen. Nur bei den durch Zersetzung der Nitrate bei 750° C erhaltenen Präparaten liegen auf Grund des lückenlosen Übergangs vom Fluorittyp zum C-Sesquioxypytyp direkte Beziehungen zwischen Farbe und Zusammensetzung vor. Unter diesen Bedingungen sind im Bereich niedriger Praseodymgehalte sehr genaue Schlüsse von der Farbe der Mischpräparate auf deren Zusammensetzung (Reinheit des Neodymoxyds in bezug auf Praseodym) möglich.

Von den Mischkristallphasen der Fluoritstruktur wurde der Gang der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bestimmt und diskutiert. Die Überlegungen zum anomalen Verlauf der Gitterkonstantenkurven beruhen im Prinzip darauf, daß das binäre System Praseodymoxyd—Neodymoxyd als ternäre Kombination $\text{PrO}_2\text{—Pr}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$ aufgefaßt werden muß.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Beobachtungen angeregt, die wir bei der Trennung bzw. Reindarstellung von Seltenen Erden der Ceritgruppe über Ionenaustauscher machten: Die Farbabstufungen bei den luftgeglühten Proben von Praseodymoxyd—Neodymoxyd-Gemischen zeigten wider Erwarten keinerlei Beziehung zur prozentualen

Zusammensetzung: Neodymoxyd mit einem relativ hohen Gehalt an Praseodymoxyd (bis zu etwa 40 Atomprozent) unterscheidet sich farbmäßig kaum von reinem Neodymoxyd. Bei noch höheren Praseodymgehalten tritt nahezu sprunghaft der braunschwarze Farbton auf, welcher luftgeglühten Prasedymoxyden („ Pr_6O_{11} “) eigen ist. Bereits geringe Mengen Cer verschieben den Farbumschlag (hellblau → braunschwarz) beträchtlich in Richtung niederer Praseodymgehalte¹⁾. Es interessierte, ob sich die Befunde kristallchemisch deuten lassen, wie sie gegebenenfalls von der Glühtemperatur und anderen Faktoren abhängen und ob sich Bedingungen auffinden lassen, unter denen eine enge Beziehung zwischen Farbe und Zusammensetzung der Oxydgemische zutage tritt.

Röntgenographische Untersuchungen am System Praseodymoxyd—Neodymoxyd sind bereits von McCULLOUGH²⁾ ausgeführt worden. Jedoch fehlen hierin — wohl infolge der andersartigen Problemstellung — Angaben über die Farbe. Auch das für uns im Interesse der Trennung und Ultrareindarstellung der Seltenen Erden wesentliche Gebiet niederer Praseodymgehalte wurde nicht untersucht, da in diesem Bereich die einwandfreie Identifizierung der auftretenden Phasen nicht gelang. Einige Angaben von McCULLOUGH²⁾ stehen überdies im Widerspruch zu Befunden von G. BRAUER und H. GRADINGER³⁾. Es erschien uns deshalb geboten, durch weitere Untersuchungen zur Aufklärung des Systems Praseodymoxyd—Neodymoxyd beizutragen⁴⁾.

Experimentelles Verfahren

Sehr reines Praseodymoxyd und Neodymoxyd stellten wir durch Ionenaustauschtrennung der Ceriterden her. Nach einmaligem Durchgang durch das Austauschersäulensystem ergab sich aus den Bogenspektren beider Verbindungen der Gehalt an Fremderden bereits < 0,5%. Eine nochmalige Behandlung der Präparate im Austauschersystem führte (wie später noch gezeigt wird) zu einem Neodymoxyd mit einem Reinheitsgrad > 99,95 % in bezug auf Praseodymoxyd. Praseodymoxyd selbst erhielten wir vergesellschaftet noch mit einer Spur Lanthan.

¹⁾ Anm.: Ähnliche qualitative Feststellungen haben früher bereits R. MARC, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2370 (1902) und R. J. MEYER u. M. KOSS, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3740 (1902) gemacht.

²⁾ J. D. McCULLOUGH, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1386 (1950).

³⁾ G. BRAUER u. H. GRADINGER, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 89 (1954).

⁴⁾ Anm.: Eine Arbeit von U. CROATTO u. M. BRUNO, in der neben anderen die Systeme $\text{PrO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ und $\text{PrO}_2\text{—(Pr, Nd)}_2\text{O}_3$ untersucht worden sind, enthält keinerlei nähere Angaben. Ricerca sci. **18**, 578 (1948).

Zur Herstellung der Oxydgemische wurden Standardlösungen von Praseodymnitrat und Neodyniumnitrat in den gewünschten Verhältnissen zusammengegeben. Eine Hälfte der Mischung dampften wir zur Trockne ein und zersetzen das Nitratgemisch bei etwa 700° C zum Oxydgemisch. Im anderen Teil fällten wir in der Siedehitze mit einem Überschuß wäßriger Oxalsäurelösung das kristalline Oxalatgemisch aus, saugten nach geraumer Zeit ab, trockneten und zersetzen die Oxalate unter Luftzutritt bei 700° C im elektrischen Ofen wiederum zum Oxydgemisch.

Sowohl die aus den Nitraten als auch die aus den Oxalaten erhaltenen Oxydgemische wurden der nachfolgenden Temperaturbehandlung unterworfen, welche durch unsere Aufgabenstellung nahegelegt war: Wir glühten die nitrat- und oxalatzersetzen Proben an der Luft je bei den Standardtemperaturen 750° C, 1000° C und 1350° C. Die Glühdauer wurde bei 750° C zu 20 Stunden, bei 1000° C zu 3 Stunden und bei 1350° C zu 1 Stunde festgelegt. Ohne besondere Vorsichtsmaßregeln wurden die Proben durch rasches Herausnehmen aus dem Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlt. Wie später erörtert wird, gelingt es mit dieser noch relativ milden Abschreckmethode nicht, die den genannten Temperaturen entsprechenden Zustände der Proben „einzufrieren“. Als Tiegelmaterial diente Sinterkorund. Es erwies sich gegen die Seltenerdoxyde völlig resistent und konnte bedenkenlos Temperatursprünge von über tausend Grad ausgesetzt werden.

