

Beiträge zur Trennung der Seltenen Erden. VIII

Röntgenographische Untersuchungen am System Lanthanoxyd–Ytterbiumoxyd

VON LEOPOLD WOLF und HEINZ SCHWAB

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

La_2O_3 und Yb_2O_3 bilden trotz der verhältnismäßig großen Differenz ihrer Gitterkonstanten Mischkristalle. Diese Mischkristallbildung ist für die Yb_2O_3 -reiche Seite des Systems La_2O_3 – Yb_2O_3 näher untersucht worden. Die Mischkristalle besitzen Yb_2O_3 -Struktur (C-Form der Seltenerdsesquioxide, $D5_3$ -Typ). Die Gitterkonstanten verschieden zusammengesetzter und bei verschiedenen Temperaturen geglühter Oxydpräparate wurden bestimmt. Aus dem Gang der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Oxydgemisches konnte die jeweilige Mischbarkeitsgrenze ermittelt werden. Sie weist eine Abhängigkeit von der Glühtemperatur auf in der Richtung, daß sie für höhere Temperaturen nach niederen La_2O_3 -Gehalten verschoben wird. Es wurde versucht, diesen Effekt kristallchemisch zu deuten.

Für die äquimolekulare Zusammensetzung im System La_2O_3 – Yb_2O_3 konnte unter den angewandten Versuchsbedingungen eine für möglich gehaltene Perowskit- oder perowskitähnliche Struktur nicht quantitativ erhalten werden. Es wird jedoch gezeigt, daß in den untersuchten Oxydproben neben den Phasen A und C auch die Phase P vorhanden ist, und zwar mit zunehmender Glühtemperatur und -dauer in steigendem Maße.

Über Untersuchungen an Seltenerdoxydsystemen ist in der Literatur von verschiedenen Autoren berichtet worden^{1–5}). In den meisten Fällen handelt es sich dabei um Systeme, in denen heterotype Mischphasen auftreten.

Ob in einem binären Oxydsystem für gewisse Konzentrationsbereiche überhaupt Mischkristallbildung möglich ist, hängt sowohl von der kristallchemischen Verwandtschaft der beiden Komponenten als auch von der Differenz ihrer Gitterkonstanten ab. Kristallchemische Verwandt-

1) E. ZINTL u. U. CROATTO, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 79 (1939).

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

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

4) L. WOLF, H. BÄRNIGHAUSEN u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. **275**, 211 (1956).

5) L. WOLF, G. WOLFF u. H. BÄRNIGHAUSEN, J. prakt. Chem. **278**, 259 (1958).

schaft besteht zwischen La_2O_3 und Yb_2O_3 insofern, als beide Oxyde in der kubischen C-Form der Seltenerdsesquioxyde (D 5_3 -Typ des Strukturberichtes⁶⁾) kristallisieren, wobei jedoch zu bemerken ist, daß La_2O_3 bei Glühtemperaturen höher als 600 °C in der stabileren hexagonalen A-Form (D 5_2 -Typ des Strukturberichtes⁷⁾) auftritt⁸⁾, während Yb_2O_3 selbst aus seiner Schmelze in der C-Form kristallisiert⁹⁾. Für die äquimolekulare Zusammensetzung im System La_2O_3 – Yb_2O_3 handelt es sich um ein Mischoxyd vom formalen Typ ABO_3 . Ist A^{3+} ein relativ großes und B^{3+} ein relativ kleines Ion, kann das entsprechende Mischoxyd Perowskit- oder perowskitähnliche Struktur besitzen. Ob dies der Fall ist, sollte in der vorliegenden Arbeit des weiteren geklärt werden.

Experimentelles Verfahren

Zur Darstellung der Lanthanoxyd-Ytterbiumoxyd-Präparate dienten hochreines Lanthanoxyd ($\text{La}_2\text{O}_3 > 99,9\%$) und hochreines Ytterbiumoxyd ($\text{Yb}_2\text{O}_3 > 99,9\%$), welche durch Komplexelution nach L. WOLF und J. MASSONNE^{10–12)} gewonnen und zunächst in Maßlösungen von Lanthannitrat und Ytterbiumnitrat übergeführt wurden.

Um Oxydmischungen definierter analytischer Zusammensetzung zu erhalten, wurden entsprechende Volumina beider Maßlösungen vermischt und aus den mittels Ammoniak neutralisierten Lösungen Lanthanoxyalat und Ytterbiumoxyalat in der Siedehitze mittels Oxalsäure gemeinsam gefällt. Die Oxalatmischungen wurden alsdann bei 1000 °C zu den Oxydmischungen verglüht.

