

Beiträge zur Trennung der Seltenen Erden. III

Röntgenographische Untersuchungen an Seltenerdoxyden

Zur Polymorphie des Neodymoxyds

VON LEOPOLD WOLF und H. BÄRNIGHAUSEN

Inhaltsübersicht

Im Zusammenhang mit Untersuchungen am System Praseodymoxyd-Neodymoxyd¹⁾ wurde an höchstgereinigtem Neodymoxyd die Umwandlung der kubischen C-Form in die hexagonale A-Form sowie die von anderer Seite beschriebene Rückverwandlung der A-Form in die C-Form erneut untersucht. Eine Rückverwandlung der A-Form in die C-Form konnte in keinem Falle verifiziert werden. Die polymorphe Umwandlung des Neodymoxyds $C \rightarrow A$ ist nicht reversibel. Für die Umwandlung $C \rightarrow A$ wurde der Einfluß von Lanthanoxyd und Samariumoxyd näher untersucht. Als Tiegelmaterial diente Sinterkorund; Platin erwies sich als untauglich.

Nach den grundlegenden Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT²⁾ treten die Sesquioxyde der Seltenen Erden in drei Modifikationen auf, einer hexagonalen A-Form ($D5_2$ -Typ des Strukturberichts der Z. Krist.), einer strukturell noch unaufgeklärten B-Form und einer kubischen C-Form ($D5_3$ -Typ des Strukturberichts). Die Existenzgebiete der drei Phasen hängen von der Temperatur, der Ordnungszahl des Seltenerd-kations und in einigen Fällen auch von den Herstellungsbedingungen des Sesquioxyds ab. Für das Neodymoxyd fand GOLDSCHMIDT²⁾ bei hohen Temperaturen (über 1000°C) die Form A und bei niederen Temperaturen die B-Form. Dieses Ergebnis wurde jedoch durch neuere Arbeiten von K. LÖHBERG³⁾ und A. JANDELLI⁴⁾ und auch unsere eigenen Untersuchungen nicht bestätigt. So ist es keinem der Autoren gelungen, die B-Form des Neodymoxyds zu erhalten. Als entsprechende Tieftemperaturmodifikation entdeckte LÖHBERG³⁾ die kubische C-Form bei der

¹⁾ Anmerkung: Vgl. die vorstehende Mitteilung in dieser Zeitschrift.

²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente IV und V (1925).

³⁾ K. LÖHBERG, Z. physik. Chem., Abt. (B) **28**, 402 (1935).

⁴⁾ A. JANDELLI, Gazz. chim. Ital. **77**, 312 (1947).

thermischen Zersetzung von Neodymnitrat. H. BOMMER⁵⁾ stellte die C-Form aus feinverteiltem metallischem Neodym durch langsame Oxydation an der Luft bei Zimmertemperatur und anschließendes Tempern bei 400° C dar.

Die vorliegende Arbeit behandelt den wechselseitigen Übergang der Modifikationen A und C. Hiermit hat sich bereits LÖHBERG³⁾ befaßt. Da uns die mitgeteilten Ergebnisse, wie nachstehend kurz erörtert sei, schwer verständlich erschienen, haben wir im Zuge unserer Untersuchungen über das System Praseodymoxyd-Neodymoxyd¹⁾ die Frage wieder aufgegriffen. Die Kristallstruktur des Neodymoxyds hängt bei Glühtemperaturen bis 850° C von den Herstellungsbedingungen ab, wie JANDELLI⁴⁾ und G. BRAUER und H. GRADINGER⁶⁾ gezeigt haben. Neodymoxalat, Neodymcarbonat und Neodymhydroxyd ergeben bei der thermischen Zersetzung die hexagonale A-Form, während Neodymnitrat die kubische C-Form des Oxyds bildet. Letztere lagert sich beim Erhitzen auf 1000° C rasch in die A-Form um. Nach LÖHBERG³⁾ soll sich durch anschließendes Glühen bei 700° C die C-Form zurückerhalten lassen, wie es einem enantiotropen Modifikationswechsel entsprechen würde. Dieser Befund erscheint uns deshalb zweifelhaft, weil man den nitratzersetzten Oxydproben ohne Not eine Art „Erinnerungsvermögen“ zusprechen müßte, da die auf anderem Wege dargestellten Oxyde keine Spur einer Umwandlung in die C-Form zeigen. Gegen die Angaben von LÖHBERG³⁾ schienen uns ferner auch die Ergebnisse von M. FOËX⁷⁾ und JANDELLI⁴⁾ zu sprechen, welche den analogen Modifikationswechsel C in A beim Praseodymesquioxid als eindeutig irreversibel erkannten.

Bei der Nachprüfung der LÖHBERGSchen Versuche zunächst unter strenger Befolgung der angegebenen Methodik (abgesehen vom Tiegelmaterial) konnten wir trotz mehrfacher Wiederholung in keinem Falle die beschriebene Reversibilität des Modifikationswechsels C in A bestätigen. Auch sehr lange Temperzeiten (bis 120 Std.) und die Wahl niedrigerer Glühtemperaturen (400° C), als sie für den Übergang A in C angegeben sind, führten niemals eine Rückverwandlung A → C herbei. Ebenso erfolglos blieb der Versuch, die Rückverwandlung von Keimbildungs- und Keimwachstumsvorgängen aus zu verstehen. Wir fertigten uns durch kurzzeitiges Glühen der C-Form bei 1000° C Oxydproben an, deren Röntgendiagramme noch deutlich die stärksten Interferenzlinien des C-Typs neben der A-Form erkennen ließen. Nachträgliches Glühen der Proben

⁵⁾ H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 273 (1939).