Von einem Großteil der Proben fertigten wir DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen an. Da die Seltenerdoxyde luftempfindlich (je nach der Wertigkeit: sauerstoff- oder kohlendioxydempfindlich) sind, mußten wir die Proben zur Aufnahme in Markröhrchen (Durchmesser 0,2 bis 0,3 mm) füllen. Die Expositionszeit betrug im allgemeinen bei 38 kV und 14 mA und einem Blendendurchmesser von 0,8 mm 7 Stunden; die verwendete Kupfer-K-Strahlung ($K\alpha_1$: 1,5374 kX; $K\alpha_2$: 1,5412 kX) wurde mit einer Nickelfolie gefiltert. Die Filmeinlegung erfolgte nach der bekannten asymmetrischen Methode von STRAUMANIS; der Kameradurchmesser betrug 57,3 mm. Neben der qualitativen Identifizierung der Linienmuster und der halbquantitativen Schätzung von Intensitäten erblickten wir für die Aufklärung des binären Systems als wichtigste Aufgabe eine Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten. Im allgemeinen führten wir diese nach dem von BRADLEY und JAY⁵⁾ angegebenen graphischen Extrapolationsverfahren aus; bei Diagrammen mit schlecht vermeßbaren Linien hoher Beugungswinkel verwendeten wir Eichaufnahmen mit Cerdioxyd oder rechnerische Korrekturen.

⁵⁾ A. J. BRADLEY u. A. H. JAY, Proc. physic. Soc. **44**, 563 (1932).

Experimentelle Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt. Außer den Werten für die Gitterkonstanten sind hierzu die auftretenden Phasen sowie deren relative Intensitäten und ferner die Farbe angegeben. F bedeutet dabei, daß sich das Linienmuster eindeutig der Fluoritstruktur zuordnen läßt (C1-Typ des Strukturberichts⁶)) (das Zeichen F gilt auch für die Mischkristalle von Fluoritstruktur mit dem C-Sesquioxoptyp⁷); A ist das Symbol für die hexagonale Modifikation (D₅₂-Typ⁷) und C das Symbol für die kubische Modifikation (D₅₃-Typ⁸) der Seltenerdsesquioxide nach GOLDSCHMIDT⁹).

Tabelle 1
Versuchsreihe I

Durch thermische Zersetzung der Nitrate erhaltene Praseodymoxyd—Neodymoxydproben, 20 Stunden bei 750°C geäugt. [Der Wert für die Gitterkonstante des reinen Neodymoxys ist einer Arbeit von G. BRAUER und H. GRADINGER¹⁰) entnommen (l. c. S. 214)]

Atomprozent Praseodym	Gitterkonstante in kX	Phasen	Intensität	Farbe
0	5,528	C	stst	licht blauviolett
0,05	—			hell blaugrau
0,1	—			
0,25	—			
1,0	—			
3,0	—			
5,1	—			
10,2	—			
15,3	5,520 \pm 0,003			
20,4	—			
30,5	5,511 \pm 0,003			
40,6	5,503 \pm 0,002			
50,6	5,494 \pm 0,002			
60,6	5,485 \pm 0,001			
70,5	5,473 \pm 0,001			
80,4	5,468 \pm 0,001			
90,2	5,464 \pm 0,001			
100,0	5,461 \pm 0,001	F	stst	schwarzbraun

⁶) Strukturbericht der Z. Kristallogr. I 148 (1931).

⁷) Strukturbericht der Z. Kristallogr. I, 242 (1931).

⁸) Strukturbericht der Z. Kristallogr. II, 38 (1937).

⁹) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente IV und V (1925).

¹⁰) G. BRAUER u. H. GRADINGER, Z. anorg. allg. Chem. 276, 209 (1954).

Tabelle 2
Versuchsreihe II

Durch thermische Zersetzung der Oxalate erhaltene Praseodymoxyd—Neodymoxydproben, 20 Stunden bei 750°C geeglüht

Atomprozent Praseodym	Gitterkonstante in kX	Phasen	relative Intensität der Phasen	Farbe
0	—	A	stst	licht blauviolett
5,1	—	A + F	stst + sss	hell braun
10,2	—		stst + ss	
15,3	—		st + s	
20,4	—		st + m	
30,5	—	A + F	m + st	
40,6	5,500 \pm 0,003	F	stst	
50,6	5,492 \pm 0,002			
60,6	5,483 \pm 0,001			
70,5	5,471 \pm 0,001			
80,4	5,467 \pm 0,001			
90,2	5,464 \pm 0,001			
100,0	5,461 \pm 0,001	F	stst	schwarz

Tabelle 3
Versuchsreihe III

Die Praseodymoxyd—Neodymoxydproben wurden 3 Stunden bei 1000°C geeglüht

Atomprozent Praseodym	Gitterkonstante in kX	Phasen	relative Intensität der Phasen	Farbe
0	$a = 3,823 \pm 0,004$ $c = 5,987 \pm 0,005$	A	stst	licht blauviolett
5,1	—			hellgrau
10,2	—	A	stst	
20,4	—	A + F	st + s	
30,5	—		st + m	
40,6	5,496 \pm 0,004		st + st	
50,6	5,495 \pm 0,002	A + F	sss + stst	
60,6	5,490 \pm 0,001	F	stst	
70,5	5,486 \pm 0,001			
80,4	5,482 \pm 0,001			
90,2	5,478 \pm 0,001			
100,0	5,475 \pm 0,001	F	stst	schwarz

Die Intensitätsbezeichnung entspricht der allgemein üblichen. Die Farbangaben können bei weitem nicht die Vielfalt der beobachteten Farbtöne und Farbabstufungen charakterisieren, sondern stellen nur grobe Anhaltspunkte dar.

Tabelle 4
Versuchsreihe IV

Die Praseodymoxyd—Neodymoxydproben wurden eine Stunde bei 1350° C geeglüht

Atomprozent Praseodym	Gitterkonstante in kX	Phasen	relative Inten- sität der Phasen	Farbe
0	—	A	stst	licht blauviolett
30,5	—	A	stst	hell graublau
40,6	—	A	stst	hell graubraun
50,6	5,494 ± 0,003	A + F	s + st	dunkelbraun
60,6	5,489 ± 0,002	F	stst	
70,5	5,483 ± 0,001			
80,4	5,481 ± 0,001			
90,2	5,479 ± 0,001			
100,0	5,477 ± 0,001	F	stst	schwarz

Die auf Grund der Polymorphie des Neodymoxys¹¹⁾ zu erwartenden Unterschiede zwischen den nitrat- und oxalatzersetzen Versuchsreihen verschwinden bei Temperaturen über 1000° C. Wir haben daher an dieser Stelle auf eine Wiedergabe beider Versuchsreihen für die hohen Temperaturen verzichtet.

