

Beiträge zur Trennung der Seltenen Erden. IX

## **Die Systeme Terbiumoxid—Yttriumoxid und Terbiumoxid—Erbiumoxid**

Von L. WOLF und H. SCHWAB

Mit 4 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Es werden die strukturellen Verhältnisse von an Luft geglühten Proben der Systeme Terbiumoxid—Yttriumoxid und Terbiumoxid—Erbiumoxid erörtert. Aussagen über die Kristallstruktur und die Gitterdimensionen stehen im Vordergrund. Zugleich gilt das Interesse der analytischen Erfassung des disponiblen Sauerstoffs.

Die Gitterkonstanten beider Systeme weisen in Abhängigkeit vom Gehalt an Terbiumoxid einen ungewöhnlich anomalen Gang auf, welcher zu erklären versucht wird. Die technische Verwendung der Oxidmischungen in den aufgefundenen Unstetigkeitsbereichen bietet sich an.

---

Unter den binären Oxidmischungen der Seltenen Erden sind Systeme der oben genannten Art bereits früher beschrieben worden<sup>1-4</sup>), (Praseodymoxid-Neodymoxid; Praseodymoxid—Yttriumoxid). Sie unterscheiden sich sowohl von den reinen Sesquioxidsystemen, in denen unabhängig vom Mischungsverhältnis beide Komponenten in der Oxydationsstufe III vorliegen<sup>5</sup>), als auch von den Oxidkombinationen, in denen eine der beiden Komponenten ausschließlich in der Oxydationsstufe IV auftritt; nämlich dadurch, daß der Oxydationszustand der höher oxydierbaren Komponente, im allgemeinen von der Zusammensetzung des Gemisches abhängig ist. Dementsprechend findet sich der Sauerstoffindex der höher oxydierbaren Komponente zwischen den Werten 1,5 und 2,0 veränderlich, wobei der sogenannte disponible Sauerstoff, welcher den über 1,5 liegenden Indizes entspricht, ins Interesse rückt.

<sup>1</sup>) L. WOLF, H. BÄRNIGHAUSEN u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. **275**, 211 (1956).

<sup>2</sup>) L. WOLF, G. WOLFF u. H. BÄRNIGHAUSEN, J. prakt. Chem. **278**, 259 (1958).

<sup>3</sup>) J. D. McCULLOUGH, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1386 (1950).

<sup>4</sup>) J. D. McCULLOUGH u. J. D. BRITTON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5225 (1952).

<sup>5</sup>) Vgl. u. a. L. WOLF u. H. SCHWAB, J. prakt. Chem. **285**, 337 (1961).

Bevor wir über unsere Untersuchungen an den Systemen Terbiumoxid—Yttriumoxid und Terbiumoxid—Erbiumoxid im einzelnen berichten, sei zur Struktur der beteiligten Oxide einiges bemerkt: Yttriumoxid und Erbiumoxid kristallisieren lediglich in der C-Form der Seltenerdsesquioxide (D  $5_3$ -Typ des Strukturberichts<sup>6)</sup>).

Bei den Terbiumoxiden sind die Verhältnisse weit komplizierter. Nach neuesten, sehr gründlichen Untersuchungen von BAENZIGER et al.<sup>7)</sup> existieren im System Terbium—Sauerstoff fünf deutlich ausgeprägte Phasen mit beträchtlicher Stabilität und nur begrenzter Homogenitätsbreite. Es sind dies

- TbO<sub>1,500</sub> (kubisch-raumzentriert, C-Form, D  $5_3$ -Typ)
- TbO<sub>1,715</sub> (rhomboedrisch)
- TbO<sub>1,81</sub> (triklin)
- TbO<sub>1,83</sub> (rhomboedrisch)
- TbO<sub>2,0</sub> (kubisch-flächenzentriert, Fluorittyp, C 1-Typ<sup>8)</sup>).

Außerdem ist TbO<sub>1,500</sub> aus der Schmelze in der monoklinen B-Form erhalten worden. Die weniger symmetrischen Strukturen stellen nur minimal deformierte Würfel dar, wie eine Betrachtung der Pseudozelldimensionen lehrt. Mit der üblichen Pulverkamera (57,3 mm Durchmesser) findet man infolge des verhältnismäßig geringen Auflösungsvermögens kubische Strukturen.

### Darstellung der Mischoxidpräparate und Röntgenuntersuchung

Zur Darstellung der Mischoxidpräparate dienen spektralreines Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 99,9%) und Erbiumoxid (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 99,9%) sowie hochreines Terbiumoxid (Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 99,5%, Spuren Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), die durch Komplexelution nach L. WOLF und J. MASSONNE<sup>9-11)</sup> gewonnen wurden. Oxidmischungen definierter analytischer Zusammensetzung (in bezug auf das Verhältnis Tb:Y bzw. Er) wurden auf eine bereits früher beschriebene Weise<sup>5)</sup> hergestellt. Die die Methodik der Röntgenuntersuchungen betreffenden Einzelheiten stimmen im wesentlichen ebenfalls mit bereits früher gemachten Angaben<sup>5)</sup> überein.

