

Untersuchungen am System $\text{EuO}-\text{Eu}_2\text{O}_3$

VON HARTMUT BÄRNIGHAUSEN

Mit 1 Abbildung

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Ausgehend von Europiumoxidhalogeniden des Formeltyps EuOX wurde gemäß der Gleichung $\text{EuOX} + \text{LiH} = \text{EuO} + \text{LiX} + \frac{1}{2} \text{H}_2$ ein neues Verfahren zur Darstellung von Europium(II)-oxid entwickelt. Zur systematischen Untersuchung der niederen Europiumoxide im Bereich $\text{EuO}-\text{EuO}_{1,5}$ dienten Präparate, die durch Glühen feinpulverisierter $\text{EuO}-\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Gemische variabler Zusammensetzung bei 900°C unter sorgfältig gereinigtem Wasserstoff erhalten wurden. Die röntgenographische Phasenanalyse der Glühprodukte zeigte, daß im System $\text{EuO}-\text{Eu}_2\text{O}_3$ ein rhombisch kristallisierendes Zwischenoxid der Bruttoformel Eu_3O_4 auftritt, welches ebenso wie die beiden kubischen Grenzphasen kein merkliches Homogenitätsgebiet besitzt. Im Zusammenhang mit der Besprechung von chemischen und kristallographischen Eigenschaften der drei Verbindungen wird auch die Polymorphie von Eu_2O_3 nochmals diskutiert.

1. Einleitung

Während zahlreiche Verbindungen des zweiwertigen Europiums schon lange bekannt sind und relativ leicht präpariert werden können, blieben mehrere Versuche zur Darstellung von Europium(II)-oxid¹⁾²⁾³⁾ erfolglos. Den ersten Hinweis darauf, daß Eu^{2+} -Ionen auch in Oxidgittern existenzfähig sind, erbrachten BROUS, FANKUCHEN und BANKS⁴⁾ durch die Synthese von EuTiO_3 , einer Verbindung, die mit SrTiO_3 isotyp ist und nur in reduzierender Atmosphäre entsteht. Die angenommene Zweiwertigkeit des Europiums wurde unlängst durch magnetische Messungen bestätigt⁵⁾. 1955 gelang es BRAUER, MÜLLER und ZAPP⁶⁾, EuO in Form von Mischkristallen mit

¹⁾ G. URBAIN u. P. BOURION, C. R. hebd. Séances-Acad. Sci. **153**, 1155 (1911).

²⁾ G. BECK u. W. NOWACKI, Naturwissenschaften **26**, 495 (1938).

³⁾ Erfahrungen von W. DÖLL, zitiert bei W. KLEMM u. H. SENFF, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 259 (1939).

⁴⁾ J. BROUS, I. FANKUCHEN u. E. BANKS, Acta crystallogr. [Copenhagen] **6**, 67 (1953).

⁵⁾ M. W. SHAFER, J. appl. Physics **36**, 1145 (1965).

⁶⁾ G. BRAUER, R. MÜLLER u. K. H. ZAPP, Z. anorg. allg. Chem. **280**, 40 (1955).

dem verwandten Wirtsgitter SrO zu stabilisieren, und schon ein Jahr später berichteten EICK, BAENZIGER und EYRING⁷⁾ über die erfolgreiche Darstellung von reinem EuO. Sie erhitzen Eu₂O₃ mit La-Metall unter Ar als Schutzgas auf 1300 bis 1500 °C, wobei EuO absublimierte und sich an einem Kühlfinger niederschlug. 1960 konnte ACHARD⁸⁾ zeigen, daß Graphit bei genügend hohen Temperaturen (Sonnenofen) Eu₂O₃ zu EuO reduziert. Ferner beobachtete er eine neue Phase mit der Zusammensetzung EuO_{1,3}, die er zwar nicht näher charakterisierte, die aber höchstwahrscheinlich dem von BÄRNIGHAUSEN und BRAUER⁹⁾ erstmals genauer untersuchten, im CaFe₂O₄-Typ kristallisierenden Zwischenoxid Eu₃O₄ entspricht¹⁰⁾. Inzwischen wurden von verschiedenen Seiten weitere Präparationsverfahren für EuO entwickelt, die fast alle Europium-Metall als Ausgangsmaterial voraussetzen: Gemeinsames Erhitzen von Eu₂O₃ und Eu bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen auf Temperaturen zwischen 1150 und 1600 °C⁵⁾¹⁰⁻¹⁴⁾; vorsichtige Oxydation von Eu mit der berechneten Menge Sauerstoff bei 350 °C¹⁵⁾. Die Autoren der letztgenannten Methode empfahlen noch die thermische Zersetzung von Eu(OH)₂ · H₂O im Hochvakuum bei 450 °C. Eigene Erfahrungen mit der Verbindung Eu(OH)₂ · H₂O, die sich langsam in Eu(OH)₃ umwandelt¹⁶⁾, lassen indessen vermuten, daß auf diesem Wege kein reines EuO erzielt werden kann. Das nachfolgend beschriebene, schon vor längerer Zeit entwickelte Verfahren zur EuO-Darstellung¹⁷⁾ geht von den leicht zugänglichen Oxidhalogeniden des Formeltyps EuOX aus und ist mit relativ einfachen Labor-einrichtungen ausführbar.

2. Darstellung von Europium(II)-oxid

Das Verfahren beruht auf der Umsetzung eines Europiumoxidhalogenids mit Lithiumhydrid im Hochvakuum bei 600 bis 800 °C: $\text{EuOX} + \text{LiH} = \text{EuO} + \text{LiX} + \frac{1}{2} \text{H}_2$. Unter den gewählten Bedingungen sublimiert das

⁷⁾ H. A. EICK, N. C. BAENZIGER u. L. EYRING, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5147 (1956).

⁸⁾ J.-C. ACHARD, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **250**, 3025 (1960).

⁹⁾ H. BÄRNIGHAUSEN u. G. BRAUER, Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 1059 (1962).

¹⁰⁾ R. C. RAU, Rare Earth Research II, 1963. Hrsg. K. S. Vorres. Gordon and Breach Science Publishers, New York/London 1964, S. 117.

¹¹⁾ B. T. MATTHIAS, R. M. BOZORTH u. J. H. VAN VLECK, Physic. Rev. Letters **7**, 160 (1961).

¹²⁾ N. G. NERESON, C. E. OLSEN u. G. P. ARNOLD, Physic. Rev. [2] **127**, 2101 (1962).

¹³⁾ J. F. DILLON, Physic. Rev. [2] **135**, A 434 (1964).