Diskussion der Ergebnisse

1. Die Reproduzierbarkeit: Das Problem der Reproduzierbarkeit bei luftgeglühten Praseodymoxydproben für sich haben verschiedene Autoren erörtert. PRANDTL und HUTTNER¹²⁾ fanden, daß hochgeglühtes Praseodymoxyd beim Abkühlen stets sehr genau soviel Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, wie es zur Bildung der Zusammensetzung „Pr₆P₁₁“ braucht. PAGEL und BRINTON¹³⁾ wiesen darauf hin, daß sich die Zusammensetzung des durch Glühen in Luft gewonnenen Praseodymoxys stark mit den Glüh- und Abkühlungsbedingungen ändert. Wenn man diese aber einigermaßen konstant hält, ist auch die Zusammensetzung innerhalb enger Grenzen konstant. GUTH, HOLDEN, BAENZIGER und EYRING¹⁴⁾ zeigten, daß die schwarzen Praseodymoxide bei Zimmertemperatur dieselben Phasenverhältnisse besitzen wie bei Glühtemperatur.

¹¹⁾ Anm.: Vgl. die folgende Mitteilung in dieser Zeitschrift.

¹²⁾ W. PRANDTL, K. HUTTNER, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 235 (1925).

¹³⁾ H. A. PAGEL, P. H. M.-P. BRINTON, J. Amer. chem. Soc. **51**, 42 (1929).

¹⁴⁾ E. DANIEL GUTH, J. R. HOLDEN, N. C. BAENZIGER, LE ROY EYRING, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5239 (1954).

Wir kommen beim System Praseodymoxyd—Neodymoxyd zu dem gleichen Ergebnis wie PAGEL und BRINTON¹³⁾. Obwohl wir beim Abschrecken der Proben keine besonderen Vorsichtsmaßregeln anwendeten, erwiesen sich unsere Ergebnisse glatt reproduzierbar, wie insbesondere durch die Übereinstimmung der Gitterkonstanten bei den unabhängig voneinander gegläuhten und aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellten Versuchsreihen dargetan wird. Die Phasen dagegen zeigen größere Unterschiede hinsichtlich ihrer Ausdehnung, so daß eine scharfe Festlegung der Grenzen hiernach nicht möglich ist. Den Fehler in der Breite der Phasen schätzen wir auf ± 5 Atomprozent.

Nach den bisherigen Versuchen ist weiterhin anzumerken, daß die Gitterkonstanten zwar gut reproduzierbar sind, daß sie aber nicht streng den Verhältnissen bei der betreffenden Glühtemperatur entsprechen, sondern einer niedrigeren „Einfriertemperatur“. So besitzen die bei 1350° C gegläuhten Proben noch fast genau die gleichen Gitterkonstanten wie die entsprechenden Präparate bei 1000° C. Es haben aber mit Sicherheit bei 1350° C andere Verhältnisse vorgelegen, wie ein Vergleich der Linienschärfe und Linienbreite zwischen den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen beider Versuchsreihen lehrt. Während die Interferenzlinien der bei 1000° C gegläuhten Proben scharf sind und bei hohen Beugungswinkeln die VAN ARKEL-Aufspaltung zeigen (das Kriterium für ein sauberes störungsfreies Gitter), sind die Linien bei den bei 1350° C gegläuhten Proben wider Erwarten wesentlich unschärfer und verbreitert; (eine Duplettaufspaltung ist nicht zu erkennen). Das kann nur wie folgt erklärt werden: Beim Abschrecken haben die Präparate bis in die Nähe von 1000° C Sauerstoff aufgenommen. Die nahezu ideale Gitterordnung, die ohne Zweifel bei 1350° C vorgelegen hat, ist dadurch vollständig gestört worden. Eine der niedrigeren Temperatur entsprechende Neuordnung würde jedoch mehr Zeit beanspruchen, als während des Abschreckvorgangs zur Verfügung steht. Demzufolge friert der gestörte Zustand ein.

Wir vermuteten gleichwohl, daß es gelingen würde, wenigstens die Phasenverhältnisse von 1000° C und 750° C mit Hilfe des gewöhnlichen Abschreckens einzufrieren. Ein Vergleich mit Arbeiten von GUTH und Mitarbeitern¹⁴⁾¹⁵⁾ zeigt aber, daß auch in diesen Fällen die Einfriertemperaturen niedriger liegen müssen. Die genannten Autoren haben vom Praseodymoxyd Hochtemperaturröntgenaufnahmen an der Luft angefertigt und die linearen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt, so daß

¹⁵⁾ E. DANIEL GUTH u. LE ROY EYRING, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5242 (1954).

eine Umrechnung ihrer Werte auf Zimmertemperatur [nach $l_t = l_0 (1 + \alpha \cdot t)$] möglich ist (s. Tabelle 5).

Tabelle 5

Von GUTH und Mitarbeitern¹⁴⁾¹⁵⁾ ermittelte Hochtemperatur-Gitterkonstanten von Praseodymoxyd und die auf Zimmertemperatur umgerechneten Werte

Glühtemperatur	Hochtemperatur-Gitterkonstante	α	Auf Zimmertemperatur umgerechnete Gitterkonstante
400° C	$5,475 \pm 0,005$ kX	$8 \cdot 10^{-6}$	$5,457 \pm 0,005$ kX
688° C	$5,514 \pm 0,003$ kX	$11 \cdot 10^{-6}$	$5,473 \pm 0,003$ kX
960° C	$11,28 \pm 0,05$ kX	$22 \cdot 10^{-6}$	$11,04 \pm 0,05$ kX

Vergleichen wir die von GUTH und Mitarbeitern ermittelten Gitterkonstanten mit unseren Werten für das reine Praseodymoxyd (bei 1000° C: 5,475 kX und bei 750° C: 5,461 kX), so ergeben sich folgende Einfriertemperaturen:

Reihe I und II: 450° C (für die Glühtemperatur 750° C),

Reihe III und IV: 720° C (für die Glühtemperaturen 1000° C und 1350° C).