Um den Einfluß der Glüh Temperatur auf die resultierenden Phasenverhältnisse zu berücksichtigen, wurden bei der Weiterbehandlung folgende Glüh temperaturen und Glühzeiten eingehalten:

1000 °C	1350 °C	1500 °C
6–32 h	1–5 h	1/2 h

Als Tiegelmateriale verwendetet wir Sinterkorund. Nach Ablauf der Glühzeit wurden die Proben im Exsikkator über Ätzkali der Abkühlung auf Zimmertemperatur überlassen, unmittelbar anschließend die Pulveraufnahmen vorgenommen.

Durchmesser der Kammern: 57,3 mm; Filmeinlage: asymmetrisch nach M. STRAUMANIS und A. IEVINS¹³⁾; CuK-Strahlung mit $\lambda_{\alpha_1} = 1,5374$ kX und $\lambda_{\alpha_2} = 1,5412$ kX, mit Nickelfolien gefiltert; Expositionszeit 8 h (38 kV, 14 mA); Rundblenden 0,8 mm; Mark-Röhrchen: 0,15–0,50 mm Durchmesser.

⁶⁾ Strukturbericht der Z. Kristallogr. II, 38 (1937).

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

⁸⁾ A. JANDELLI, Gazz. chim. Ital. **77**, 312 (1947).

⁹⁾ E. STARITZKY, Anal. Chem. **28**, 2023 (1956).

¹⁰⁾ L. WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. **275**, 178 (1956).

¹¹⁾ L. WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. **277**, 14 (1958).

¹²⁾ L. WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. **277**, 21 (1958).

¹³⁾ M. STRAUMANIS u. A. IEVINS, Die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode, Berlin 1940.

Neben der Identifizierung der DEBYE-SCHERRER-Linienmuster und der halbquantitativen Abschätzung der Reflexintensitäten diente die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten als wichtigstes Mittel zur Aufklärung des Oxydsystems. Aus dem Gang der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischoxyde lassen sich genaue Schlußfolgerungen über Mischkristallbildung und die jeweiligen Mischbarkeitsgrenzen ziehen.

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Gitterkonstanten wurden zumeist durch Mitteilung der aus Glanzwinkeln $\theta > 70^\circ$ berechneten Werte erhalten (Methode der „letzten Linien“¹³⁾), wobei die Glanzwinkel zuvor nach HADDING¹⁴⁾ auf Absorption korrigiert wurden. In einigen Fällen zogen wir auch niedrigere Glanzwinkel zur Berechnung heran, weil im Bereich $\theta > 70^\circ$ nicht immer genügend scharfe Linien vorhanden waren. Die für die Gitterkonstanten gewonnenen Werte wurden zum Teil noch durch Eichaufnahmen (CeO₂ als Eichsubstanz mit $a = 5,400 \pm 0,001$ kX) oder mit Hilfe des Extrapolationsverfahrens nach BRADLEY und JAY¹⁵⁾ überprüft.

Tabelle 1
Versuchsreihe I
Glühbedingungen: 8 h bei 1000 °C

Mol % La ₂ O ₃	Gitterkonstante in kX	Phasenbild	relative Phasenintensitäten
0	10,414 ± 0,001 *	C	stst
2	10,425 ± 0,002	C	stst
4	10,440 ± 0,002	C	stst
6	10,452 ± 0,002	C	stst
8	10,469 ± 0,003	C	stst
10	10,469 ± 0,003	C	stst
12	10,476 ± 0,005	C + (A + P)	stst + sss**
14	10,474 ± 0,005	C + (A + P)	stst + sss
20	— ***	C + (A + P)	st + s

Erklärung zu den Tabellen 1 bis 3:

Sie Symbole für das Phasenbild haben folgende Bedeutung:

C = reines Yb₂O₃ bzw. Mischkristalle mit Yb₂O₃-Struktur (kubische C-Form),

A = reines La₂O₃ (hexagonale A-Form),

P = Perowskitphase von LaYbO₃ (vgl. letzter Abschnitt dieser Arbeit).

* Die Gitterkonstante von Yb₂O₃ wurde erneut bestimmt. Der erhaltene Wert stimmt mit dem von STARITZKY⁹⁾ angegebenen überein.

** Die zweite Intensitätsbezeichnung bezieht sich auf die Phasen, deren Symbole in Klammern gesetzt sind, wobei unberücksichtigt bleibt, mit welchem Anteil jede der beiden Phasen zur Intensität beisteuert.