¹⁴⁾ J. L. BURNETT u. B. B. CUNNINGHAM, Rare Earth Research III, 1964. Hrsg. L. Eyring. Gordon and Breach Science Publishers, New York/London/Paris 1965, S. 585.

¹⁵⁾ G. GARTON u. D. HUKIN, Rare Earth Research II, 1963. Hrsg. K. S. Vorres. Gordon and Breach Science Publishers, New York/London 1964, S. 3.

¹⁶⁾ H. BÄRNIGHAUSEN, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 233 (1966).

¹⁷⁾ H. BÄRNIGHAUSEN, Angew. Chem. **75**, 1109 (1963).

neben EuO entstandene Lithiumhalogenid quantitativ ab. Die Reaktion wurde nur für EuOCl eingehend studiert, jedoch zeigten analoge Versuche bei EuOBr ¹⁸⁾ und EuOJ , daß sie sich ohne weiteres übertragen läßt. Dem Vorteil leichterer Flüchtigkeit von LiBr und LiJ steht als Nachteil gegenüber, daß EuOBr und insbesondere EuOJ wesentlich empfindlicher gegen Luftfeuchtigkeit sind. Letztere dürfen daher ebenso wie LiH nur unter Schutzgas eingewogen werden. Mit EuOF wurden wegen der geringen Flüchtigkeit von LiF keine Versuche unternommen.

Die Reaktion zwischen EuOX und LiH verläuft nur dann wunschgemäß, wenn man einen LiH -Überschuß von ungefähr 30% einsetzt. Dieser Überschuß stört insofern nicht, als EuO von LiH nicht weiter reduziert wird, wie gesonderte Versuche mit der mehrfachen Menge LiH gezeigt hatten, und weil Lithium-Metall, welches unter den Reaktionsbedingungen aus unverbrauchtem LiH durch thermischen Zerfall entsteht, zusammen mit dem Lithiumhalogenid absublimiert.

Bei den ersten Versuchen, die mit einem $\text{EuOCl} - \text{LiH}$ -Gemisch im theoretischen Molverhältnis 1:1 (Gewichtsverhältnis 25,6:1) ausgeführt wurden, bildete sich an Stelle von EuO ein orangefarbenes, nahezu einheitliches, bisher noch nicht näher untersuchtes Produkt, das erhebliche Mengen Chlorid enthält und auf Grund seiner chemischen Eigenschaften als Europium(II,III)-oxidchlorid angesehen werden kann. Die neue Substanz besteht aus hauchdünnen, miteinander verfilzten Einkristallnadelchen, die senkrecht aus der Oberfläche des Reaktionsproduktes herausragen und dieser dadurch ein samtartiges Aussehen verleihen.

Bei dem Darstellungsverfahren für EuO ist noch der Reaktionsverlauf bemerkenswert. Zwischen 500 und 600 °C tritt nämlich eine Lithiumhalogenid-Lithiumhydrid-Schmelze auf¹⁹⁾, in der sich das gebildete EuO mit hellgrüner Farbe löst. Dieser Effekt wurde erstmals bei einem unter Wasserstoff als Schutzgas ausgeführten Ansatz beobachtet, da hier die Verflüchtigung des Lithiumhalogenids ausblieb. Die im Falle der Hochvakuumversuche intermediär vorhandene Schmelze ist zweifellos die Ursache dafür, daß stets vorzüglich kristallisiertes EuO entsteht, welches in Form eines zusammenhängenden, kompakten Stückes anfällt.

Nachfolgend werden experimentelle Einzelheiten des Verfahrens mit EuOCl als Ausgangssubstanz beschrieben. Wegen der Darstellung von EuOCl sei auf eine ausführliche Vorschrift zur Präparation der Seltenerdoxidbromide verwiesen²⁰⁾; denn diese Vorschrift läßt

¹⁸⁾ Die Versuche mit EuOBr führte Herr Diplomchemiker N. SCHULTZ im Rahmen eigener Arbeiten aus.

¹⁹⁾ Neuere Untersuchungen über die Lithiumhydrid-Lithiumhalogenid-Systeme: P. EHRlich u. W. DEISSMANN, *Naturwissenschaften* **51**, 135 (1964). C. E. JOHNSON, S. E. WOOD u. C. E. CROUTHAMEL, *Inorg. Chem. [Washington]* **3**, 1487 (1964).

²⁰⁾ H. BÄRNIGHAUSEN, G. BRAUER u. N. SCHULTZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **338**, 250 (1965).

sich unter Berücksichtigung von Literaturdaten über den thermischen Abbau des Europium(III)-chlorid-Hexahydrats²¹⁾ 22) leicht übertragen.

In ein senkrecht stehendes, starkwandiges SCHLENKSches Rohr²³⁾, das über einen eng gewellten Tombakschlauch mit der Gasreinigungsanlage verbunden ist, füllt man die erforderliche Menge LiH, wobei es sich im Hinblick auf die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanz dringend empfiehlt, nur grobkörniges Material zu verwenden²⁴⁾. Für Mengen von 500 mg EuOCl, die in der vorliegenden Arbeit maximal eingesetzt wurden, genügen etwa 30 mg LiH. Das LiH wird mit einem kräftigen, unten pistillartig verbreiterten Glasstab staubfein zerrieben und anschließend mit der vorbereiteten Einwaage von trockenem EuOCl versetzt und sorgfältig vermischt. Zur Abfüllung schwenkt man das SCHLENKSche Rohr in horizontale Lage, entfernt den Glasstab und schaufelt das Pulvergemisch mit Hilfe eines langen Spatels in ein eingebrachtes Schiffchen aus Reinnickel. Während aller Manipulationen muß ständig gut getrockneter Stickstoff durch den seitlichen Ansatz des SCHLENKSchen Rohres einströmen, um den Zutritt feuchter Luft zu verhindern.

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem Hochvakuumstand, einer Gasreinigungsanlage und einem angeschlossenen Quarzglasrohr, das mit Hilfe eines elektrischen Röhrenofens bis auf 1000 °C erhitzt werden kann. Um die bei höheren Temperaturen äußerst aggressiven Reaktionsprodukte LiCl und Li vom Quarzglasrohr fernzuhalten, befindet sich innerhalb des letzteren ein einseitig geschlossenes Eisenrohr, das mit seinem offenen Ende noch etwa 30 cm in die gut gekühlte Zone außerhalb des Ofens ragt. An dieser Seite wird die Apparatur über eine mit Beobachtungsfenster versehene Schliffkappe verschlossen. Es ist zweckmäßig, Eisenrohr und Nickelschiffchen vor dem ersten Gebrauch bei 950 °C unter Wasserstoff über Nacht zu glühen und nachträglich noch einige Stunden im Hochvakuum auszuheizen.