Auch die so berechneten Einfriertemperaturen können nur begrenzte Gültigkeit beanspruchen, sofern die Proben weiterhin nicht unter völligem Luftabschluß aufbewahrt werden: Nach mehrmonatigem Aufbewahren der Präparate in lediglich durch Korken verschlossenen Röhrchen ergaben Kontrollbestimmungen eine weitere Erniedrigung der Gitterkonstanten als Folge einer sehr langsamen Sauerstoffaufnahme.

2. Die Phasenverhältnisse: Wir wiesen darauf hin, daß die Phasenverhältnisse nur mit gewissen Einschränkungen reproduzierbar sind. Dennoch lassen sich aber aus dem vorliegenden Material ohne weiteres qualitative Schlüsse ziehen. Die DEBYE-SCHERRER-Diagramme der Reihe I zeigen ausschließlich die Interferenzlinien der Fluoritstruktur und ab etwa 40 Atomprozent Neodym die schwachen zusätzlichen Reflexe, die für den C-Typ der Seltenerdsesquioxide charakteristisch sind. Es liegt danach eine lückenlose Mischkristallreihe vom reinen „ Pr_6O_{11} “ bis zum reinen Nd_2O_3 vor. Auf Grund des anomalen Sprungs im Gang der Gitterkonstanten¹⁶⁾ zwischen 30 und 40 Atomprozent Neodym muß man aber annehmen, daß sich in diesem Bereich entweder ein schmales Zweiphasengebiet (kubisch-flächenzentriert — kubisch-raumzentriert) oder eine eng begrenzte Zwischenphase (rhomboedrisch) einschiebt.

¹⁶⁾ Anm.: Vgl. auch Reihe II.

Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der Reihen II bis IV zeigen unter sich ähnliche Phasenverhältnisse: Beim „ Pr_6O_{11} “ beginnt eine Mischkristallreihe der Fluoritstruktur mit dem C-Sesquioxypytyp, es folgt ein Zweiphasengebiet (Fluorittyp und A-Sesquioxypytyp) und schließlich bilden die hexagonalen Mischkristalle (A-Typ) zwischen Pr_2O_3 und Nd_2O_3 den Übergang zum reinen Neodymoxyd. Mit diesen qualitativen Feststellungen ist bereits eine Lücke geschlossen, die nach den Untersuchungen von McCULLOUGH²⁾ noch offen geblieben war; McCULLOUGH konnte auf seinen Diagrammen die bei uns mit A bezeichnete Phase nicht eindeutig identifizieren. Er vermutete nur, daß diese reich an Neodymoxyd ist.

3. Temperaturabhängigkeit der Phasenverhältnisse: Nach den Feststellungen von GUTH und Mitarbeitern¹⁴⁾¹⁷⁾

ist das System der Praseodymoxide stark temperaturabhängig, und zwar sinkt der Sauerstoffgehalt mit steigender Temperatur. Eine ähnliche

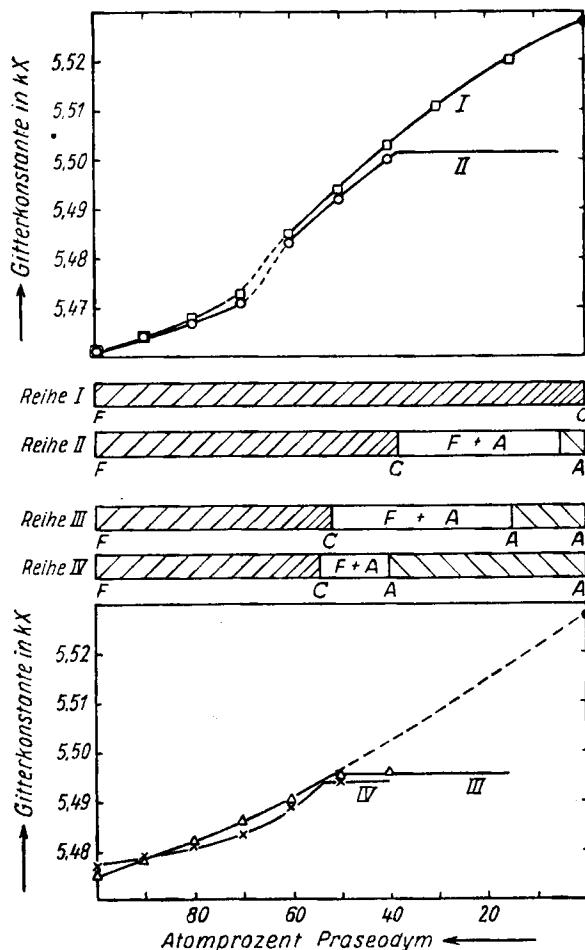


Abb. 1. Gitterkonstanten und Phasendiagramme des Systems Praseodymoxyd–Neodymoxyd. F = Fluorittyp; C = C-Sesquioxypytyp; A = A-Sesquioxypytyp; Meßpunkte: □ Reihe I, ○ Reihe II, △ Reihe III und × Reihe IV; ● Werte von G. BRAUER¹⁰⁾

¹⁷⁾ E. DANIEL GUTH, LE ROY EYRING, E. E. FERGUSON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3890 (1954).

Temperaturabhängigkeit muß man auch für das System Praseodymoxyd—Neodymoxyd annehmen. Dabei ist zu vermuten, daß der Einbau des (rein dreiwertigen) Neodymsesquioxys die Sauerstofftension des Praseodymoxys wesentlich steigert, also gleichsinnig wie die Temperaturerhöhung wirkt. Die Phasenbilder der Reihen II bis IV (Abb. 1) bestätigen diese Vermutung.

Die Phase A (Pr_2O_3 — Nd_2O_3 -Mischkristalle) wird mit zunehmender Temperatur breiter und erstreckt sich maximal über 40 Atomprozent. Das Praseodym liegt in dieser Phase rein dreiwertig vor, wie es auf Grund der Farbe und des Kristallbaues erwartet werden muß. (Der chemische Beweis wurde an den „zementgrauen“ Didymoxyden bereits 1902 durch R. MARC (l. c. S. 212) erbracht.)