*** Eine genaue Gitterkonstantenbestimmung war infolge Unschärfe der Linien für $\theta > 45^\circ$ trotz Anwendung längerer Glühzeiten nicht möglich.

¹⁴⁾ A. HADDING, Zbl. f. Min. (1921) 631.

¹⁵⁾ A. J. BRADLEY u. A. H. JAY, Proc. physic. Soc. 44, 563 (1932).

Tabelle 2
Versuchsreihe II
Glühbedingungen: 1 h bei 1350 °C

Mol % La ₂ O ₃	Gitterkonstante in kX	Phasenbild	relative Phasenintensitäten
0	10,414 ± 0,001	C	stst
1	10,420 ± 0,001	C	stst
2	10,428 ± 0,001	C	stst
3	10,435 ± 0,001	C	stst
4	10,440 ± 0,001	C	stst
5	10,439 ± 0,001	C	stst
6	10,436 ± 0,001	C	stst
8	10,437 ± 0,001	C + (A + P)	stst + sss
10	10,435 ± 0,001	C + (A + P)	stst + sss
12	10,436 ± 0,001	C + (A + P)	stst + ss
14	10,435 ± 0,001	C + (A + P)	st + s
20	10,436 ± 0,002	C + (A + P)	st + s
30	10,438 ± 0,003	C + (A + P)	st/m + m/s
40	10,437 ± 0,003	C + (A + P)	m + m

Tabelle 3
Versuchsreihe III
Glühbedingungen: 1/2 h bei 1500 °C

Mol % La ₂ O ₃	Gitterkonstante in kX	Phasenbild	relative Phasenintensitäten
0	10,414 ± 0,001	C	stst
2	10,423 ± 0,001	C	stst
4	10,431 ± 0,001	C	stst
6	10,430 ± 0,001	C	stst

Die Yb₂O₃-reiche Seite im System La₂O₃—Yb₂O₃ Experimentelle Ergebnisse

Wir vermuteten, daß im System La₂O₃—Yb₂O₃ bereits bei geringen Gehalten von La₂O₃ eine Mischbarkeitsgrenze zu beobachten sein

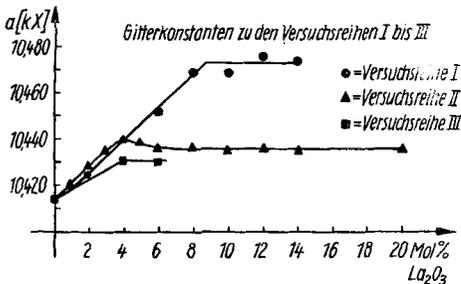


Abb. 1

würde, falls eine Mischkristallbildung überhaupt erfolgt. Deshalb änderten wir die Zusammensetzung der Mischoxydpräparate in verhältnismäßig kleinen Intervallen. Die Versuchsergebnisse sind vorstehend in Tabellenform zusammengefaßt.

Diskussion der Ergebnisse

Aus dem Gang der Gitterkonstanten der untersuchten Mischoxyde in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung geht hervor, daß Yb_2O_3 und La_2O_3 im Bereich hoher Yb_2O_3 -Gehalte Mischkristalle bilden. Die Vergrößerung der Gitterkonstanten ist innerhalb jeder der 3 Versuchsreihen bis zur Mischbarkeitsgrenze annähernd proportional dem Gehalt an La_2O_3 . Bei Versuchsreihe I ergibt sich aus der obigen Abbildung die Mischbarkeitsgrenze zu 8–9 Mol-% La_2O_3 und die Gitterkonstante des gesättigten Mischkristalls zu $a_M = 10,473 \pm 0,005$ kX. Bei Versuchsreihe II findet sich für 4 Mol-% La_2O_3 in der Kurve ein Maximum. Das dann folgende Absinken der Gitterkonstanten um etwa 0,004 kX liegt außerhalb der Fehlergrenze der bestimmten Werte. Die Mischbarkeitsgrenze befindet sich bei etwa 4 Mol-% La_2O_3 . Als Gitterkonstante des gesättigten Mischkristalls betrachten wir nicht das Maximum in der Gitterkonstantenkurve, sondern den von 6–40 Mol-% La_2O_3 konstanten Wert von $a_M = 10,436 \pm 0,001$ kX. Die Ergebnisse von Versuchsreihe I und II stimmen bis zur Mischbarkeitsgrenze von Versuchsreihe II im wesentlichen überein. Die wenigen Meßpunkte von Versuchsreihe III liegen deutlich tiefer als die von I und II, was nicht ohne weiteres erklärbar ist. Die Mischbarkeitsgrenze nehmen wir bei etwa 4 Mol-% La_2O_3 an. Die Gitterkonstante des gesättigten Mischkristalls ergibt sich daraus zu $a_M = 10,431 \pm 0,001$ kX.