Zur Ausführung des eigentlichen Versuchs schiebt man das mit dem Reaktionsgemisch beschickte Nickelschiffchen in das erkaltete Eisenrohr, evakuiert, spült mit reinem Wasserstoff und evakuiert erneut. Nun heizt man den elektrischen Röhrenofen rasch auf 300 °C an und steigert die Temperatur im Verlaufe von 4 Stunden bis auf 800 °C. Im kühleren Teil des Eisenrohres gewahrt man deutlich einen ringförmigen Schatten, der sich allmählich verdickt und aus geschmolzenem LiCl besteht (Nachweis durch eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme). Nach weiteren 3 Stunden sind die letzten Reste LiCl absublimiert, und man läßt im Hochvakuum abkühlen. Der Schiffcheninhalt besteht aus einem violettschwarzen, kompakten Stück EuO, das sich durch kräftigen Druck mit einem Spatel als Ganzes von der Schiffchenwandung lösen läßt. Obwohl EuO im Gegensatz zu dem strukturell eng verwandten SrO nicht sonderlich luftempfindlich ist, muß man das Präparat unter trockenem Schutzgas aufbewahren. Andernfalls überzieht es sich nach längerer Zeit mit einer gelben Kruste von $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die langsam in weißes $\text{Eu}(\text{OH})_3$ übergeht¹⁶⁾.

Am Rande sei noch erwähnt, daß LiH auch Europium(III)-oxid zu EuO reduziert. Um eine vollständige Umsetzung im Sinne der Gleichung $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{LiH} = 2\text{EuO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2$ zu erreichen, muß die Reaktion un-

21) W. W. WENDLANDT, J. inorg. nuclear Chem. **9**, 136 (1959).

22) G. HÄSELER u. F. MATTHES, J. less-common Metals **9**, 133 (1965).

23) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart 1960, S. 78.

24) Das Lithiumhydrid zu den Versuchen im Freiburger Laboratorium stellte freundlicherweise Herr Dr. V. STEIN von der Metallgesellschaft A. G. (Frankfurt a. M.) zur Verfügung.

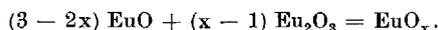
ter Wasserstoff ausgeführt werden. Im Hochvakuum dampft nämlich die Hauptmenge des eingesetzten LiH in Form von Lithium-Metall und Wasserstoff vorzeitig ab. Da die Abtrennung des Nebenprodukts Li_2O Schwierigkeiten bereitet, ist das Verfahren für präparative Zwecke ungeeignet.

Nachgewiesen wurde das Li_2O an Hand einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme ($\text{Cr} - \text{K}_\alpha$ -Strahlung), die neben dem Interferenzmuster von EuO deutlich die Linien (1 1 1), (2 2 0) und (3 1 1) von Li_2O erkennen ließ. Die Gitterkonstante des im Antifluorit-Typ kristallisierenden Li_2O ergab sich durch Eichung dieser Linien an benachbarten EuO -Interferenzen zu 4,612 Å [Literaturwert²⁵): 4,619 Å]. Die Gitterkonstante von EuO (NaCl -Typ) betrug bei diesem Präparat $5,1415 \pm 0,0005$ Å. Die Ursache für die zwar kleine, jedoch außerhalb der Fehlergrenze liegende Abweichung von den Werten in Tab. 1 ist noch ungeklärt.

Daß Eu_2O_3 von LiH reduziert wird, deuteten schon Versuche von PEARCE, BURNS und GANTZ²⁶) an. Die Autoren konnten jedoch bei der in einer $\text{KCl} - \text{LiCl}$ -Schmelze ausgeführten Reaktion den Nachweis nur indirekt erbringen, indem sie die erkaltete Schmelze mit Schwefelsäure versetzten und ein schwerlösliches Europiumsulfat erhielten. Wahrscheinlich handelte es sich dabei um EuSO_4 und nicht um das in der Arbeit formulierte, allen Erfahrungen widersprechende Eu_2SO_4 .

3. Darstellung der Präparate des Systems $\text{EuO} - \text{Eu}_2\text{O}_3$

Zur Darstellung niederer Europiumoxide mit der Bruttoformel EuO_x ($1 \leq x \leq 1,5$) eignet sich die direkte Umsetzung variabler Mengen von EuO und Eu_2O_3 nach der Gleichung



Vorversuche hatten gezeigt, daß die Komponenten schon bei 600 °C miteinander reagieren, jedoch reicht die Reaktionsgeschwindigkeit erst ab etwa 800 °C für präparative Zwecke aus.

Bei der vorliegenden Systemuntersuchung bewährte sich folgendes Darstellungsverfahren: Man wiegt entsprechend der gewünschten Zusammensetzung EuO_x die nach der Reaktionsgleichung erforderlichen Mengen EuO und Eu_2O_3 (kubische C-Form) ab, pulverisiert die beiden Oxide unter Schutzgas in einem SCHLENKschen Rohr (vgl. den vorigen Abschnitt) und stellt durch intensives Verreiben ein möglichst feinteiliges Gemisch her. Letzteres füllt man in ein unter Wasserstoff ausgeglühtes Sinterkorundschiffchen und bringt es in die weiter oben beschriebene Apparatur. Nachdem man mehrfach die Apparatur abwechselnd evakuiert und mit hochgereinigtem Wasserstoff gespült hat — spurenweise vorhandene Reste Wasserdampf werden in einer Kühlfalle durch Ausfrieren mit flüssiger Luft entfernt —, heizt man den elektrischen Röhrenofen innerhalb von etwa 2 Stunden auf 900 °C an und glüht das $\text{EuO} - \text{Eu}_2\text{O}_3$ -Gemisch in Wasserstoffatmosphäre noch 3 Stunden lang bei dieser Temperatur. Die feinteiligen Präparate müssen unter trockenem Schutzgas aufbewahrt werden, da sie an der Luft genauso wie EuO allmählich unter Wasseraufnahme in Hydroxid übergehen.

²⁵) E. ZINTL, A. HARDER u. B. DAUTH, Z. Elektrochem. **40**, 588 (1934).

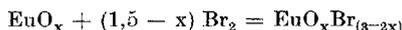
²⁶) D. W. PEARCE, R. E. BURNS u. E. ST. CLAIR GANTZ, Proc. Indiana Acad. Sci. **58**, 99 (1949).