<sup>6)</sup> Strukturbericht Z. Kristallogr. II, 38 (1937).

<sup>7)</sup> N. C. BAENZIGER, H. A. EICK, H. S. SCHULTZ u. L. EYRING, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2219 (1961).

<sup>8)</sup> Strukturbericht Z. Kristallogr., I, 138 (1931).

<sup>9)</sup> L. WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. **275**, 178 (1956).

<sup>10)</sup> L. WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. **277**, 14 (1958).

<sup>11)</sup> L. WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. **277**, 21 (1958).

### Die Systeme $TbO_{1,5} - YO_{1,5}$ und $TbO_{1,5} - ErO_{1,5}$

Da uns ein Vergleich zwischen den Sesquioxidsystemen und den Systemen  $TbO_x - SEO_{1,5}$  ( $SE = Y$  bzw.  $Er$ ) als recht zweckvoll erschien, untersuchten wir zunächst die zuerst genannten Systeme.

#### Experimentelles

Nach PRANDTL und RIEDER<sup>12)</sup> soll es möglich sein, durch mehrstündiges Erhitzen von braunem Terbiumoxid auf 800°C im Stickstoffstrom vollständig das weiße Sesquioxid zu erhalten. Wir glühten deshalb kleine Proben von Terbiumoxid bei etwa 1000°C in nach MAYER und RONGE<sup>13)</sup> sorgfältig gereinigtem und anschließend über Calciumchlorid und Phosphorpentoxid getrockneten Stickstoff. Die Oxidproben waren nach dem Erkalten im Stickstoffstrom an der Oberfläche im allgemeinen rein weiß, im Inneren jedoch meist gelblich gefärbt, was offensichtlich an der zu geringen Diffusionsgeschwindigkeit des abzugehenden Sauerstoffs liegt. Auch ein Erhitzen auf 1350°C im Stickstoffstrom zeigte keine wesentlich besseren Ergebnisse, so daß wir zur Reduktion der Proben mit Wasserstoff übergingen. PRANDTL und RIEDER<sup>12)</sup> hatten bei der Reduktion von Terbiumoxiden die Erfahrung gemacht, daß gewöhnlicher Bombenwasserstoff oder sogar aus forensischem Zink und Säure bzw. aus Silicium und Natronlauge entwickelter Wasserstoff selbst nach sorgfältiger Reinigung stets Anlaß zur Bildung eines dunklen Anfluges auf dem Erdoxid war. Wir verwendeten deshalb zur Reduktion unserer Oxide nur Elektrolyt-Bombenwasserstoff, den wir nochmals sorgfältig reinigten und trockneten, wie bereits oben bei Stickstoff angegeben. Führten wir die Reduktion bei 1000°C durch, erhielten wir ein durch und durch weißes Oxid, bei 1350°C zeigte sich jedoch mitunter ein grauer Anflug. Um für Röntgenaufnahmen gut geeignete Präparate zu erhalten, reduzierten wir zunächst eine Stunde bei 1000°C im Wasserstoffstrom, stellten dann auf Stickstoff um, heizten auf 1350°C hoch und ließen nach einer Stunde Glühdauer im Stickstoffstrom auf Zimmertemperatur abkühlen. So erhaltene Oxidproben waren rein weiß. Bei den Mischoxiden angewendet, erhielten wir mit dieser Verfahrensweise im Falle der Reihe  $TbO_{1,5} - YO_{1,5}$  rein weiße, im Falle der Reihe  $TbO_{1,5} - ErO_{1,5}$  rein weiße bis schwach rosa gefärbte Präparate.

#### Ergebnisse und Diskussion

Röntgenaufnahmen der Mischoxidproben ergaben durchweg sehr gut auswertbare Diagramme mit großer Linienschärfe. Für die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten konnten zahlreiche Dubletts im Bereich hoher Glanzwinkel verwendet werden. Auf allen Diagrammen wurde nur das für die C-Form der Seltenerdsesquioxide charakteristische Muster beobachtet. Trägt man die ermittelten Gitterkonstanten der Mischoxide gegen ihre Zusammensetzung auf, so erhält man eine Gerade, die die Gitterkonstante von  $Tb_2O_3$  mit der von  $Y_2O_3$  bzw.  $Er_2O_3$  verbindet. Für die Sesquioxidsysteme gilt also die VEGARDSche Regel streng. Eine Mischungslücke konnte in keinem der beiden Fälle beobachtet werden, was auch von vornherein in Anbetracht der

<sup>12)</sup> W. PRANDTL u. G. RIEDER, Z. anorg. allg. Chem. **238**, 225 (1938).

