

Über Mischkristalle zwischen Praseodymdioxid und Terbiumdioxid

VON G. BRAUER und B. PFEIFFER

Mit 2 Abbildungen

Herrn Professor Leopold Wolf zum 70. Geburtstag

Inhaltsübersicht

Unterwirft man Praseodym—Terbium-Mischoxide $(Pr, Tb)O_{1,88}$ einer Säureeinwirkung, so erhält man gemischte „Dioxide“, die jedoch ein gewisses Defizit an Sauerstoff, entsprechend einer Formel $(Pr, Tb)O_{2-A}$ aufweisen. Die Gitterkonstanten dieser im Fluorittyp kristallisierenden Phasen sind dem Mischungsverhältnis Pr:Tb nicht proportional, sondern weichen nach höheren Werten ab. — An Praseodymdioxid, das auf nassem Wege dargestellt ist, wird ein hoher Reinheitsgrad festgestellt.

Praseodym und Terbium zeigen in ihren Oxiden die Wertigkeit +3 oder +4 sowie gemischte Valenzzustände zwischen diesen beiden Grenzzahlen. Da die Ionenradien beider Elemente nicht allzusehr differieren, ist zu erwarten, daß Mischkristallreihen aus Praseodymoxiden und Terbiumoxiden auftreten. Solche Oxidmischphasen sind ein besonders anziehendes Studienobjekt, weil sie außer dem variablen Mischungsverhältnis der Metalle (Pr:Tb) auch noch eine Variation des Oxydationsgrades der Mischphasen zulassen und schließlich das Problem der Verteilung des Oxydationsgrades zwischen den beiden beteiligten Metallen aufwerfen. Wir haben in diesem Zusammenhang bereits über Mischphasen aus Praseodym(III)-oxid und Terbium(III)-oxid berichtet¹⁾ und möchten im folgenden einige Ergebnisse an gemischten Dioxiden mitteilen²⁾.

Praseodymdioxid PrO_2 wird gewöhnlich durch „trockenes“ Erhitzen niederer Praseodymoxide unter reinem Sauerstoffgas von mindestens 6 atm Überdruck dargestellt. Terbiumdioxid TbO_2 würde zur Darstellung auf analogem Wege Sauerstoffdrücke von enormer, bisher experimentell nicht veri-

¹⁾ G. BRAUER u. B. PFEIFFER, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 237 (1965).

²⁾ G. BRAUER u. B. PFEIFFER, Rare Earth Research III, 1964. Hrsg. L. EYRING, New York/London, 1965, p. 573.

fizierter Höhe erfordern. Auch für Mischkristalle aus beiden Dioxiden wären sehr hohe Zersetzungsdrücke zu erwarten. Es lag aber nahe, auf ein anderes, von uns kürzlich mitgeteiltes „nasses“ Verfahren zur Darstellung der beiden reinen Dioxide³⁾ zurückzugreifen und diese Methode auch auf Gemische anzuwenden. Es handelt sich bei dem gewählten Verfahren um die Zersetzung eines Zwischenoxids, z. B. Pr_6O_{11} oder Tb_7O_{12} , wie es durch einfaches Glühen an Luft erhalten wird, mit einer geeigneten Säure oder Säuremischung. Diese verursacht eine Valenzdisproportionierung, löst dabei den dreiwertigen Oxidanteil als den stärker basischen auf und hinterläßt stöchiometrisch reines Dioxid als Rückstand. Das Verfahren wurde unabhängig auch von anderer Seite entwickelt⁴⁾.

Wir möchten an dieser Stelle auch noch darauf hinweisen, daß die Valenzdisproportionierung für höhere Praseodymoxide bei Einwirkung von Essigsäure im Prinzip bereits von PRANDTL und HUTTNER⁵⁾ beobachtet worden ist, was aber später in Vergessenheit geriet und von uns und anderen Autoren anfangs übersehen worden ist. Allerdings enthält die Veröffentlichung von PRANDTL und HUTTNER auch manche Ansichten, die heute nicht mehr aufrechterhalten werden können.

Unterwirft man luftgeglühte Gemische verschiedener Zusammensetzung aus Praseodymoxid und Terbiumoxid der Einwirkung einer solchen Säuremischung in der Wärme (vgl. Experimenteller Teil), so isoliert man unlösliche Produkte, die im Röntgendiagramm das erwartete kubisch-flächenzentrierte Gitter entsprechend dem Fluoritgitter der reinen Dioxide zeigen. Tab. 1 gibt die gemessenen Gitterkonstanten wieder.