4. Chemische Analyse der niederen Europiumoxide

Obwohl sich die Bruttoformel EuO_x der Glühprodukte aus den Einwaagen von EuO (e_1) und Eu_2O_3 (e_2) sowie den zugehörigen Molekulargewichten $[\text{EuO}]$ und $[\text{Eu}_2\text{O}_3]$ berechnen läßt

$$x \text{ (ber.)} = \frac{e_1 [\text{Eu}_2\text{O}_3] + 3e_2 [\text{EuO}]}{e_1 [\text{Eu}_2\text{O}_3] + 2e_2 [\text{EuO}]},$$

wurde bei allen Präparaten eine analytische Kontrollbestimmung durchgeführt. Hierzu diente ein neuentwickeltes Verfahren, das auf der Bromierung der niederen Europiumoxide zwischen 300 und 400 °C beruht. Die Reaktionsgleichung



enthält die durch Vorversuche²⁷⁾ gesicherte Annahme, daß unter den gewählten Bedingungen ausschließlich zweiwertiges Europium bromiert wird und dieses dabei in EuOBr übergeht. Für die Unbekannte x gilt dann die Beziehung

$$x \text{ (exp.)} = \frac{3e [\text{Br}] - b [\text{Eu}]}{2e [\text{Br}] + b [\text{O}]},$$

in der e die Einwaage des niederen Europiumoxids und b die aufgenommene Menge Brom bedeutet. Mit den Elementsymbolen in eckigen Klammern sind die zugehörigen Atomgewichte gemeint.

Man führt die Bromierung zweckmäßig in der Weise durch, daß ein mit Brom beladener Strom von reinstem Stickstoff über die in Sinterkorundschiffchen eingewogenen Präparate EuO_x geleitet wird. Nähere Einzelheiten zur praktischen Ausführung des Verfahrens findet man in einer früheren Arbeit²⁷⁾. Der dort benutzte elektrische Röhrenofen wird aber durch ein kurzes Rohr aus schwerschmelzbarem Glas (Supremax) ersetzt, um die Reaktion gut beobachten zu können. Man heizt das Rohr mit einem Bunsenbrenner langsam an, bis die Bromierung unter Farbaufhellung einsetzt — die niederen Europiumoxide sind schwarzviolett bis rot, die Oxidbromide fast weiß (vgl. Tab. 1) —, und erhitzt mit fächelnder Flamme weiter, bis die unter deutlicher Volumenvergrößerung verlaufende Umsetzung beendet ist, was sich an der Präparatfarbe leicht erkennen läßt²⁸⁾. Nun kühlt man intensiv die Falle, die den Bromvorrat enthält, wodurch der übergeleitete Stickstoff praktisch kein Brom mehr aufnehmen kann. Erst jetzt läßt man das Präparat unter dem weiterhin strömenden Stickstoff erkalten, um eine mögliche Adsorption von Brom zu vermeiden. Wegen der Empfindlichkeit von EuOBr gegen Luftfeuchtigkeit²⁰⁾ muß die anschließende Wägung unter Schutzgas erfolgen.

Dieser Nachteil gegenüber der gebräuchlichen, im Prinzip analogen Analysenmethode — Bestimmung der Gewichtszunahme bei der Oxydation an Luft — spielt allerdings nur

²⁷⁾ Vgl. hierzu die Versuche zur EuOBr -Darstellung durch Bromieren von Eu_2O_3 ²⁰⁾.

²⁸⁾ Die Bromierungsreaktion läuft bei der hier beschriebenen Versuchsführung innerhalb einiger Minuten ruhig ab. Im Gegensatz dazu trat bei Experimenten, die in einem unter Hochvakuum abgeschmolzenen Zweischenkelgefäß vorgenommen wurden, eine heftige Reaktion auf, und zwar setzte diese nach Erreichen der Reaktionstemperatur schlagartig ein und ging unter hellem Aufglühen der Präparate in Bruchteilen einer Sekunde vonstatten.

dann eine Rolle, wenn man die aufgenommene Brommenge b ebenfalls aus der Gewichtszunahme des Präparats ableitet. Man kann aber b wesentlich genauer auf naßchemischem Wege über die Ausfällung von AgBr bestimmen. Gleichwohl wurde in der vorliegenden Arbeit davon kein Gebrauch gemacht, weil die Reaktionsprodukte noch röntgenographisch untersucht werden sollten, um Aufschlüsse über das System $\text{EuOBr}-\text{Eu}_2\text{O}_3$ zu erhalten (vgl. das Ende des nächsten Abschnitts).

Der Vorteil des Bromierungsverfahrens gegenüber der Oxydation an Luft besteht darin, daß relativ kleine Einwaagen recht genaue Analysen ergeben. Das gilt auch schon für die einfache gravimetrische Variante; denn das Äquivalentgewicht des Broms unterscheidet sich nahezu um den Faktor 10 von demjenigen des Sauerstoffs. Als Beispiel sei die Analyse eines reinen, gut kristallisierten Präparats der rhombischen Zwischenphase R (vgl. Tab. 1) aufgeführt: Die Einwaage $e = 60,7$ mg nahm bei der Bromierung um $b = 9,5$ mg zu. Nach der oben angegebenen Gleichung folgte daraus die Bruttoformel $\text{Eu}_{1,330}$, und diese führte nahezu exakt auf die stöchiometrische Formel Eu_3O_4 ⁹⁾. Beim Verglühen an Luft hätte die gleiche Einwaage Eu_3O_4 theoretisch nur 0,93 mg Sauerstoff aufgenommen.

Wie wichtig ein brauchbares Analysenverfahren für niedrigere Europiumoxide ist, geht indirekt aus einer Arbeit von GARTON und HUKIN¹⁵⁾ hervor, in der unreines Eu_2SiO_4 ²⁹⁾ auf Grund der Gewichtszunahme bei der Oxydation an Luft zunächst für Eu_3O_4 und später für ein anderes, Eu(II) -reicheres Zwischenoxid gehalten wurde.