Die Mischungslücke zwischen den Mischkristallen der Phasen A und F wird mit zunehmender Temperatur schmäler. Dieser Befund entspricht aber höchstwahrscheinlich nicht den wahren Verhältnissen. Wir führen die Verengung des Zweiphasengebietes in der Reihe IV auf folgendes zurück: Wie wir bereits gezeigt haben, nehmen die bei 1350°C gebrühten Mischoxyde beim Abschrecken wieder Sauerstoff auf. Bei den kubischen Mischkristallen vollzieht sich dieser Vorgang aus kristallchemischen Gründen leichter als bei den dicht gepackten hexagonalen Oxyden. Dadurch wird sich zwar am Existenzbereich der Phase A beim Abkühlen kaum etwas ändern, die Phase F dagegen wird sich auf Kosten der Mischungslücke verbreitern.

Erwartungsgemäß besitzt die sauerstoffreiche Mischkristallphase F bei der niedrigsten Temperatur die größte Ausdehnung. Bemerkenswert ist allerdings, daß sich diese Phase bis über 60 Atomprozent erstrecken kann. Ein solches Verhalten ist nur bei enger kristallchemischer Verwandtschaft möglich, die im Falle der Reihen II bis IV durch eine isodimorphe Umlagerung des Neodymoxys aus der Form A in die kubische C-Form erreicht wird. Mit einer vollständigen Mischbarkeit ist bei den Reihen II bis IV aus energetischen Gründen nicht zu rechnen, wie BRAUER und GRADINGER¹⁰⁾ gezeigt haben. Einen lückenlosen Übergang vom Fluorittyp in den C-Sesquioxotyp findet man nur dann, wenn bei der Energiebilanz der Betrag für die isodimorphe Umlagerung (A-Typ in C-Typ) nicht mehr durch die Mischkristallbildung aufgebracht werden muß. Dieser Fall ist bei unseren Versuchen auf Grund der besonderen Herstellungsbedingungen in der Reihe I verwirklicht.

4. Beziehungen zwischen Farbe, Gitterverhältnissen und Zusammensetzung der Mischkristalle: Wie eine vergleichende Betrachtung der Spalten 3 und 5 in den Tabellen 2 bis 4 lehrt, bestehen direkte Zusammenhänge zwischen den Farben der Mischoxyde und den

zugehörigen Gitterverhältnissen. So besitzen die hell-graublauen Proben durchweg die Struktur der hexagonalen A-Form (Mischkristalle aus dem blaßgrünen Pr_2O_3 und dem licht blauvioletten Nd_2O_3). Die dunkelbraunen bis schwarzen Präparate kristallisieren im Fluoritotyp (Mischkristalle aus den schwarzen Praseodymoxyden und dem hell blauvioletten Nd_2O_3). Mittlere Brauntöne weisen auf ein Zweiphasengebiet hin (Fluoritstruktur und A-Form). Je nach der Farbtiefe überwiegt in diesem Zweiphasengebiet auf den DEBYE-SCHERRER-Diagrammen das Interferenzmuster der kubischen oder der hexagonalen Phase.

Aus den Tabellen ist ferner ersichtlich, daß bei den Reihen II bis IV kein einfacher Zusammenhang zwischen Farbe und Zusammensetzung besteht; übrigens auf Grund der erörterten direkten Beziehungen zwischen Farbe und Gitterstruktur auch gar nicht erwartet werden kann. Nur wenn eine homogene Mischkristallreihe die verschiedenfarbigen Komponenten verbindet, kann mit kontinuierlichen Farbübergängen gerechnet werden. Diese treten beim System Praseodymoxyd—Neodymoxyd dann auf, wenn man die Nitratreihe zerstellt und bei niedriger Temperatur glüht (Reihe I). Wie deutlich die Farbabstufungen im Bereich mittlerer und vor allem kleiner Praseodymgehalte sind, geht aus der Tabelle 1 hervor. So kann man allein auf Grund der Farbe mit Sicherheit reines Nd_2O_3 von nur 0,05% Praseodym enthaltendem Neodymoxyd unterscheiden. Durch diesen Effekt lassen sich Rückschlüsse auf die Reinheit der bei solchen und ähnlichen Untersuchungen zur Verwendung gelangenden Neodymoxydpräparate ziehen. Wenn im gegebenen Fall bereits 0,05% Praseodym eine deutliche Farbänderung hervorrufen und wenn ein nächstfolgender Zusatz von 0,1% Praseodym wiederum eine beträchtliche Farbänderung ergibt, so kann die Anwesenheit größerer Mengen dieser Komponente mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß wir durch zweimalige Behandlung unserer Ausgangssubstanz mit dem Kationenaustauscher KPS 200 (Farbenfabrik Wolfen) unter Verwendung von β -Oxyäthyliminodiessigsäure als Elutionsmittel zu Neodymverbindungen der hier verwendeten vorzüglichen Reinheit gelangen¹⁸⁾.

5. Überlegungen zum Gang der Gitterkonstanten: Während in fast allen bisher bekannten Systemen anomaler Mischkristalle bei Seltenermoxyden entweder eine geradlinige oder schwach konvexe Kurvenkrümmung im Gang der Gitterkonstanten beobachtet wurde, finden wir beim System Praseodymoxyd—Neodymoxyd einen abweichenenden Verlauf (vgl. die Abb. 1). Man kann versuchen, diese Unterschiede

¹⁸⁾ LEOPOLD WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. (4) 3, 178 (1956).

qualitativ zu deuten, indem man das binäre System PrO_x — Nd_2O_3 in die ternäre Kombination PrO_2 — Pr_2O_3 — Nd_2O_3 aufschlüsselt. Ausgehend von einem bestimmten Verhältnis PrO_2 zu Pr_2O_3 können sich beim Einbau des Neodymoxyds offenbar folgende Effekte überlagern:

1. Das Verhältnis PrO_2 zu Pr_2O_3 bleibt beim Einbau des Neodymoxyds erhalten, so daß die Gitterkonstante des Mischkristalls einen normalen Anstieg zeigt.