<sup>13)</sup> F. R. MAYER u. G. RONGE, Z. angew. Chem. **52**, 637 (1939).

geringen Differenz der Gitterkonstanten der einzelnen Komponenten unserer Systeme zu erwarten war. So beträgt die genannte Differenz beim Paar  $\text{TbO}_{1,5}\text{--Y}\text{O}_{1,5}$   $0,122 \text{ kX} = 1,15\%$ , beim Paar  $\text{TbO}_{1,5}\text{--Er}\text{O}_{1,5}$   $0,179 \text{ kX} = 1,69\%$  (in beiden Fällen auf den Mittelwert der jeweiligen Konstanten bezogen). In den folgenden Tab. 1 und 2 werden die experimentell ermittelten Gitterkonstanten aufgeführt. Sie sind Werten gegenüber gestellt, die man durch Berechnung aus den Gitterkonstanten der entsprechenden Partner auf Grund der VEGARDSchen Regel erhalten kann. Es gilt für die Konstante  $a$  einer bestimmten Zusammensetzung

$$a = a_{\text{Y}_2\text{O}_3} + \Delta a_{(\text{Tb}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3)} \cdot \frac{\text{Atom \%Tb}}{100}$$

bzw.

$$a = a_{\text{Er}_2\text{O}_3} + \Delta a_{(\text{Tb}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3)} \cdot \frac{\text{Atom \%Tb}}{100}$$

Da die Konstanten der Ausgangsoxide mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,001 \text{ kX}$  bestimmt worden sind, muß für die berechneten Werte der doppelte Fehler angenommen werden. Die sehr gute Übereinstimmung von experimentell ermittelten und berechneten Werten unterstreicht nochmals die Gültigkeit der VEGARDSchen Regel bei den Sesquioxidsystemen.

Tabelle 1  
System  $\text{TbO}_{1,5}\text{--Y}\text{O}_{1,5}$

Atom-% Tb	experimentell ermittelte Gitter- konstante in kX	berechnete Gitter- konstante in kX
0	$10,584 \pm 0,001^*$	—
10	$10,597 \pm 0,002$	$10,596 \pm 0,002$
20	$10,610 \pm 0,002$	$10,608 \pm 0,002$
30	$10,622 \pm 0,002$	$10,621 \pm 0,002$
40	$10,634 \pm 0,002$	$10,633 \pm 0,002$
50	$10,646 \pm 0,002$	$10,645 \pm 0,002$
60	$10,659 \pm 0,002$	$10,657 \pm 0,002$
70	$10,671 \pm 0,002$	$10,669 \pm 0,002$
80	$10,683 \pm 0,002$	$10,682 \pm 0,002$
90	$10,695 \pm 0,002$	$10,694 \pm 0,002$
100	$10,706 \pm 0,001^*$	—

### Die Systeme $\text{TbO}_x\text{--Y}\text{O}_{1,5}$ und $\text{TbO}_x\text{--Er}\text{O}_{1,5}$

#### Experimentelles

Bei den an Luft geglühten Mischoxidproben spielen naturgemäß die Glüh- und Abkühlungsbedingungen eine ausschlaggebende Rolle für die Reproduzierbarkeit des Gehaltes an disponiblen Sauerstoff. Wir versuchten deshalb von vornherein in dieser Hinsicht

Tabelle 2  
System  $TbO_{1,5}$ — $ErO_{1,5}$ 

Atom-% Tb	experimentell ermittelte Gitter- konstante in kX	berechnete Gitter- konstante in kX
0 .	10,527 ± 0,001*)	—
10	10,545 ± 0,002	10,545 ± 0,002
20	10,563 ± 0,002	10,563 ± 0,002
30	10,581 ± 0,002	10,581 ± 0,002
40	10,598 ± 0,002	10,599 ± 0,002
50	10,617 ± 0,002	10,617 ± 0,002
60	10,635 ± 0,002	10,634 ± 0,002
70	10,653 ± 0,002	10,652 ± 0,002
80	10,671 ± 0,002	10,670 ± 0,002
90	10,689 ± 0,002	10,688 ± 0,002
100	10,706 ± 0,001*)	—

\*) Die Gitterkonstanten von  $Tb_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  und  $Er_2O_3$  wurden erneut bestimmt. Der Wert für  $Tb_2O_3$  stimmt mit dem bisher wohl genauesten Wert von BAENZIGER et al<sup>7)</sup> genau überein. Der Wert für  $Y_2O_3$  stimmt mit dem von STARITZKY<sup>14)</sup> genau überein, während der Wert für  $Er_2O_3$  etwas tiefer (0,002 kX) liegt als der von STARITZKY angegebene.

