

## Röntgenographische Untersuchungen am System Neodymoxid–Ytterbiumoxid

Von L. WOLF, H. SCHWAB und J. SIELER

Mit 3 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Im System  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  tritt innerhalb eines relativ großen Bereiches Mischkristallbildung ein. Dies konnte durch Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten der einzelnen Mischoxide sowie durch Phasenbetrachtungen bewiesen werden. Bei der Untersuchung der  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ -reichen Seite wurde eine Abhängigkeit der Mischbarkeitsgrenze von der Glüh-temperatur gefunden und gedeutet. Die Mischkristalle der  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ -reichen Seite weisen C-Sesqui-oxidstruktur ( $D5_3$ -Typ) auf. Die Untersuchung der  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -reichen Seite erfolgte unter Ber-dingungen, die das Auftreten des  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  im kubischen C-Typ gewährleisten. Auch hier konnte erhebliche Mischbarkeit nachgewiesen werden.

Vor einiger Zeit wurde von L. WOLF und H. SCHWAB<sup>1)</sup> über die Ergeb-nisse der röntgenographischen Untersuchung des Systems  $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  berichtet. Diese Ergebnisse veranlaßten uns, das analoge System  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  zu untersuchen.

Trotz der großen Differenz der Gitterkonstanten von  $\text{La}_2\text{O}_3$  (C-Typ) und  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  konnte — wenn auch nur in beschränktem Umfang — Mischkristall-bildung auf der  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ -reichen Seite nachgewiesen werden. Gleichzeitig wurde eine starke Abhängigkeit der Mischbarkeitsgrenze von der Glüh-temperatur beobachtet. Ein Übergang von  $\text{La}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  sollte erwartungs-gemäß die Mischkristallbildung begünstigen. Die Abhängigkeit der Misch-barkeitsgrenze von der Glüh-temperatur sollte in ähnlicher Weise wie beim System  $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  vorhanden sein, da auch  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  bei höheren Tempe-raturen (oberhalb 820 °C) die stabilere A-Modifikation bildet<sup>2)</sup>. Schließt man das Auftreten der hexagonalen A-Form durch geeignete Wahl der Glüh-temperatur und der Herstellungsbedingungen der Mischoxidproben aus, so kann man auch auf der  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -reichen Seite Mischkristallbildung erwarten.

<sup>1)</sup> L. WOLF u. H. SCHWAB, J. prakt. Chem. **285**, 337 (1961).

<sup>2)</sup> R. M. DOUGLASS, Analyt. Chem. **28**, 551 (1956).

### Experimentelle Methodik

Die verwendeten Oxide von Neodym und Ytterbium wiesen einen Reinheitsgrad > 99,5% auf; sie wurden durch Komplexelution nach L. WOLF und J. MASSONNE<sup>3-5)</sup> gewonnen. Zur Darstellung der Mischoxidpräparate wurden aus den Oxiden salpetersaure

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

Mol% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gitterkonstanten in Å	Phasen- bild	relative Phasen- intensität
0	10,433 ± 0,001*	C	stst
2	10,443 ± 0,001	C	stst
4	10,454 ± 0,002	C	stst
6	10,465 ± 0,002	C	stst
8	10,475 ± 0,003	C	stst
10	10,486 ± 0,003	C	stst
12	10,499 ± 0,003	C	stst
14	10,512 ± 0,003	C	st
16	10,525 ± 0,005	C	st
20	10,547 ± 0,005	C	st
25	10,582 ± 0,005	C	st
30	10,618 ± 0,005	C	st
35	10,657 ± 0,005	C	st
40	10,677 ± 0,005	C + A	st + ss
45	10,680 ± 0,005	C + A	st + ss***
50	10,679 ± 0,005	C + A	st + s

Maßlösungen hergestellt. Die Mischoxide der Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichen Seite wurden auf die bereits früher beschriebene Weise durch Zersetzung der Oxalate gewonnen. Bei der Untersuchung der Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichen Seite wurden die Mischoxidproben durch vorsichtiges Eindampfen der salpetersauren Lösungen und anschließendes Glühen erhalten. Für Glühtemperatur und Glühdauer wählten wir im Falle der Oxalate 1000 °C/8 h und 1350 °C/1 h im Falle der Nitrate 800 °C/72 h. Die röntgenographischen Untersuchungen nahmen wir kurze Zeit nach dem Glühen der Proben vor, die bis dahin im Exsikkator über Ätzkali aufbewahrt wurden.