Tabelle 1

Zusammenstellung der untersuchten Präparate des Systems $\text{EuO}-\text{Eu}_2\text{O}_3$

Zusammensetzung EuO_x (Zur Ermittlung von x vgl. Text)		Farbe des feinteiligen Pulvers	Phasen- verhältnisse b)	Gitterkonstanten der kubischen Phasen B bzw. C in Å
x (ber.)	x (exp.)			
1,00	1,01	schwarzviolett	B	$5,1426 \pm 0,0005$
1,03	1,05	schwarzviolett	B (st) + R (ss)	$5,1423 \pm 0,0005$
1,07	1,10	schwarzviolett	B (st) + R (s)	$5,1428 \pm 0,0005$
1,15	1,16	braunviolett	B (m) + R (m)	
1,20	1,21	braunviolett	B (m) + R (m)	
1,28	1,31	dunkelrotbraun	B (s) + R (st)	$5,1427 \pm 0,001$
a)	1,33	a)	R	c)
1,36	1,35	rotbraun	C (m) + R (st)	
1,41	1,43	hellrot	C (st) + R (s)	$10,866 \pm 0,001$
1,50	—	weiß	C	$10,866 \pm 0,001$

a) Dieses reine Präparat von Eu_3O_4 wurde nicht aus den Komponenten EuO und Eu_2O_3 hergestellt, sondern aus einer LiCl -Schmelze durch Abdampfen des LiCl gewonnen (vgl. Text). Es besteht aus schwarzen, in der Durchsicht dunkelroten, stäbchenförmigen Kristallen.

b) In dieser Spalte sind die röntgenographisch nachgewiesenen Phasen und deren grob abgeschätzte mittlere Linienintensitäten angegeben (Skala: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark). Bedeutung der Großbuchstaben: B = kubisch-flächenzentriertes Gitter von EuO (B1-Typ), C = kubisch-innenzentriertes Gitter von Eu_2O_3 (Sesquioxidtyp C), R = rhombisch primitives Gitter von Eu_3O_4 (CaFe_2O_4 -Typ).

c) Die Gitterkonstanten von Eu_3O_4 wurden bereits früher mitgeteilt⁹⁾.

²⁹⁾ R. C. RAU, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 1483 (1964).

In Tab. 1 sind einige Eigenschaften der untersuchten Präparate des Systems $\text{EuO} - \text{Eu}_2\text{O}_3$ aufgeführt. Die ersten beiden Spalten enthalten einen Vergleich zwischen der aus den Einwaagen EuO und Eu_2O_3 berechneten Zusammensetzung $x(\text{ber.})$ und der analytisch ermittelten Größe $x(\text{exp.})$. Die nur mäßige Übereinstimmung kann nicht als Argument gegen das neue Analysenverfahren angesehen werden, da bei der Glühbehandlung der Präparate Änderungen in der Zusammensetzung kaum vermeidbar sind. So ist z. B. EuO schon bei 900°C merklich flüchtig, und man versteht unter diesem Gesichtspunkt, daß die analytischen Werte $x(\text{exp.})$ im Bereich von 1 bis 1,33 durchweg höher liegen. Als weitere Fehlerquelle kommen geringfügige Verunreinigungen des Schutzgases oder der Apparatur in Betracht, die wegen der kleinen Präparatmengen (etwa 100 mg) leicht zu meßbaren Abweichungen führen können.

5. Röntgenographische Analyse des Systems $\text{EuO} - \text{Eu}_2\text{O}_3$

Zur Ableitung der Phasenverhältnisse wurden von allen Präparaten GUINIER-Aufnahmen mit $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$ -Strahlung angefertigt (Kamera der Firma Nonius, Delft). Die Filme zeigten, daß das System $\text{EuO} - \text{Eu}_2\text{O}_3$ recht einfach aufgebaut ist (vgl. Tab. 1). Außer den beiden bekannten kubischen Phasen Eu_2O_3 (C-Form) und EuO (NaCl-Typ) tritt bei der gewählten Untersuchungstemperatur von 900°C nur das rhombisch kristallisierende Zwischenoxid Eu_3O_4 auf, über dessen Zugehörigkeit zum CaFe_2O_4 -Typ schon früher berichtet wurde und das wegen der Isotypie mit SrEu_2O_4 ⁹⁾ als Europium(II)-europat(III) $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ aufgefaßt werden kann³⁰⁾. Inzwischen bestätigte RAU¹⁰⁾ die Existenz von Eu_3O_4 und führte zur Sicherung des Strukturtyps eine vollständige Strukturbestimmung aus³¹⁾.

Alle drei Phasen besitzen kein merkliches Homogenitätsgebiet, wie im folgenden für jede Phase einzeln genauer begründet werden soll.

EuO: Gegen ein Homogenitätsgebiet nach der sauerstoffreichen Seite spricht bei EuO die Tatsache, daß es sehr schwer ist, völlig reines, d. h. Eu_3O_4 -freies Europium(II)-oxid zu erhalten^{5) 10) 11) 13)}. Auch das im 2. Abschnitt angegebene Verfahren stellt hohe Anforderungen an die Apparatur, die Ausgangssubstanzen und die Arbeitstechnik. Geringe Mengen Eu_3O_4 lassen sich röntgenographisch zwar nicht mehr nachweisen, sie verraten sich jedoch unter dem Polarisationsmikroskop an ihrer charakteristischen roten Farbe und ihrer optischen Anisotropie. EuO selbst ist völlig undurchsichtig. Gegen eine nennenswerte Phasenbreite spricht ferner, daß die in Tab. 1 bei den zweiphasigen Präparaten aufgeführten Gitterkonstanten von EuO innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Gitterkonstanten von reinem EuO übereinstimmen. Außerdem deckt sich der Mittelwert $5,1426 \text{ \AA}$ weitgehend mit zuverlässig gemessenen Gitterkonstanten aus der Literatur^{5) 10) 12-14)}.

³⁰⁾ Wegen der Namengebung vgl. die Arbeit über CaSc_2O_4 von H. K. MÜLLER-BUSCHBAUM u. H. G. SCHNERING, Z. anorg. allg. Chem. **336**, 295 (1965).

³¹⁾ R. C. RAU, Acta crystallogr. [Copenhagen] **20**, 716 (1966).

In dieser Arbeit dienten zur Gitterkonstantenberechnung DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen (Durchmesser der Kamera 114,8 mm, $\text{Cr}-\text{K}_{\alpha+\beta}$ -Strahlung, Filmeinlegung nach STRAUMANIS), wobei hauptsächlich die im Bereich sehr hoher Beugungswinkel liegenden Linien ($4\ 2\ 2$)— $\text{Cr}-\text{K}_\beta$ und ($4\ 2\ 0$)— $\text{Cr}-\text{K}_{\alpha_1, \alpha_2}$ berücksichtigt wurden.

Es sei hervorgehoben, daß die Aussagen über die Phasenbreite von EuO nur für die sauerstoffreiche Seite gelten und sich dabei auf Präparationstemperaturen zwischen 800 und 900 °C beziehen. Bei wesentlich höheren Temperaturen scheint EuO ein meßbares Homogenitätsgebiet zu besitzen^{5) 13)}.