Die beobachtete Verschiebung der Mischbarkeitsgrenze zu niederen Werten von La_2O_3 mit zunehmender Glühtemperatur läßt sich zwanglos deuten. Bei der Mischkristallbildung zwischen Yb_2O_3 und La_2O_3 im Bereich hoher Yb_2O_3 -Gehalte handelt es sich um einen typischen Isodimorphie-Effekt. Das im Überschuß vorhandene kubische Yb_2O_3 zwingt dem bei den angewandten Glühtemperaturen allein beständigen hexagonalen La_2O_3 den C-Sesquioxydtyp auf. Da die Beständigkeit des A-Typs beim La_2O_3 mit steigender Temperatur zunimmt, muß die Tendenz des La_2O_3 , eine selbständige A-Phase zu bilden, ebenfalls größer werden.

Die äquimolekulare Zusammensetzung im System La_2O_3 – Yb_2O_3

Bereits V. M. GOLDSCHMIDT¹⁶⁾ hat eine große Anzahl von ABO₃-Mischoxyden untersucht und festgestellt, daß in zahlreichen Fällen eine dem Perowskit (CaTiO_3) sehr ähnliche Struktur auftritt, welche in den

¹⁶⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH, T. BARTH u. G. LUNDE, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente.

Bereich der Möglichkeit rückt, wenn die Radien der beteiligten Ionen folgender Bedingung genügen:

$$R_A + R_O = t \cdot \sqrt{2} \cdot (R_B + R_O)$$

R_A : Radius des größeren Kations A^{3+} ,

R_B : Radius des kleineren Kations B^{2+} ,

R_O : Radius des Ions O^{2-} ,

t : Toleranzfaktor, Werte zwischen 0,8 und 1,0).

Für das Mischoxyd $LaYbO_3$ erhält man unter Verwendung der GOLDSCHMIDTSchen Radien einen Toleranzfaktor von $t = 0,77$.

Bedenkt man, daß bei über 30 durch GELLER und Mitarbeiter¹⁷⁻¹⁹⁾ in neuerer Zeit untersuchten Verbindungen von deformierter Perowskitstruktur $t > 0,80$ und nur in einem Falle ($YScO_3$) $t < 0,80$ ($\sim 0,79$) ist, dann mag das Auftreten einer solchen Struktur für das Mischoxyd $LaYbO_3$ zwar als nicht sehr wahrscheinlich aber doch noch als möglich gelten. Bei einem derartigen Grenzfall spielen naturgemäß die experimentellen Bedingungen (hier vor allem Glühtemperatur und -dauer) eine ausschlaggebende Rolle, zumal es sich um eine Reaktion im festen Zustand handelt.

Wir versuchten zunächst, die Pulverdiagramme der unter den bereits angegebenen Bedingungen geglühten Oxydpräparate mit 20,30 . . . 80Mol-% La_2O_3 mit Hilfe der berechneten Diagramme des La_2O_3 ²⁰⁾ („A-Diagramm“) und des an La_2O_3 gesättigten Mischkristalls („C-Diagramm“) zu deuten. Besonderen Wert legten wir hierbei auf die äquimolekulare Zusammensetzung. Es ergab sich, daß die Diagramme der bei 1000 °C geglühten Proben hinsichtlich der Linienlage (Glanzwinkelwerte) auf diese Weise im wesentlichen zu deuten waren. Jedoch zeigten einige Linien eine höhere Intensität, als man erwarten durfte. Weiterhin trat bei allen Diagrammen eine Linie auf, welche keinem der beiden Vergleichsdiagramme zugeordnet werden konnte. Bei den Diagrammen der bei 1350 °C bzw. 1500 °C geglühten Proben (äquimolekularer Zusammensetzung) zeigte sich eine Änderung dahingehend, daß die oben erwähnte nicht deutbare Linie an Intensität gewann, und auch noch weitere Linien auftreten, welche weder dem C- noch dem A-Diagramm zugeordnet werden können.

¹⁷⁾ S. GELLER u. E. A. WOOD, Acta Cryst. **9**, 563 (1956).