möglichst vergleichbar zu arbeiten. Um auch die hier in Frage kommenden Präparate in einem für Röntgenaufnahmen geeigneten Zustand zu erhalten, erhitzen wir sie zunächst auf 1200 °C im Quarzrohr, lassen dann innerhalb einer halben Stunde auf 650 °C abkühlen und hielten diese Temperatur einige Stunden auf mindestens ± 5° konstant. Anschließend wurde im Vakuum (0,10—0,05 Torr) auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Die so behandelten Proben zeigten bis zu einem Gehalt von etwa 50 Atom-% Tb fast rein weiße Farbe, von 60—80 Atom-% Tb schmutzig gelbes Aussehen (das gilt für das System  $TbO_x$ — $YO_{1,5}$ , das als erstes untersucht wurde). Die 90 Atom-% Tb enthaltende Probe und das reine Terbiumoxid waren braun bis schwarzbraun gefärbt. Die sehr hell gefärbten Proben hatten offenbar nur geringe Mengen Sauerstoff aufgenommen, so daß eine röntgenographische Untersuchung als nicht lohnend erschien. Man kann annehmen, daß bei Gehalten bis zu 80 Atom-% Tb eine wesentliche Sauerstoffaufnahme erst bei Temperaturen unterhalb 650 °C auftritt oder daß während der Evakuierung (Zeitdauer von maximal 5 Minuten) der größte Teil des bei 650 °C aufgenommenen Sauerstoffs wieder abgepumpt wird, wenn dies im allgemeinen auch im Widerspruch zu der bei solchen Vorgängen beobachteten geringen Reaktionsgeschwindigkeit steht<sup>15)</sup>. In der Folge schreckten wir unsere Proben nicht mehr im Vakuum, sondern an Luft auf Zimmertemperatur ab. Die so behandelten Oxide zeigten eine charakteristische Farbabstufung von sehr hellen Brauntönen bis zum kräftigen Braun bzw. Schwarzbraun des reinen Terbiumoxids (s. Tab. 3 und 4). Da wir bei einem Versuch

<sup>14)</sup> E. STARITZKY, *Analyt. Chem.* **28**, 2023 (1956).

<sup>15)</sup> E. D. GUTH u. L. EYRING, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5242 (1954).

alle für die Röntgenuntersuchung in Frage kommenden Mischoxidproben gleichzeitig erhitzt und abgekühlt, dürfen hinreichend gleiche Bedingungen für alle am Versuch beteiligten Präparate angenommen werden. Ungeachtet dessen zeigte eine beim System  $TbO_x - YO_{1,5}$  nachträglich durchgeführte Ergänzungsreihe Ergebnisse (die in Tab. 3 mit \*) gekennzeichneten Werte), die sich gut in das durch die erste Versuchsreihe gewonnene Bild einordneten, so daß die Reproduzierbarkeit unserer Ergebnisse außer Zweifel stehen dürfte.

Tabelle 3

System  $TbO_x - YO_{1,5}$ 

Glühbedingungen: 1 Stunde bei 1200 °C, 1/2 Stunde Abkühlungszeit, 3 Stunden bei 650 °C

Atom-% Tb	Gitterkonstante in kX	Phasenbild	Farbe	Linienstärke
0	10,584 ± 0,001	C	rein weiß	sehr groß
10	10,597 ± 0,002	C	heller	sehr groß
20	10,608 ± 0,002	C	ocker	sehr groß
30	10,618 ± 0,002	C	hellbraun bis braun	sehr groß
35	10,618 ± 0,002*	C		groß
40	10,625 ± 0,005	C		sehr gering
	10,622 ± 0,005*	C		sehr gering
42,5	10,591 ± 0,004*	C—F		gering
45	10,578 ± 0,003*	C—F	zunehmend braun mit rotbraunem Stich	gering
47,5	10,576 ± 0,002*	C—F		groß
50	10,576 ± 0,002	C—F		sehr groß
	10,574 ± 0,002*	C—G	sehr groß	
55	10,570 ± 0,002*	C—F		sehr groß
60	10,570 ± 0,002	C—F	sehr groß	
70	10,573 ± 0,002	C—F	braun	groß
80	10,586 ± 0,004	C—F bzw. R	kräftig braun	gering
90	10,600 ± 0,005	C—F bzw. R	kräftig braun	sehr gering
100	10,600 ± 0,005	C—F bzw. R	dunkel- bis schwarzbraun	sehr gering

Anmerkungen zu Tab. 3 und 4:

Die Gitterkonstanten sind in beiden Reihen bis zu 70 Atom-% Tb auf Grund von Reflexen berechnet worden, die eindeutig der C-Sesquioxidstruktur zuzuordnen sind. Es muß jedoch bemerkt werden, daß für höhere Zusammensetzungen als 40 Atom-% Tb im Bereich großer Glanzwinkel Reflexe geringer Intensität der ursprünglichen C-Struktur relativ an Intensität gewinnen (z. B. (13, 1, 0), (10, 6, 6), (13, 2, 1), (12, 4, 4), (13, 3, 0)), während Reflexe großer Intensität fast vollständig verschwinden (z. B. (12, 4, 2), (10, 8, 2), (12, 6, 0), (12, 6, 2)). Die Gitterkonstanten von 80 Atom-% Tb bis an zum Terbiumoxid basieren auf der Annahme einer Fluoritzelle. Um den Vergleich zur C-Sesquioxidstruktur zu ermöglichen, wurden sie verdoppelt in Rechnung gesetzt.