Eu_3O_4 : Obwohl die bisher bestimmten Gitterkonstanten von Eu_3O_4 ^{8) 10)} geringe Abweichungen zeigen, deutet die vorliegende Systemuntersuchung darauf hin, daß Eu_3O_4 keine Phasenbreite besitzt. Wiederum lassen sich kleinste Verunreinigungen unter dem Polarisationsmikroskop vorzüglich erkennen. EuO sieht man deutlich als schwarze, undurchsichtige Partikelchen, Eu_2O_3 (C-Form) als weiße, optisch isotrope Teilchen. Da es sich bei EuO und C- Eu_2O_3 um kubische Gitter handelt, Eu_3O_4 aber rhombisch kristallisiert, können auch auf röntgenographischem Wege kleinste Mengen der Fremdphasen erkannt werden. Die vorletzte Spalte in Tab. 1 vermittelt davon einen Eindruck. So ist die Phase EuO bei x (exp.) = 1,31 nicht etwa nur sehr schwach, sondern schon recht deutlich zu sehen. Die Phase C- Eu_2O_3 auf der anderen Seite der Idealzusammensetzung $\text{EuO}_{1,333}$ hebt sich sogar erfahrungsgemäß noch stärker ab.

Die monokline B-Form von Eu_2O_3 tritt neben Eu_3O_4 immer dann auf, wenn dieses Zwischenoxid geringfügig anoxydiert worden ist. Die charakteristische Stäbchenform der Eu_3O_4 -Kristalle bleibt dabei erhalten (Pseudomorphose). Häufig findet man in diesem Falle partiell oxydierte Stäbchen, die im polarisierten Licht größtenteils noch dunkelrot sind, aber an einigen Stellen schon scharf abgesetzte, weiße Bezirke zeigen.

Eu_2O_3 : Die kubische C-Form von Eu_2O_3 nimmt bei 900 °C keine feststellbaren Mengen zweiwertiges Europium aus EuO auf. Statt dessen bildet sich sofort die Phase Eu_3O_4 , die polarisationsmikroskopisch leicht nachweisbar ist. Die Gitterkonstantengleichheit der letzten beiden Präparate in Tab. 1 stützt nur bedingt diesen Befund; denn MILLER und DAANE³²⁾ wiesen kürzlich nach, daß andere Seltenerdoxide des C-Typs bei Schmelzversuchen im Hochvakuum zwar Sauerstoff verlieren, die Gitterkonstanten aber unverändert bleiben. Freilich darf diese Arbeit wegen der extrem unterschiedlichen Präparationstemperaturen nur unter Vorbehalt mit den hier beschriebenen Ergebnissen am System $\text{EuO} - \text{Eu}_2\text{O}_3$ verglichen werden.

Die Gitterkonstante von C- Eu_2O_3 wurde aus DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen durch graphische Extrapolation unter Verwendung der Interferenzen des Rückstrahlbereichs nach NELSON und RILEY³³⁾ ermittelt (Durchmesser der Kamera 114,8 mm, $\text{Fe}-\text{K}_\alpha$ -Strahlung, asymmetrische Filmeinlegung). Der Wert 10,866 Å stimmt genau mit einigen neuen Literaturdaten überein³⁴⁻³⁶⁾, andere Angaben weichen nur wenig ab^{10) 37-39)}. Stärkere Diskrepanzen findet man dagegen in der Literatur für die Gitterkonstanten der monoklinen Elementen-

³²⁾ A. E. MILLER u. A. H. DAANE, J. inorg. nuclear Chem. **27**, 1955 (1965).

³³⁾ J. B. NELSON u. D. P. RILEY, Proc. phys. Soc. **57**, 160 (1945).

³⁴⁾ D. H. TEMPLETON u. C. H. DAUBEN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5237 (1954).

³⁵⁾ K. A. GINGERICH u. G. BRAUER, Z. anorg. allg. Chem. **324**, 48 (1963).

³⁶⁾ H. HAUG u. F. WEIGEL, J. nuclear Mat. **9**, 360 (1963).

³⁷⁾ H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 273 (1939).

³⁸⁾ A. LANDELLI, Gazz. chim. ital. **77**, 312 (1947).

³⁹⁾ R. S. RÖTH u. S. J. SCHNEIDER, J. Res. nat. Bur. Standards **A 64**, 309 (1960).

tarzelle von $B\text{-Eu}_2\text{O}_3$ ¹⁰⁾³⁹⁻⁴¹⁾, so daß eine Nachprüfung wünschenswert schien. Außer DEBYE-SCHERRER-Diagrammen der oben erwähnten Art (Fe-K_α - und Cr-K_α -Strahlung) wurde eine GUNIER-Aufnahme mit Cu-K_α -Strahlung ausgewertet [AEG-GUNIER-Kamera nach HOFMANN und JAGODZINSKI⁴²⁾, Si als Eichsubstanz: $a = 5,4305 \text{ \AA}$]. Die aus den Filmen verschiedener Herkunft gesondert abgeleiteten Gitterkonstanten wichen etwa $\frac{1}{2}\%$ voneinander ab. Die Mittelwerte lauten $a = 14,110 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $b = 3,603 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 8,805 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 3' \pm 3'$.

Parallel zur Aufklärung des Systems $\text{EuO-Eu}_2\text{O}_3$ wurde an Hand der bei den chemischen Analysen erhaltenen Bromierungsprodukte auch das System $\text{EuOBr-Eu}_2\text{O}_3$ näher untersucht, da über die Existenz von Oxidbromiden des Europiums noch nichts bekannt war. Die Röntgenphasenanalyse zeigte, daß bei den relativ niedrigen Bromierungstemperaturen von 300 bis 400 °C sowohl EuO als auch das zweiwertige Europium aus der Verbindung Eu_3O_4 in EuOBr übergeht. Danach muß bei der Zwischenphase Eu_3O_4 notgedrungen Eu_2O_3 als Nebenprodukt anfallen. Dieses wird auch tatsächlich gebildet, kristallisiert aber erstaunlicherweise trotz der relativ niedrigen Temperatur in der monoklinen Modifikation B (Erklärung hierfür im letzten Abschnitt). Die Interferenzlinien auf den Filmen der Bromierungsprodukte waren stets so stark verbreitert, daß die Präparate im Interesse einer genauen Phasenanalyse bei Temperaturen von 800 bis 900 °C unter reinem Stickstoff