(Gitterkonstante des PrO_x : 5,461 kX bzw. 5,475 kX; Gitterkonstante des Nd_2O_3 [halber Wert]: 5,528 kX.)

2. Das Verhältnis PrO_2 zu Pr_2O_3 verschiebt sich beim Einbau des Neodymoxyds zugunsten des Praseodymdioxyds, so daß die Gitterkonstante des Mischkristalls abfällt.

(Gitterkonstante von $\text{PrO}_{1,873}$: 5,455 kX; Gitterkonstante von $\text{PrO}_{1,693}$: 5,506 kX [Werte von G. BRAUER und H. GRADINGER³].)

3. Das Verhältnis PrO_2 zu Pr_2O_3 verschiebt sich beim Einbau des Neodymoxyds zugunsten des Praseodymsesquioxys, so daß die Gitterkonstante des Mischkristalls anomal stark ansteigt.

Fall 3 scheidet offensichtlich in dem von uns untersuchten Temperaturgebiet aus, wie aus Abb. 1 hervorgeht. Die Fälle 1 und 2 können so überlagert gedacht werden, daß sich die schwach konkave Kurvenkrümmung ergibt. Der Grad der Durchbiegung wird davon abhängen, welcher Einfluß dominiert. Für niedrige Temperaturen läßt sich vermuten, daß infolge der Begünstigung höheren Sauerstoffgehaltes und damit des Effektes 2 die Kurve sogar durch ein Minimum geht. In solchem Fall ließe sich auch erwarten, daß für eine ausgezeichnete Temperatur bzw. für ein gewisses schmales Temperaturintervall in dem Gang der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Systems ein anfänglicher Teil der Kurve nahezu parallel (von der Zusammensetzung nahezu unabhängig) verlaufen würde. Es könnte sein, daß ein solcher Umstand den Untersuchungen von McCULLOUGH² obgewaltet hat, welcher bei seinen luftgeglühten Proben des Systems Praseodymoxyd—Neodymoxyd bei einer Glühtemperatur von 600°C die Gitterkonstante bis zu 20 Atomprozent Neodym konstant auffand. McCULLOUGH selbst deutet seine Ergebnisse auf andere Art, indem er die Zusammensetzung „ Pr_6O_{11} “, welche analytisch stets sehr sauber beim Glühen von Praseodymoxyden an der Luft auftritt, als „ausgezeichneten und invarianten Punkt“ mit der definierten Gitterkonstanten 5,457 kX bezeichnet. Diese Gitterkonstante soll auch erhalten bleiben, wenn steigende Mengen Neodymoxyd zugesetzt werden. Die Phase „ Pr_6O_{11} “ ist danach nicht in der Lage, mit Neodymoxyd Mischkristalle zu bilden. Man muß annehmen, daß das zugesetzte Neodymoxyd als zweite Phase

auf den DEBYE-SCHERRER-Diagrammen erscheint. Das ist aber nach den eigenen Angaben McCULLOUGHS nicht der Fall. Der Autor meint jedoch, daß „deren diffuse Streustrahlung offensichtlich ist“. Diese Deutung erscheint uns nicht stichhaltig, da im allgemeinen auch bei Mischkristallen die Untergrundschwärzung infolge Gitterstörungen zunimmt, zum anderen ein Seltenerdoxyd sich wohl kaum bis zu 20 Atomprozent verbergen kann, selbst bei ungünstigen Bildungsbedingungen nicht.

Die exakte Entscheidung in diesem oder jenem Sinne läuft auf eine sorgfältige analytische Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs (des Anteils PrO_2) unserer Mischoxyde hinaus. Wegen der geringen uns zur Zeit dieser Untersuchungen verfügbaren höchstenreinen Substanzmengen konnten wir eine solche Bestimmung in den Rahmen dieser Veröffentlichung noch nicht aufnehmen. Wir haben indessen versucht, rechnerisch mit Hilfe bekannter Literaturwerte von BRAUER und GRADINGER³⁾ wenigstens näherungsweise den effektiven PrO_2 -Gehalt zu bestimmen.

Kennt man von einem seiner Zusammensetzung nach unbekannten mittleren Praseodymoxyd die Gitterkonstante, so kann man auf der von BRAUER und GRADINGER³⁾ für das System $\text{PrO}_2-\text{Pr}_2\text{O}_3$ ermittelten Kurve die zugehörige Zusammensetzung ablesen. Wir haben von dieser Überlegung bei unseren Versuchsreihen für die Praseodym—Neodymmischoxyde Gebrauch gemacht: Man kann zunächst das System $\text{PrO}_x-\text{Nd}_2\text{O}_3$ (anders ausgedrückt: $\text{PrO}_2-(\text{Pr}, \text{Nd})_2\text{O}_3$) formal mit dem System $\text{PrO}_x-\text{Pr}_2\text{O}_3$ (anders ausgedrückt: $\text{PrO}_2-\text{Pr}_2\text{O}_3$) vergleichen. Die Kurven der Gitterkonstanten müßten einander prinzipiell ähnlich sein. Unterschiede sind im wesentlichen nur auf Grund der verschiedenen Ionenradien zu erwarten. Bei deren Berücksichtigung ergeben sich aus dem Vergleich (in Anbetracht der beiden „Einfriertemperaturen“ 450°C und 720°C) die hypothetischen Kurven 2 und 3 der Abb. 2¹⁹). Die Kurven 2 und 3 in Abb. 2 entsprechen dem hypothetischen Gang der Gitterkonstanten unserer Versuchsreihen bei der Bedingung, daß beim Einbau des Neodymoxys in die Mischkristalle der mittleren Praseodymoxide keine Änderung des Verhältnisses $\text{PrO}_2:\text{Pr}_2\text{O}_3$ erfolgt. Abweichungen von der hypothetischen Kurve gestatten dann Aussagen über Änderungen dieses Verhältnisses.