Die Symbole für das Phasenbild haben folgende Bedeutung:

C = kubische C-Sesquioxidstruktur

C—F = Übergang zwischen der C-Sesquioxid- und der Fluoritstruktur

R = die der Phase  $TbO_{1,015}$  zukommende rhomboedrische (schwach deformierte kubische) Struktur.

Tabelle 4  
System  $TbO_x - ErO_{1,5}$

Glühbedingungen: 1 Stunde bei 1200°C, 1/2 Stunde Abkühlungszeit, 4 Stunden bei 650°C

Atom-% Tb	Gitterkonstante in kX	Phasenbild	Farbe	Linien­schärfe
0	10,527 ± 0,001	C	hellrosa	sehr groß
10	10,545 ± 0,002	C	hellerock mit schwachem Rosastich	sehr groß
20	10,561 ± 0,002	C	ocker mit schwachem Rosastich	sehr groß
30	10,574 ± 0,002	C } C }	hellbraun	sehr groß
40	10,583 ± 0,002	C }	bis braun	groß
50	10,552 ± 0,002	C-F } C-F }	braun mit rotbraunem Stich	sehr groß
60	10,552 ± 0,002	C-F }	rotbraunem Stich	sehr groß
70	10,563 ± 0,003	C-F	braun	groß
80	10,577 ± 0,004	C-F bzw. R	kräftig braun	gering
90	10,589 ± 0,005	C-F bzw. R	kräftig braun	sehr gering
100	10,600 ± 0,005	C-F bzw. R	dunkel- bis schwarzbraun	sehr gering

Die Angaben über die Farbe stellen grobe Anhaltspunkte für das tatsächliche Aussehen der Mischoxidproben dar. Die Bezeichnungen für die Linien­schärfe sind etwa wie folgt zu verstehen:

- sehr groß: Dublettaufspaltung bis herunter zu Glanzwinkeln von 60 bis 70°
- groß: Dublettaufspaltung nur bei Glanzwinkeln über 70 bis 75°
- gering: keine Dublettaufspaltung
- sehr gering: Reflexe bei Glanzwinkeln > 60° treten zum Teil verbreitert oder gar verschwommen auf.

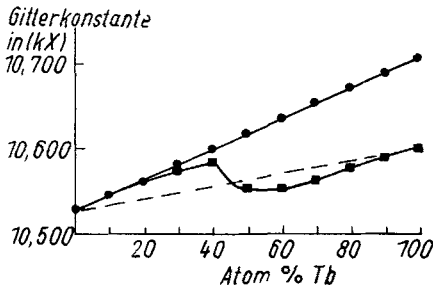


Abb. 1. Gitterkonstanten in den Systemen  $TbO_{1,5} - YO_{1,5}$  [●] und  $TbO_x - YO_{1,5}$  [■]

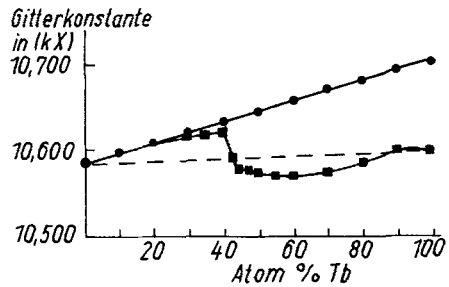


Abb. 2. Gitterkonstanten in den Systemen  $TbO_{1,5} - ErO_{1,5}$  [●] und  $TbO_x - ErO_{1,5}$  [■]

Bekanntlich ist die Linien­schärfe stark von den geometrischen Aufnahmebedingungen abhängig und daher nur unter diesbezüglich gleichen Bedingungen vergleichbar. Das ist

bei uns etwa der Fall. Deshalb können wir die Linienschärfe hier als Maß für die Ungestört-heit des jeweiligen Gitters auffassen. Ihre Veränderung darf in unseren Systemen einmal als Folge des verstärkten Sauerstoffeinbaus (s. weiter unten) und des damit verbundenen Überganges  $C \rightarrow C-F$  im Gebiet zwischen 40 und 50 Atom-% Tb, zum anderen als Folge des Überganges  $C-F \rightarrow C-F$  bzw R im Gebiet von 80 Atom-% Tb bis zum Terbiumoxid angesehen werden.

Die in den Tab. 1 bis 4 gegebenen Zahlenwerte finden in den Abb. 1 und 2 ihre graphische Darstellung, und zwar so, daß in Abb. 1 die Werte von Tab. 1 und 3, in Abb. 2 die von Tab. 2 und 4 erfaßt sind.