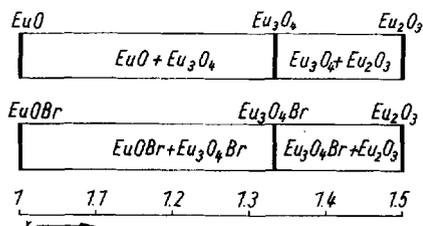


Abb. 1. Schematische Darstellung der Phasenverhältnisse in den Systemen $\text{EuO-Eu}_2\text{O}_3$ und $\text{EuOBr-Eu}_2\text{O}_3$ bei 900 °C. Die röntgenographisch nachgewiesenen Phasen sind gegen die analytisch ermittelte Zusammensetzung aufgetragen, wobei x das Atomverhältnis Sauerstoff:Europium bedeutet

als Schutzgas getempert wurden. Hierbei blieben jedoch die ursprünglichen Phasenverhältnisse nicht erhalten, da sich aus EuOBr und Eu_2O_3 die neue Verbindung $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ bildete. Darstellung, kristallographische und chemische Eigenschaften von EuOBr und $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ wurden bereits an anderer Stelle beschrieben²⁰⁾. Weitere Phasen traten im Bereich der Europiumoxidbromide nicht auf, und dementsprechend ist das System $\text{EuOBr-Eu}_2\text{O}_3$ formal völlig analog aufgebaut wie das System $\text{EuO-Eu}_2\text{O}_3$. Abb. 1 soll diesen Sachverhalt verdeutlichen. Wie ersichtlich liegt in den bei 900 °C

untersuchten Systemen $\text{EuO-Eu}_2\text{O}_3$ und $\text{EuOBr-Eu}_2\text{O}_3$ außer den Grenzphasen nur jeweils eine Zwischenphase vor, deren Zusammensetzung über-

⁴⁰⁾ C. E. CURTIS u. A. G. THARP, J. Amer. ceram. Soc. **42**, 151 (1959).

⁴¹⁾ R. L. MOZZI u. O. J. GUENTERT, J. chem. Physics **36**, 298 (1962).

⁴²⁾ E. G. HOFMANN u. H. JAGODZINSKI, Z. Metallkunde **46**, 601 (1955).

einstimmend durch das stöchiometrische Sauerstoff:Europium-Verhältnis 1,333 gegeben ist. Sämtliche Verbindungen besitzen kein merkliches Homogenitätsgebiet, so daß in beiden Systemen alle übrigen Präparate zweiphasig sind.

6. Darstellung von kristallisiertem Eu_3O_4

Das Verfahren zur Reindarstellung von Eu_3O_4 lehnt sich eng an die im zweiten Abschnitt beschriebene Vorschrift für EuO an. Der einzige Unterschied besteht darin, daß dem Ausgangsgemisch von EuOCl und LiH noch Eu_2O_3 (C-Form) zugesetzt wird. Dabei dürfen die Komponenten allerdings nicht in den nach der Gleichung



stöchiometrisch erforderlichen Mengen vorliegen; man muß vielmehr dafür sorgen, daß auf jeden Fall zunächst ein EuO -haltiges Eu_3O_4 entsteht. Zweckmäßig arbeitet man mit einem EuOCl -Überschuß von 10 bis 20% und mit verdoppelter LiH -Einwaage. Um gut kristallisiertes Eu_3O_4 zu erhalten, läßt man das Nebenprodukt LiCl , welches offenbar als Mineralisator wirkt, bei relativ hohen Temperaturen allmählich abdampfen.

Am besten erhitzt man das Reaktionsgemisch nicht im Hochvakuum, sondern unter Wasserstoff und steigert die Temperatur von 600°C an nur langsam weiter bis auf 950°C . Nach 3 bis 4 Stunden Glühzeit evakuiert man die Apparatur und läßt sie erst etwa 1 Stunde später abkühlen. Dieses nachfolgende Erhitzen unter Hochvakuum ist nicht erforderlich, um Reste LiCl abzudampfen, sondern dient dazu, die neuartige Verbindung LiEu_3O_4 , welche bei der Umsetzung unter Wasserstoff stets in größerer Menge entsteht, anschließend ebenfalls in Eu_3O_4 umzuwandeln⁴³⁾. Das Reaktionsprodukt darf neben Eu_3O_4 nur EuO oder geringe Reste LiEu_3O_4 enthalten, da diese Verbindungen auf chemischem Wege leicht abgetrennt werden können. Man trägt das Präparat portionsweise in verdünnte Essigsäure ein, in der sich beide Verunreinigungen rasch auflösen, während Eu_3O_4 nicht nennenswert angegriffen wird. Nach Waschen mit Wasser und Alkohol trocknet man das gut kristallisierte, reine Eu_3O_4 im Hochvakuum und bewahrt es unter Schutzgas auf. Bei langer Lagerung an (feuchter) Luft zersetzt es sich allmählich gemäß der Gleichung



Im Zusammenhang mit dem differenzierten Verhalten der niederen Europiumoxide gegen Essigsäure sei erwähnt, daß auch bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure charakteristische Unterschiede beobachtet wurden. Letztere sind sogar markant genug, um als Basis für qualitative Nachweisreaktionen dienen zu können. So entsteht beim Übergießen von EuO mit $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ nicht etwa EuSO_4 , sondern augenblicklich eine hellgrüne, feinkristalline Substanz, deren Zusammensetzung noch unbekannt ist. Das zweiwertige Europium von Eu_3O_4 bildet dagegen sofort rein weißes, schwerlösliches EuSO_4 , das röntgenographisch

⁴³⁾ Nähere Einzelheiten über diese bemerkenswerte Umwandlung sollen demnächst im Zusammenhang mit den kristallographischen Eigenschaften von LiEu_3O_4 publiziert werden [vgl. hierzu ein Vortragsreferat des Autors, *Angew. Chem.* **77**, 1014 (1965)].

identifiziert wurde⁴⁴⁾. Die Verbindung LiEu_3O_4 reagiert mit $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ erstaunlich langsam. Hier scheidet sich auf den undurchsichtigen, tiefschwarzen, stäbchenförmigen Kristallen zunächst eine dünne, zusammenhängende Schicht von EuSO_4 ab, die den weiteren Zutritt von Schwefelsäure verhindert.