Durchmesser der Kamera: 57,3 mm; CuK<sub>α</sub> Strahlung mit  $\lambda_{\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$ ; <sup>6)</sup> Ni-Filter; Expositionszeit 8–16 h bei 40 kV, 26 mA; Rundblende 0,8 mm; Markröhrchen 0,20–0,50 mm Durchmesser.

Die Filmeinlage erfolgte asymmetrisch nach M. STRAUMANIS und L. LEVINS<sup>7)</sup>. Bei der Bestimmung der Gitterkonstanten wurde das Prinzip der „letzten Linien“ angewendet. Die Konstanten wurden aus zahlreichen Glanzwinkeln  $\theta > 70^\circ$  berechnet, soweit es die Linienschärfe in diesem Glanzwinkelbereich zuließ. Bei Versuchsreihe 1 wurden ab 14 Mol% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Eichaufnahmen mit CeO<sub>2</sub> ( $a = 5,411 \pm 0,001 \text{ \AA}$ )<sup>8)</sup>, bei der Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichen Seite ausschließlich Eichaufnahmen mit ThO<sub>2</sub> ( $a = 5,597 \pm 0,001 \text{ \AA}$ )<sup>8)</sup> angefertigt.

<sup>3)</sup> L. WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. **275**, 178 (1956).

<sup>4)</sup> L. WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. **277**, 14 (1958).

<sup>5)</sup> L. WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. **277**, 21 (1958).

<sup>6)</sup> K. SAGEL, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Berlin 1958.

<sup>7)</sup> M. STRAUMANIS u. L. LEVINS, Die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode, Berlin 1940.

<sup>8)</sup> GR. BRAUER u. H. GRADINGER, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 209 (1954).

Erklärungen zu den Tabellen 1 bis 3:

Die Symbole für das Phasenbild haben folgende Bedeutung:

C: Das Röntgendiagramm zeigt das Interferenzmuster der C-Form der Se-Sesquioxide.

C\*: Es tritt wahrscheinlich ein zusätzlicher Mischkristall mit C-Struktur aber anderer Gitterkonstante auf.

A: Auftreten von Linien, die der hexagonalen A-Form des  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden konnten,

\*: Gemessener Wert stimmt mit dem von E. STARITZKY<sup>9)</sup> überein.

\*\* : Die Gitterkonstante des kubischen  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  wurde mit  $\text{ThO}_2$  als Eichsubstanz erneut bestimmt. Der Wert stimmt mit dem von G. BRAUER<sup>8)</sup> überein.

\*\*\*: Die zweite Intensitätsangabe erstreckt sich auf die neu hinzutretende Phase.

### Diskussion der Ergebnisse

#### Die $\text{Yb}_2\text{O}_3$ -reiche Seite

Die Zahlenwerte in den Tab. 1 und 2 zeigen, daß sich durch Einbau von Neodymoxid in Ytterbiumoxid die Kantenlänge der kubischen

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

Mol%	Gitterkonstanten in Å	Phasenbild	relative Phasenintensität
0	10,433 ± 0,001	C	stst
2	10,445 ± 0,001	C	stst
4	10,457 ± 0,001	C	stst
6	10,469 ± 0,001	C	stst
8	10,481 ± 0,001	C	stst
10	10,494 ± 0,001	C	stst
12	10,509 ± 0,001	C	stst
14	10,515 ± 0,001	C	stst
16	10,525 ± 0,002	C	stst
18	10,544 ± 0,002	C	stst
20	10,559 ± 0,002	C	stst
22	10,571 ± 0,002	C	stst
24	10,585 ± 0,002	C	stst
26	10,606 ± 0,002	C	stst
30	10,623 ± 0,002	C	stst
32	10,635 ± 0,003	C	stst
34	10,637 ± 0,003	C	stst
35	10,637 ± 0,003	C	stst
40	10,639 ± 0,003	C + A	stst + ss
50	—	C + A	stst + m

Tabelle 3  
Versuchsreihe III  
Glühbedingungen: 72 h bei 800 °C

Mol% $\text{Yb}_2\text{O}_3$	Gitterkonstanten in Å	Phasenbild	relative Phasenintensität
0	11,076 ± 0,005**	C	st
5	11,045 ± 0,005	C	m
10	11,008 ± 0,005	C	m
15	10,980 ± 0,005	C	m
20	10,947 ± 0,005	C	m
30	10,882 ± 0,006	C	m
35	10,851 ± 0,006	C	m
40	10,819 ± 0,006	C	m
45	10,796 ± 0,006	C	m
50	10,794 ± 0,006	C + C*	m + s

<sup>9)</sup> E. STARITZKY, *Analyt. Chem.* **28**, 2021 (1956).