### Diskussion der Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung

Die in den Tab. 3 und 4 angegebenen Symbole für das Phasenbild deuten bereits die Gitterstruktur in den Systemen  $TbO_x-YO_{1,5}$  bzw.  $TbO_x-ErO_{1,5}$  an. Danach liegt bis zu 40 Atom-% Tb die C-Sesquioxidstruktur vor. Ab 50 Atom-% Tb macht diese einer mit C-F bezeichneten Struktur Platz, die wir als homogenen Übergang zwischen der C-Sesquioxid- und der Fluoritstruktur deuten. Eine Phasenumwandlung oder ein Zweiphasengebiet liegen also nicht vor. Das Gitter ändert sich lediglich in Richtung auf die Fluoritstruktur. Das C-Sesquioxidgitter kann bekanntlich vom Fluoritgitter dadurch abgeleitet werden, daß  $\frac{1}{4}$  aller Anionenplätze in gesetzmäßiger Weise unbesetzt bleibt. Die beobachtete Änderung der Gitterstruktur bedeutet folglich eine teilweise Auffüllung der Sauerstoffionen-Leerstellen. Von 80 Atom-% Tb an beobachtet man auf den Röntgenaufnahmen ein Muster, das mehr und mehr dem des reinen Terbiumoxids ähnelt. Es zeigt größere Ähnlichkeit zum Muster des Fluorittyps. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine der Zusammensetzung  $TbO_{1,715}$  entsprechende rhomboedrische Phase, die wir aber bei Benutzung der üblichen Pulverkammern und der geringen Linienschärfe der Diagramme als kubische Struktur beobachteten. Sieht man von der zuletzt genannten Möglichkeit ab, so kann von einem homogenen Übergang zwischen  $TbO_x$  und  $YO_{1,5}$  bzw.  $ErO_{1,5}$  gesprochen werden, wie das auf Grund der Gitterkonstantendifferenz der einzelnen Komponenten nach der von BRAUER und GRADINGER<sup>16)</sup> im Falle von Selten-erddioxid-Sesquioxid-Systemen ermittelten mittleren Toleranzgrenze zu erwarten ist.

Nachdem wir auf Grund der Gitterstruktur festgestellt haben, daß in den Systemen  $TbO_x-SEO_{1,5}$  mit zunehmendem Terbiumgehalt ein Sauerstoffeinbau stattfindet, wollen wir dies durch Betrachtung der Gitterkonstantenkurven erhärten.

Ein Vergleich des Verlaufes der Gitterkonstantenkurven der reduzierten mit denen der oxydierten Systeme ( $TbO_{1,5}-SEO_{1,5x}$   $TbO_x-SEO_{1,5}$ ) läßt ge-

<sup>16)</sup> G. BRAUER u. H. GRADINGER, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 209 (1954).



nauere Rückschlüsse auf den Sauerstoffgehalt in den luftgeglühten Systemen zu. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß jede Abweichung der Gitterkonstantenkurven in den oxydierten Systemen nach tieferen Werten eine Aufnahme von Sauerstoff bedeutet. Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs ist allerdings stark von der Menge des jeweils vorhandenen rein dreiwertigen Oxids abhängig. Diese Abhängigkeit sollte in Systemen mit Terbiumoxid stärker ausgeprägt sein als in Systemen mit Praseodymoxid, weil hier der disponible Sauerstoff viel lockerer sitzt (Praseodymoxid ist schwerer zum Sesquioxid zu reduzieren als Terbiumoxid,  $\text{PrO}_2$  ist leichter darstellbar als  $\text{TbO}_2$ ). Wäre eine derartige Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes von der Zusammensetzung nicht vorhanden, dann müßte eine gerade oder schwach gekrümmte Gitterkonstantenkurve erhalten werden wie im Falle zahlreicher von BRAUER und GRADINGER<sup>16)</sup> untersuchter Systeme.

Betrachten wir dagegen den Kurvenverlauf in den vorliegenden Systemen, so stellen wir völlig andere Verhältnisse fest:

Bis zu 20 Atom-% Tb ist kaum eine Erniedrigung, bei 30 und 40 Atom-% Tb ein zunehmend deutliches Absinken gegenüber den Sesquioxidgeraden zu bemerken. Zwischen 40 und 45 bzw. 40 und 50 Atom-% Tb verzeichnen wir einen starken Abfall, zwischen 55 und 65 bzw. 50 und 60 Atom-% Tb ein Minimum und anschließend einen nahezu linearen Anstieg. Dieser Kurvenverlauf, der in beiden Systemen fast der gleiche ist, macht wahrscheinlich, daß im ersten Teil der Kurve der große Überschuß an  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Er}_2\text{O}_3$  eine größere Sauerstoffaufnahme unmöglich macht. Man kann hier von einer gewissen wenn auch nicht vollständigen Valenzstabilisierung durch die Mischkristallbildung sprechen. Bei abnehmenden Mengen Yttrium bzw. Erbium im Mischkristall ist die Beibehaltung des dreiwertigen Zustandes beim Terbium in so starkem Maße nicht mehr möglich. Es werden steigende Mengen in die vierwertige Stufe überführt. Interessant ist, daß innerhalb eines ziemlich begrenzten Konzentrationsbereiches die Sauerstoffaufnahme-fähigkeit plötzlich stark erhöht wird. Im Gebiet des Minimums ist ein Maximum an aufgenommenem Sauerstoff wahrscheinlich, während zum reinen Terbiumoxid hin, ein allmähliches Abnehmen angenommen werden darf. Umgekehrt bedeutet das also, daß durch Einbau eines rein dreiwertigen Oxids in das Gitter des Terbiumoxids der Oxydationsgrad (Gehalt an  $\text{Tb}^{4+}$ ) steigt. Diese Tatsache ist bereits in Arbeiten von PRANDTL und RIEDER<sup>12)</sup> sowie von MARSH<sup>17)</sup>, die sich mit dem Einfluß von Sesquioxiden auf die Oxydierbarkeit von Praseodym- und Terbiumoxid befassen, analytisch nachgewiesen worden. Auch im System Praseodymoxid—Neodymoxid<sup>1)2)</sup> sind die Verhältnisse unter entsprechenden Versuchsbedingungen recht ähnlich.