¹⁸⁾ S. GELLER u. V. B. BALA, Acta Cryst. **9**, 1019 (1956).

¹⁹⁾ S. GELLER, Acta Cryst. **10**, 243 (1957).

²⁰⁾ Die Gitterkonstanten des hexagonalen La_2O_3 wurden von uns erneut zu $a = 3,929 \pm 0,001$ kX und $c = 6,122 \pm 0,003$ kX bestimmt.

Diese Ergebnisse legten die Vermutung nahe, daß neben der C- und der A-Phase noch eine dritte Phase (Perowskitphase: „P-Phase“) in Erscheinung tritt, deren Bildung durch Erhöhung der Glüh­temperatur und Verlängerung der Glühzeit begünstigt wird, die aber unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht quantitativ antsteht.

Nach Abschluß unserer experimentellen Untersuchungen berichteten SCHNEIDER und ROTH²¹⁾, daß u. a. auch bei dem Mischoxyd LaYbO_3 eine Perowskitstruktur auftritt (die Autoren arbeiteten mit wesentlich höheren Glüh­temperaturen — bis zu 1900°C — und längeren Glühzeiten). Mit Hilfe der von diesen Autoren für LaYbO_3 angegebenen Gitterkonstanten ($a = 5,85 \text{ \AA}$; $b = 8,41 \text{ \AA}$; $c = 6,02 \text{ \AA}$) und von Indices aus einer Arbeit von DALZIEL und WELCH²²⁾ berechneten wir daraufhin ein weiteres Vergleichsdiagramm („P-Diagramm“), wobei auch die in letzterer Arbeit gegebenen Anhaltspunkte für die Intensität der Pulverreflexe recht wertvoll waren.

Unter Berücksichtigung des P-Diagramms ergibt sich folgendes: Bei einer Glüh­temperatur von 1000°C sind im Mischoxyd LaYbO_3 im wesentlichen die Phasen A und C vorhanden, obgleich die Phase P zwar nur schwach, aber doch nachweisbar in Erscheinung tritt. Bei höheren Glüh­temperaturen (1350°C bzw. 1500°C) gewinnt die Phase P an Ausmaß, wird aber nicht quantitativ gebildet. Es folgt dies daraus, daß Linien auftreten, welche mit Hilfe des P-Diagramms allein nicht gedeutet werden können und daß die Intensität zahlreicher Linien nur dann befriedigend erklärt werden kann, wenn auch das A- und das C-Diagramm mit herangezogen werden. Hierzu ist noch zu bemerken, daß ein kurzzeitiges Erhitzen ($1/2$ Stunde) der Oxydproben auf 1500°C die Bildung der Phase P nicht so stark fördert wie das längere Glühen (4–5 Stunden) der Proben bei 1350°C .

Die Diagramme von kurzzeitig auf 1350°C oder auf 1500°C erhitzten Proben sind praktisch völlig gleich, während durch längeres Glühen bei 1350°C eine Aufspaltung bestimmter Linien erzielt wird, die nach DALZIEL und WELCH²²⁾ für die Phase P charakteristisch ist. Offensichtlich wird selbst bei einer Temperatur von 1500°C die Zeit von einigen Stunden benötigt, damit sich ein dieser Temperatur entsprechendes Gleichgewicht zwischen den einzelnen Phasen einstellen kann.

Die Phase P tritt unseren Beobachtungen entsprechend nicht nur im äquimolekularen Oxydgemisch auf, sondern sie ist bereits im Yb_2O_3 -reichen Gebiet oberhalb der jeweiligen Mischbarkeitsgrenze nachweisbar (vgl. die Tabellen oben). Wir halten es für möglich, daß neben der als Begründung für die Verschiebung der Mischbarkeitsgrenze angenomme-

²¹⁾ S. J. SCHNEIDER u. R. S. ROTH, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 115 (1960).

²²⁾ J. A. W. DALZIEL u. A. J. E. WELCH, Acta Cryst. **13**, 956 (1960).

nen größeren Stabilität der A-Form des Lanthanoxyds bei höherer Temperatur auch die hier behandelte Bildung der Phase P einen gleichgerichteten Einfluß haben kann.

Auswertung und Interpretation der von dreiphasigen Oxydproben erhaltenen Diagramme wurden durch Linienverbreiterung vor allem bei größeren Glanzwinkeln (Gitterstörungen) und Linienüberlagerungen der benutzten Vergleichsdiagramme erschwert.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1961. c

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigentell: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;
Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5065

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 172/61