Zur Ermittlung des effektiven PrO_2 - und $\text{PrO}_{1,5}$ -Gehaltes lesen wir auf den Kurven 2 und 3 der Abb. 2 zu unseren Gitterkonstanten der Mischkristallreihen I und III (als Beispiele) die zugehörigen Zusam-

¹⁹⁾ Anm.: Die Berechnung der hypothetischen Kurven erfolgte mit der Formel $a_x = a_0 - z \cdot 0,031$. Hierin ist a_x die gesuchte Gitterkonstante bei einer bestimmten Zusammensetzung z ; a_0 ist die Gitterkonstante nach BRAUER bei der gleichen Zusammensetzung, wobei $z \cdot 10^2$ Atomprozentangaben darstellen. Die Zahl 0,031 ist die Differenz der Gitterkonstanten des C-Typs von Pr_2O_3 und Nd_2O_3 (5,559—5,528 kX)

mensetzungen ab. Dabei verstehen wir unter p das auf der Abszisse abgelesene Verhältnis der Molprozente PrO_2 (a) zur Summe der Molprozente $\text{PrO}_{1,5}$ (b) und $\text{NdO}_{1,5}$ (c).

$$\frac{a}{b+c} = p. \quad (1)$$

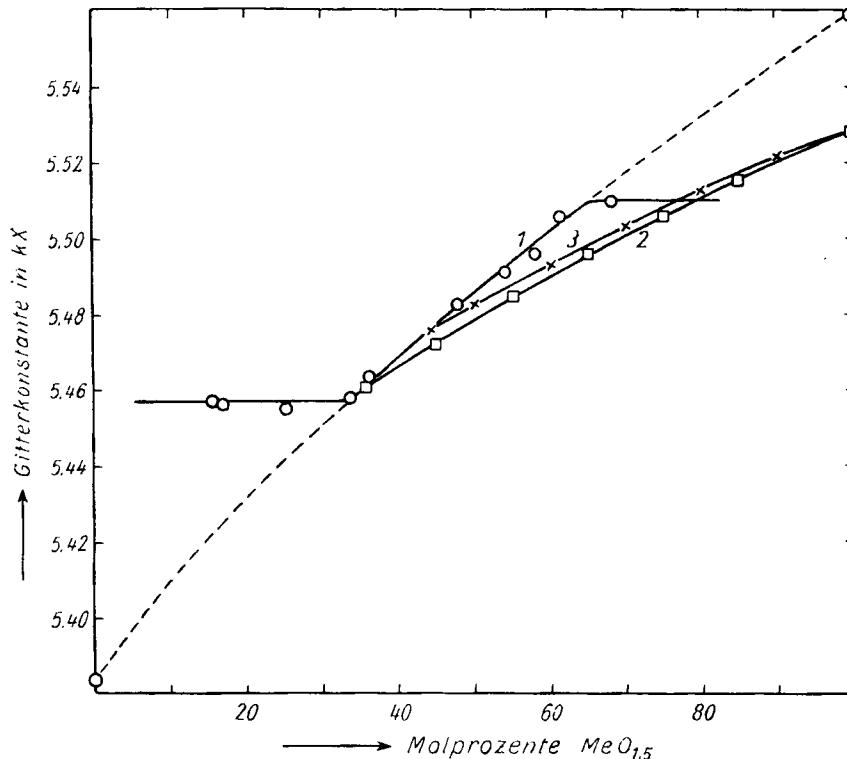


Abb. 2. ○ Für das System $\text{PrO}_2-\text{Pr}_2\text{O}_3$ ermittelte Kurve von G. BRAUER und H. GRADINGER³⁾ (Kurve 1). Mit Hilfe von Analogieschlüssen berechnete hypothetische Kurven für die Systeme $\text{PrO}_{1,82}-\text{Nd}_2\text{O}_3$ (□ Kurve 2) und $\text{PrO}_{1,78}-\text{Nd}_2\text{O}_3$ (× Kurve 3). Me = Praseodym bzw. Praseodym-Neodym

Gleichung (2) besagt, daß die Summe der Molprozente der beteiligten Oxyde gleich 100 sein muß.

$$a + b + c = 100. \quad (2)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich der effektive PrO_2 -Gehalt zu

$$a = \frac{100p}{p+1}$$

und der effektive $\text{PrO}_{1,5}$ -Gehalt zu

$$b = \frac{100}{p+1} - c.$$

Die Tabellen 6 und 7 enthalten außer den Werten für a und b noch die Werte x und x' als für Vergleichszwecke geeignete Größen (x aus der Formel PrO_x , x' aus der Formel $\text{SEO}_{x'}$, wobei SE die Gesamtmenge der vorhandenen Seltenen Erden (Pr^{IV} , Pr^{III} , Nd^{III}) umfaßt):

$$x = \frac{2a + 1.5b}{a + b};$$

$$x' = \frac{2a + 1.5b + 1.5c}{a + b + c}.$$

Die Abb. 3 und 4 geben im Diagramm das Zahlenmaterial der Tabellen 6 und 7 wieder. Wie aus den Kurven hervorgeht, wird die qualitative Deutung des anomalen Verlaufs der Gitterkonstanten (vgl. S. 221) durch die vorhergehenden Überlegungen gestützt. So nimmt beim Einbau des Neodymoxyds in das Kristallgitter für alle Reihen der Sauerstoffgehalt (bezogen auf Pr!) infolge einer teilweisen Oxydation des Praseodymsesquioxyds zu Praseodymdioxyd zunächst zu. Bei einem bestimmten Prozentsatz Neodymoxyd geht der Sauerstoffgehalt wieder zurück (Reihe I), oder es schließt ein Zweiphasengebiet an (Reihe III).