Elementarzelle vergrößert. Der Anstieg der Gitterkonstanten ist proportional der Menge des eingebauten Neodymoixds und der Differenz der Gitterkonstanten der beiden Reinoxide.

Die graphische Darstellung der Versuchsreihen I und II ergibt in beiden Fällen eine VEGARDSche Gerade.

Aus Abb. 1 ergibt sich für die Versuchsreihe I die Mischbarkeitsgrenze zu 38 Mol%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Die Gitterkonstante des gesättigten Mischkristalls beträgt  $10,678 \pm 0,005 \text{ \AA}$ .

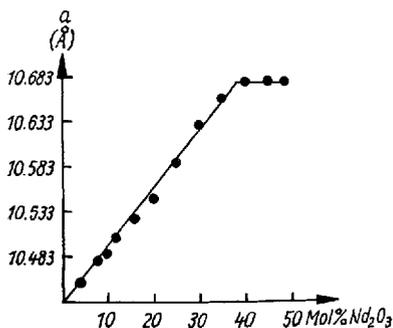


Abb. 1

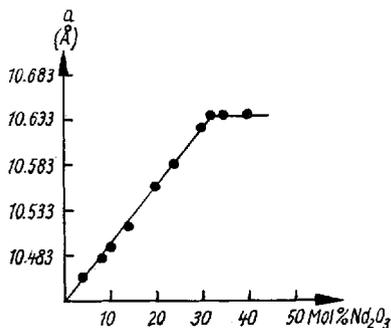


Abb. 2

Aus Abb. 2 ergibt sich für Versuchsreihe II die Mischbarkeitsgrenze zu 32 Mol%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Gitterkonstante des gesättigten Mischkristalls:  $10,638 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ).

Die Mischbarkeit im System  $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  ist somit viel weitreichender als im System  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ , bei dem die entsprechenden Mischbarkeitsgrenzen bei etwa 9 und 4 Mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$  liegen. Diese erstaunlich hohe Begünstigung der Mischkristallbildung beim Übergang von  $\text{La}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  dürfte als Ursache nicht nur die geringere Differenz der Gitterkonstanten im System  $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  haben, sondern vor allem auch die größere Beständigkeit der C-Form beim Neodymoxid. Die Erhöhung der Glüh Temperatur bewirkt im System  $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  einen Rückgang der Mischbarkeitsgrenze zu niedrigeren  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -Gehalten. Dieses Absinken der Mischbarkeitsgrenze ist in ähnlicher Weise beim System  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  gefunden und gedeutet worden. Bei dem hier untersuchten System ist die Verschiebung der Mischbarkeitsgrenze mit zunehmender Glüh Temperatur nicht so stark ausgeprägt, da in dem System  $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  nur der ohnehin geringere Energieverlust für die isodimorphe Umwandlung des  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  vom A- in den C-Typ bei der Mischkristallbildung kompensiert werden muß, während das Auftreten einer zu-

sätzlichen Perowskitphase, die im System  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Yb}_2\text{O}_3$  bei höheren Temperaturen in Erscheinung tritt, hier wohl ausgeschlossen werden kann<sup>10)</sup>.

## 2. Die $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -reiche Seite

Aus Tab. 3 sowie Abb. 3 wird ersichtlich, daß beim Einbau von  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  in das kubische  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -Gitter eine Kontraktion des Gitters stattfindet. Auch hier ist die Verringerung der Gitterkonstanten proportional der Menge des eingebauten  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  und der Differenz der Gitterkonstanten der Reinoxide (C-Form), so daß sich ebenfalls eine VEGARDsche Gerade ergibt.

Die Mischbarkeitsgrenze liegt bei 43 Mol%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Die Gitterkonstante der gesättigten Mischkristalle wurde zu  $10,795 \pm 0,006 \text{ \AA}$  ermittelt. Die Mischbarkeitsgrenze der Versuchsreihe III übersteigt diejenigen der Versuchsreihen I und II. Die Ursache findet sich offenbar darin, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen keine Energie für die isodimorphe Umwandlung des  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  von dem A- in den C-Typ erforderlich ist.

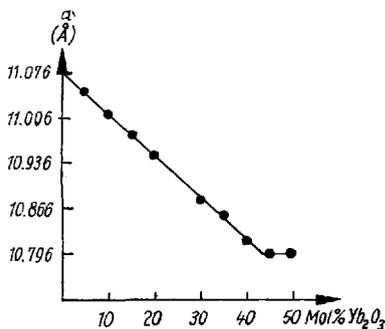


Abb. 3

<sup>10)</sup> S. J. SCHNEIDER u. R. S. ROTH, J. Amer. ceram. Soc. **43**, 115 (1960).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1965.