<sup>17)</sup> J. K. MARSH, J. chem. Soc. London 15 (1946).

Betrachten wir die eben diskutierten Verhältnisse unter der Voraussetzung, daß Terbiumoxid mit den von uns verwendeten Sesquioxiden unter Beibehaltung seiner Zusammensetzung eine Mischkristallreihe bildet und daß diesem System eine Gerade als Gitterkonstantenkurve zukommt, dann bedeutet jede Abweichung der von uns gefundenen Kurven von diesen hypothetischen Geraden eine Zunahme bzw. Abnahme des Oxydationsgrades des in Mischkristall vorhandenen Terbiums bezogen auf das reine Terbiumoxid. Durch Einbeziehung dieser Überlegung wird deutlich, daß zur Deutung der Gitterkonstantenkurven zwei sich gegenüberstehende Effekte herangezogen werden können:

1. die Valenzstabilisierung von Terbium in Mischkristallen mit Sesquioxiden,
2. die Zunahme der Oxydierbarkeit von Terbium in Anwesenheit von Sesquioxiden.

Da es, wie bereits beschrieben, in unseren Gitterkonstantenkurven Bereiche gibt, in denen einmal der erste zum anderen der zweite Effekt dominiert, muß es auch einen Punkt geben, in dem sich beide Effekte die Waage halten. Dieser Punkt ist der Schnittpunkt der hypothetischen Geraden mit den entsprechenden Gitterkonstantenkurven. An diesem Punkt muß der Sauerstoffgehalt des im Mischkristall eingebauten Terbiumoxids gleich dem des reinen Terbiumoxids sein.

Die Schlußfolgerungen, die wir hiermit aus den röntgenographischen Untersuchungen hinsichtlich des Gehaltes an disponiblem Sauerstoff gezogen haben, erscheinen zwar zunächst einleuchtend, bedürfen aber, um als vollkommen gesichert angesehen zu werden, der analytischen Untermauerung.

### Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs

Im wesentlichen standen uns drei Methoden zur Verfügung, um den Sauerstoffgehalt unserer Mischoxidproben zu bestimmen:

1. gravimetrische Bestimmung durch Reduktion mit Wasserstoff,
2. eine von WOLF, WOLFF und BÄRNIGHAUSEN ausgearbeitete gasvolumetrische Bestimmung<sup>3)</sup>, die bei der Aufklärung des Systems Praseodymoxid—Neodymoxid angewendet wurde,
3. eine von BARTHAUER und PEARCE angegebene jodometrische Bestimmung<sup>18)</sup>, die auf Cerdioxid, Mischungen von Cerdioxid mit Lanthanoxid und Praseodymoxid angewendet wurde.

Wir entschieden uns für die Methode 3. Diese beruht auf der Umsetzung des entsprechenden Oxidgemischs mit konzentrierter Salzsäure und einer

<sup>18)</sup> G. L. BARTHAUER u. D. W. PEARCE, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. 18, 479 (1946).

Kaliumjodid-Lösung in der Siedehitze, wobei primär ausgeschiedenes Chlor eine äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt, die mit Thiosulfat titriert wird. Ein möglicher Luftfehler wird durch Bestimmung von Blindwerten eliminiert. Zahlreiche Bestimmungen an Cerdioxid ergaben Werte, die maximal um 1% vom theoretischen Wert abwichen.

Da es bei der Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs in erster Linie auf den Gang der Werte ankam, begnügten wir uns damit, die durch Glühen bei 850–900 °C aus den Mischoxalaten hergestellten Oxide nochmals 3 bzw. 4 Stunden bei 650 °C an Luft zu glühen. Anschließend schreckten wir die Proben auf Zimmertemperatur ab. Es wurden von jeder Zusammensetzung jeweils zwei Bestimmungen gemacht, die im allgemeinen gute Übereinstimmung zeigten.