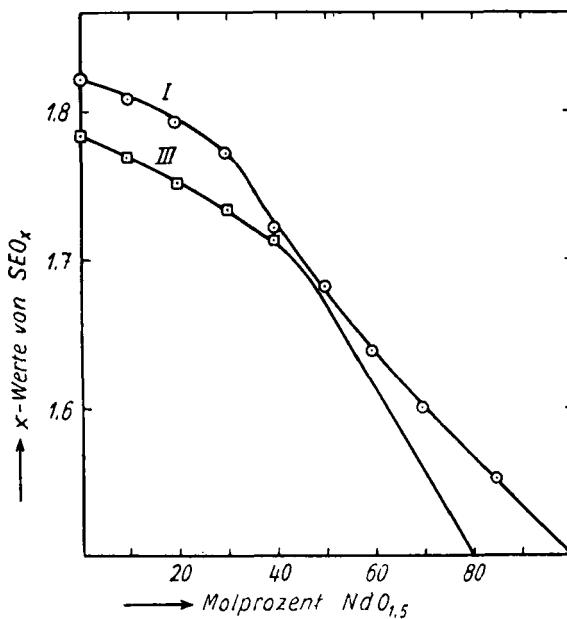


Abb. 3. Berechneter Anteil PrO_x in den Praseodym–Neodym-Mischoxyden. Berechnete Werte der Reihe I (○) und Reihe III (□)

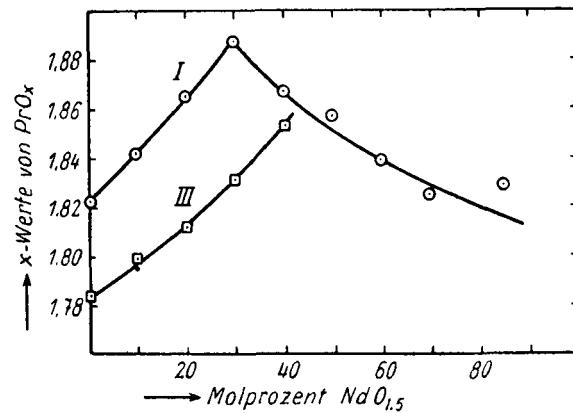


Abb. 4. Die Abhängigkeit des effektiven Sauerstoffgehaltes der Praseodym–Neodym-Mischoxyde von der Zusammensetzung. Berechnete Werte der Reihe I (○) und Reihe III (□)

Tabelle 6
Berechnungen zu Versuchsreihe I

Molprozente $\text{NdO}_{1,5}$ c	$\frac{a}{b+c}$ p	Molprozente PrO_2 a	Molprozente $\text{PrO}_{1,5}$ b	PrO_x x	$\text{SEO}_{x'}$ x'
0	1,800	64,3	35,7	1,822	1,822
9,8	1,611	61,7	28,5	1,842	1,809
19,6	1,410	58,5	21,9	1,865	1,793
29,5	1,198	54,5	16,0	1,887	1,773
39,4	0,797	44,4	16,2	1,867	1,722
49,4	0,570	36,3	14,3	1,857	1,682
59,4	0,379	27,5	13,1	1,839	1,688
69,5	0,245	19,7	10,8	1,825	1,599
84,7	0,111	10,0	5,3	1,829	1,551
100,0	0	0	0	—	1,500

Tabelle 7
Berechnungen zu Versuchsreihe III

Molprozent $\text{NdO}_{1,5}$ c	$\frac{a}{b+c}$ p	Molprozente PrO_2 a	Molprozente $\text{PrO}_{1,5}$ b	PrO_x x	$\text{SEO}_{x'}$ x'
0	1,315	56,8	43,2	1,784	1,784
9,8	1,168	53,9	36,3	1,799	1,770
19,6	1,009	50,2	30,2	1,812	1,751
29,5	0,875	46,6	23,9	1,831	1,734
39,4	0,748	42,8	17,8	1,853	1,714
100,0	0	0	0	—	1,500

Das erbrachte Zahlenmaterial könnte immerhin insofern bemerkenswert sein, als es in gewissem Sinne die Triebkraft für die betrachteten Effekte mit Hilfe eines Vergleichs verstehen lässt: Die von GUTH und Mitarbeitern¹⁴⁾ für das System PrO_x im Bereich zwischen $\text{PrO}_{1,833}$ und $\text{PrO}_{1,5}$ angegebenen Phasenverhältnisse stehen qualitativ und in einer ersten Näherung auch quantitativ in Beziehung zu den charakteristischen Bezirken unserer Gitterkonstantenkurven. So liegt bei der Reihe I das Gebiet zwischen 0 und etwa 30 Atomprozent Neodym ($\text{SEO}_{1,822}$ bis $\text{SEO}_{1,773}$) im Bereich der kubisch-flächenzentrierten Phase (Fluoritstruktur) $\text{PrO}_{1,833}$ — $\text{PrO}_{1,78}$. Der anomale Sprung im Gang der Gitterkonstanten zwischen 30 und 40 Atomprozent Neodym ($\text{SEO}_{1,773}$ — $\text{SEO}_{1,722}$) würde der rhomboedrischen Phase $\text{PrO}_{1,78}$ — $\text{PrO}_{1,71}$ entsprechen. Die kubisch-raumzentrierte Phase (C-Typ) schließt unmittelbar an. Damit

steht im Einklang, daß auf unseren DEBYE-SCHERRER-Diagrammen die schwachen Interferenzlinien, die sich dem C-Typ zuordnen lassen, erst ab 40 Atomprozent Neodym auftreten. Bei der Reihe III liegt bereits das Gebiet zwischen 0 und etwa 40 Atomprozent Neodym ($\text{SEO}_{1,784}$ bis $\text{SEO}_{1,714}$) im Bereich der rhomboedrischen Phase ($\text{PrO}_{1,78}$ — $\text{PrO}_{1,71}$). Die kubisch-raumzentrierte Phase $\text{PrO}_{1,71}$ — $\text{PrO}_{1,661}$ findet ihre Parallele im Bereich zwischen 40 und 50 Atomprozent Neodym ($\text{SEO}_{1,71}$ — $\text{SEO}_{1,66}$). Von da aus schließt sich die hexagonale Phase an, die dem Gebiet $\text{PrO}_{1,661}$ bis $\text{PrO}_{1,5}$ entspricht.

Der flache Anstieg der Gitterkonstantenkurven im Bereich niederer Nd-Gehalte wird nach dieser Gegenüberstellung verständlich. Das Kristallgitter gleicht den Einbau des Neodymoxyds durch die Umgruppierung (Oxydation) eines Teiles Praseodymsesquioxys in Praseodymди-oxyd aus. Dadurch werden die offenbar besonders stabilen Phasen (z. B.: „ Pr_6O_{11} “ ($\text{PrO}_{1,833}$ — $\text{PrO}_{1,78}$) in Form von „ SE_6O_{11} “) über einen größeren Bereich hin erhalten.

Leipzig, Institut für anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1956.