7. Betrachtungen zur Polymorphie von Eu_2O_3

Wie seit langem bekannt ist, entsteht Eu_2O_3 bei der thermischen Zersetzung zahlreicher Europiumverbindungen zunächst in der kubischen Sesquioxidmodifikation C, und erst oberhalb von etwa 1100°C geht diese allmählich in die monokline B-Form über. Obwohl die polymorphe Umwandlung namentlich in neuerer Zeit intensiv untersucht worden ist³⁹⁾⁴⁰⁾⁴⁵⁻⁴⁹⁾, sind die Ursachen für grundsätzliche Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen verschiedener Autoren noch nicht befriedigend geklärt⁵⁰⁾. Thermodynamische Daten⁵¹⁾⁵²⁾ sowie neue experimentelle Ergebnisse, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit auftraten und weiter unten ausführlich diskutiert werden, weisen jedoch darauf hin, daß die von CURTIS und THARP⁴⁰⁾ erstmals ange deutete, durch ROTH und SCHNEIDER³⁹⁾ näher begründete Vorstellung zutreffen muß, nach der nur die B-Form von Eu_2O_3 wirklich stabil ist. Gemäß dieser Auffassung kann die C-Form keine echte Tieftemperaturmodifikation bei Eu_2O_3 sein. Sie wird vielmehr topochemisch gebildet und ist dann als metastabile Phase bis zu derjenigen Temperatur existent, die zum „Auf-tauen des eingefrorenen Zustands“ ausreicht.

Daß die C-Form überhaupt auftritt, hängt offenbar mit dem Dichteunterschied zwischen C- und B- Eu_2O_3 zusammen (vgl. Tab. 2). So leuchtet unmittelbar ein, daß die relativ voluminöse C-Form intermediär immer dann gebildet wird, wenn die Ausgangssubstanz eine noch geringere Dichte als

⁴⁴⁾ Neuere Arbeiten über die Kristalldaten von EuSO_4 : L. B. ASPREY, F. H. ELLINGER u. E. STARITZKY, *Rare Earth Research II*, 1963. Hrsg. K. S. Vorres. Gordon and Breach Science Publishers, New York/London 1964, S. 11. I. MAYER, E. LEVY u. A. GLASNER, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **17**, 1071 (1964).

⁴⁵⁾ I. WARSHAW u. R. ROY, *J. physic. Chem.* **65**, 2048 (1961).

⁴⁶⁾ S. STECURA u. W. J. CAMPBELL, U.S. Dep. Interior, Bur. Mines, Rep. Invest. **5847** (1961).

⁴⁷⁾ E. C. SHEARS, *Trans. Brit. ceram. Soc.* **61**, 225 (1962).

⁴⁸⁾ G. BRAUER u. R. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.* **321**, 234 (1963).

⁴⁹⁾ H. R. HOEKSTRA u. K. A. GINGERICH, *Science* [Washington] **146**, 1163 (1964).

⁵⁰⁾ Wegen näherer Einzelheiten sei auf eine zusammenfassende Diskussion von G. BRAUER verwiesen. *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, Vol. 1. Hrsg. L. Eyring, Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1964, S. 152.

⁵¹⁾ L. B. PANKRATZ, E. G. KING u. K. K. KELLEY, U.S. Dep. Interior, Bur. Mines, Rep. Invest. **6083** (1961).

⁵²⁾ E. J. HUBER, G. C. FITZGIBBON u. C. E. HOLLEY, *J. physic. Chem.* **68**, 2720 (1964).

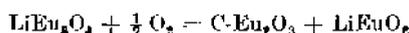
C-Eu₂O₃ besitzt, und das ist eben bei fast allen in Frage kommenden Europiumverbindungen (Hydroxid, Carbonat, Oxalat, Nitrat, Sulfat usw.) der Fall. Umgekehrt müßten nun solche Europiumverbindungen, deren Dichte über derjenigen von B-Eu₂O₃ liegt, schon bei tiefen Temperaturen direkt zur stabilen B-Modifikation führen. Für diesen Test sind naturgemäß geeignete Substanzen schwer zu finden; die niederen Oxide EuO und Eu₃O₄ erfüllen aber die genannte Bedingung (vgl. Tab. 2) und gehen auch erwartungsgemäß beim Erhitzen an Luft auf 300 bis 400 °C quantitativ in B-Eu₂O₃ über. Die am Schluß des 5. Abschnitts erwähnte Bildung von B-Eu₂O₃ bei der Bromierung von Eu₃O₄ bestätigt ebenfalls die entwickelten Vorstellungen.

Tabelle 2

Berechnete Dichtewerte von Europium und einigen seiner Verbindungen. Zur Berechnung der angegebenen Dichten dienten Gitterkonstanten, die entweder aus den zitierten Publikationen oder aus der vorliegenden Arbeit (5. Abschnitt) entnommen wurden.

	Eu	C-Eu ₂ O ₃	LiEu ₃ O ₄	B-Eu ₂ O ₃	Eu ₂ O ₄	EuO	EuN
ρ (g · cm ⁻³)	5,245	7,289	7,539	7,956	8,100	8,204	8,781
Literatur	⁵³⁾		⁴³⁾		⁶⁾		⁷⁾

Besonders interessant ist noch das Verhalten der Verbindung LiEu₃O₄⁴³⁾; denn deren Dichte liegt gerade zwischen den Werten für C- und B-Eu₂O₃. Sowohl die Oxydation an Luft



als auch die Bromierung



führten bei Temperaturen um 400 °C ausschließlich zu C-Eu₂O₃, womit durch weitere experimentelle Ergebnisse indirekt bewiesen ist, daß tatsächlich nur solche Verbindungen unmittelbar die B-Form ergeben können, die dichter als B-Eu₂O₃ sind.

Dieser letztgenannten Aussage scheint zunächst eine Angabe von HUBER, FITZGIBBON und HOLLEY⁵²⁾ zu widersprechen, die bei der Oxydation von Europium-Metall mit Sauerstoff unter 25 atm Druck die B-Form erhielten. Hier trat aber sicherlich intermediär EuO auf¹⁵⁾, so daß die erforderliche hohe Dichte auf einem Umweg erreicht wurde. Ähnliches gilt für einen eigenen Versuch, bei dem Europium-Metall an der Luft bis zur vollständigen

⁵³⁾ F. H. SPEDDING, J. J. HANAK u. A. H. DAANE, Trans. metallurg. Soc. AIME **212**, 379 (1958).

Oxydation erhitzt wurde. Auch in diesem Falle entstand $B-Eu_2O_3$, jedoch verlief die Reaktion nachweislich über die Zwischenverbindungen EuN bzw. EuO .

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. BRAUER für die Anregung zur Erforschung der niederen Europiumoxide und sein stetes Interesse während der Arbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte die verwendeten Röntgenkameras und Röntgenanlagen zur Verfügung.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Dezember 1965.