⁶⁾ G. BRAUER u. H. GRADINGER, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 209 (1954).

⁷⁾ M. FOËX, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**, 1717 (1947).

bei 700° C ergab keine Änderung des Intensitätsverhältnisses der Phasen, welches Ergebnis uns in doppelter Hinsicht bemerkenswert erscheint: Zunächst ergänzt der eben erwähnte negative Befund weitere von uns durchgeführte Versuche, bei denen wir durch langandauerndes Tempern (75 Std.) der C-Form bei 700° C eventuell einen Übergang in die A-Form zu erreichen suchten; weiterhin wird schon hierdurch der irreversible Verlauf der polymorphen Umwandlung $C \rightarrow A$ deutlich, da kristallchemische Hemmungen, wie sie an sich denkbar wären, durch das Vorhandensein von Keimen der Phase C ausgeschlossen sind.

Neben diesen Untersuchungen, die wir mit reinem Neodymoxyd⁸⁾ durchführten, prüften wir den Einfluß des Tiegelmaterials Platin (s. u.) sowie der Fremderden Lanthan, Praseodym und Samarium in Mengen von jeweils 1% auf den Modifikationswechsel C in A und umgekehrt. Auch mit den veränderten Bedingungen ließ sich in keinem Falle die Reversibilität des polymorphen Übergangs verifizieren. Lediglich die Umwandelgeschwindigkeit von der C-Form in die A-Form wurde durch die verschiedenen Zusätze stark beeinflusst, wie wir aus den Pulverdiagrammen gleichzeitig geglühter, aber unvollständig umgewandelter Proben durch Vergleich der relativen Phasenintensitäten entnehmen konnten. Platin, Praseodymoxyd und Lanthanoxyd verlangsamten die Reaktion $C \rightarrow A$, Samariumoxyd beschleunigt sie. Ein solcher Einfluß der Fremderden ist wenigstens qualitativ verständlich, obwohl wir in der Deutung der Effekte anfänglich glaubten Schwierigkeiten zu sehen, da wir von kristallchemischen Gesichtspunkten aus wohl auch Unterschiede erwarteten, aber zunächst annahmen, daß wenigstens Lanthanoxyd die Reaktion $C \rightarrow A$ beschleunigen, Samariumoxyd aber verzögern würde. Wir vermuteten dies, weil bekanntlich Lanthanoxyd bei den in Frage kommenden Temperaturen nur hexagonal auftritt (A-Form); Samariumoxyd ist nur kubisch (C-Form). Diese Überlegung berücksichtigt aber nicht die Herstellungsbedingungen der Proben. Wir hatten unsere Oxyde aus Nitratlösungen durch Eindampfen und anschließende thermische Zersetzung erhalten, wobei eine statistische Verteilung der Fremderden Lanthan und Samarium auf das kubische Gitter des Neodymoxyds angenommen werden darf. Eine Beeinflussung der Kristallstruktur kann dann nur durch die unterschiedliche Größe der Einzelionen, nicht aber durch kristallchemische Eigenschaften verursacht werden. Der experimentelle Befund läßt sich unter Berücksichtigung der Ionenradien alsdann wie folgt deuten: Die hexagonale A-Modi-

⁸⁾ Anm.: Über den Reinheitsgrad des verwendeten Neodymoxyds vgl. die vorstehende Mitteilung in dieser Zeitschrift.

fikation des Neodymoxyds ist merklich dichter gepackt als die kubische C-Form, wie ein Vergleich der Röntgendichten⁹⁾ zeigt.

Dichte der A-Form: $7,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Dichte der C-Form: $6,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Ein kleineres Ion (Sm^{3+}) als das Nd^{3+} wird daher die Bildung der A-Modifikation begünstigen, ein größeres (La^{3+}) dagegen erschweren. Zweifellos kann man von dieser Seite aus auch den verzögernden Einfluß des Praseodyms deuten, wobei die Fähigkeit zur Bildung sauerstoffreicherer Systeme eine wesentliche Rolle spielt, und worauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll.

Als Tiegelmaterial verwendeten wir bisher bei sämtlichen Untersuchungen an Seltenerdoxyden ausschließlich Sinterkorund. Angeregt durch die LÖHBERGSchen Untersuchungen prüften wir auch die Eignung von Platintiegeln, wobei wir folgendes festgestellt haben: Für die Behandlung zumindest von Neodymoxyd sind Platintiegel bei höheren Temperaturen ungeeignet. Ab etwa 1000°C tritt Neodymoxyd mit Platin stark in Wechselwirkung; das ursprünglich licht blauviolett gefärbte Neodymoxyd mit einem Reinheitsgrad von $> 99,95\%$, weist bereits nach dreistündigem Glühen eine schmutzig graue Nuance durch eingewandertes feinverteiltes Platin auf, und eine mikroskopische Untersuchung der Tiegelwandung läßt den Angriff leicht erkennen.

⁹⁾ Anm.: Wir haben die Röntgendichten mit Hilfe folgender Werte für die Gitterkonstanten der beiden Modifikationen berechnet: Hexagonale A-Form: $a = 3,831 \text{ \AA}$; $c = 5,999 \text{ \AA}$ (vgl. die vorstehende Mitteilung.) Kubische C-Form: $a = 11,078 \text{ \AA}$ (Wert von G. BRAUER⁶⁾).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1956.