Tabelle 5  
Sauerstoffgehalt in den Systemen

Atom-% Tb	TbO <sub>x</sub> — YO <sub>1,5</sub>		TbO <sub>x</sub> — ErO <sub>1,5</sub>	
	x in TbO <sub>x</sub>	x' in SEO <sub>x'</sub>	x in TbO <sub>x</sub>	x' in SEO <sub>x'</sub>
10	1,56	1,51	1,55	1,51
20	1,57	1,52	1,59	1,52
30	1,60	1,53	1,67	1,55
40	1,65	1,56	1,71	1,58
50	1,81	1,66	1,84	1,67
60	1,82	1,69	1,83	1,70
70	1,81	1,72	1,81	1,72
80	1,78	1,74	1,77	1,72
90	1,75	1,73	1,76	1,73
100	1,72	1,72	1,73	1,73

Die Werte für x in TbO<sub>x</sub> (Tab. 5, Abb. 3 und 4) zeigen in beiden Systemen den Verlauf, den wir auf Grund der Gitterkonstantenkurven vorausgesagt haben: Bis 40 Atom-% Tb ist ein flacher, zwischen 40 und 50 Atom-% Tb

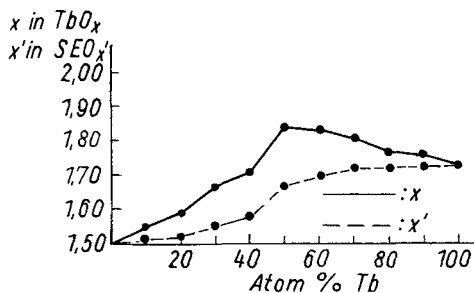


Abb. 3. Sauerstoffgehalt im System  
TbO<sub>x</sub> — YO<sub>1,5</sub>

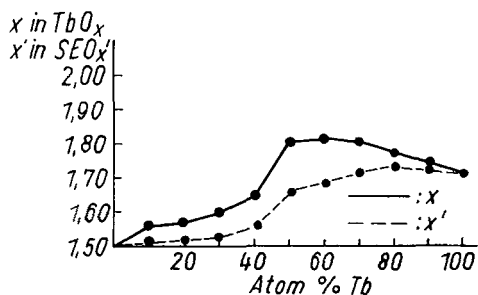


Abb. 4. Sauerstoffgehalt im System  
TbO<sub>x</sub> — ErO<sub>1,5</sub>

ein ziemlich steiler Anstieg vorhanden; zwischen 50 und 60 Atom-% Tb ergibt sich ein Maximum; zum reinen Terbiumoxid hin, läßt sich ein Abfall beobachten. Dieser Kurvenverlauf unterstreicht die Wirksamkeit der zur Deutung des Verlaufs der Gitterkonstantenkurven herangezogenen Effekte. Der bereits oben angedeutete Punkt, an dem sich beide Effekte die Waage halten, ergibt sich aus den Abb. 3 und 4 in Übereinstimmung mit den Abb. 1 und 2 zu etwa 42 bis 45 Atom-% Tb für beide Systeme. Eine quantitative Bildung von  $Tb^{4+}$  in Mischkristallen mit Sesquioxiden konnte unter unseren Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden. Dafür sind tiefere Temperaturen und vor allem höhere Sauerstoffdrucke erforderlich. Der unter unseren Bedingungen maximal erreichte Oxydationsgrad von Terbium entspricht etwa der Überführung von zwei Drittel des ursprünglich vorhandenen  $Tb^{3+}$  in  $Tb^{4+}$ .

Die in Tab. 5 den Werten  $x$  in  $TbO_x$  gegenübergestellten Werte  $x'$  in  $SEO_x$  (wobei unter SE die Gesamtsumme an Seltenerd-kationen verstanden werden soll) lassen den zunehmenden Sauerstoffeinbau bezogen auf Terbium im Bereich hoher Terbiumgehalte als Tendenz zur Erhaltung der stabilen Phase  $TbO_{1,715}$  in Form von  $SEO_{1,715}$  deuten. Die Werte für  $x'$  sind im Bereich zwischen 70 Atom-% Tb und Terbiumoxid ungefähr konstant. Die geringen Abweichungen stellen gegenüber der Phase  $TbO_{1,715}$  einen zusätzlichen Sauerstoffeinbau dar, der sowohl im Terbiumoxid als auch in den hier in Frage kommenden Mischoxiden Gitterstörungen und somit, wie bereits oben erwähnt, die geringe Linienschärfe auf den Röntgenaufnahmen verursacht.

Zum Abschluß sei noch bemerkt, daß es auf Grund der Kenntnis des Gehaltes an disponiblem Sauerstoff in unseren Oxidsystemen sowie an Hand der Voraussetzung einer hypothetischen Kurve für die Abhängigkeit der Gitterkonstanten der Terbiumoxide vom Sauerstoffindex, möglich ist, die Gitterkonstantenkurven der Oxidsysteme  $TbO_x - SEO_{1,5}$  annähernd zu rekonstruieren.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 23. August 1963.