Tabelle 1
Gitterkonstanten der Mischkristalle $(\text{Pr}, \text{Tb})\text{O}_x$ mit $x \approx 2$

Atom-% Tb	0	4,8	15,5	33,4	50,7	66,8	85,1	93,2	100
Gitter- konstante in Å	5,394	5,388	5,398	5,377	5,325	5,289	5,248	5,235	5,220

Trägt man die an den Mischphasen gemessenen Gitterkonstanten gegen das Pr:Tb-Verhältnis graphisch auf (Abb. 1), so ergibt sich für die mittleren Zusammensetzungen eine beträchtliche Abweichung von der VÉGARDSchen Geraden zwischen den Konstanten von PrO_2 und TbO_2 . Die Abweichung liegt in Richtung zu höheren Werten der Gitterkonstanten. Das legte die

³⁾ G. BRAUER u. B. PFEIFFER, *J. less-common Metals* **5**, 171 (1963).

⁴⁾ A. F. CLIFFORD, *Rare Earth Research II*, 1963. Hrsg. K. S. VORRES, New York/London, 1964, p. 45.

⁵⁾ W. PRANDTL u. K. HUTTNER, *Z. anorg. allg. Chem.* **149**, 235 (1925).

Vermutung nahe, daß der dem Dioxid MO_2 entsprechende Sauerstoffgehalt nicht ganz erreicht wurde, es sich vielmehr um Dioxide mit einem Sauerstoffdefizit $\text{MO}_{2-\Delta}$ handelt. Es entspricht einer allgemeinen Erfahrung bei solchen Oxidphasen, daß Sauerstoffdefizit und Vergrößerung der Gitterkonstanten miteinander verknüpft sind. Eine analytische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs (vgl. Experimenteller Teil) bestätigte diese Regel auch im vorliegenden Falle, wie Tab. 2 im einzelnen zeigt.

Diskussion

Unsere Befunde bedürfen einer besonderen Diskussion in Hinsicht auf das eigenartige Defizit an Sauerstoff in den Dioxiden.

Bei den Mischoxiden, die uns als Ausgangsproben bei der Säurebehandlung dienten, sind die beiden vorhandenen Kationenarten statistisch im Gitter verteilt. Diese Annahme ist aus der Herstellungsart abzuleiten und wird weiter dadurch gestützt, daß Röntgendiagramme dieser Ausgangsoxide keinerlei Abweichungen von der kubischen Symmetrie oder Überstrukturlinien erkennen lassen. Die beiden Kationen verhalten sich aber, wenn sie in reinen, ungemischten Oxiden vorliegen, recht unterschiedlich gegenüber einem hydrolysierenden oder auflösenden sauren Agens³⁾: Höhere Praseodymoxide werden weit leichter angegriffen als höhere Terbiumoxide. Hierfür können zwei mögliche Ursachen genannt werden. Vorwiegend ist sicher die bekannte Abstufung der Basizität in der Lanthanidenreihe verantwortlich zu machen. Es könnte aber auch ein kristallchemischer Unterschied wirksam sein. Man unterwirft ja nach der vorangegangenen üblichen Glühung an Luft bei den reinen Praseodymoxiden die β -Phase ($\text{MO}_{1,833}$), bei den Terbiumoxiden dagegen die ι -Phase ($\text{MO}_{1,714}$)

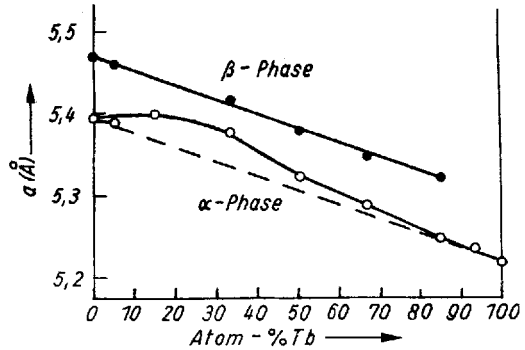


Abb. 1. Gitterkonstanten von Praseodym-Terbium-Mischoxiden. \circ Dioxide $\text{MO}_{2-\Delta}$ mit Fluoritstruktur, gewonnen aus Zwischenoxiden $\text{MO}_{1,83}$ durch Säurebehandlung. \bullet Zwischenoxide $\text{MO}_{1,83}$ mit Struktur der β -Phase

Tabelle 2
Sauerstoffgehalt einiger Mischkristalle (Pr, Tb) O_x

Atom-% Tb	O akt. (%)	x in (Pr, Tb) O_x
33,4	3,77 \pm 0,03	1,92 \pm 0,005
50,7	3,68	1,92
93,2	3,87	1,96

der Einwirkung des wäßrigen Agens. Kristallchemisch unterscheiden sich diese Phasen aber in der Art der Sauerstoffkoordination der Kationen⁶⁾.

Es wäre durchaus denkbar, daß etwas von der Individualität der Kationenarten auch in den gemischten Oxiden erhalten geblieben ist. Zumindest gilt dies hinsichtlich der Basizitätsunterschiede. Die Unterschiede in der Sauerstoffkoordination allerdings dürften sich im Mischkristall völlig ausgeglichen haben. Die an Luft geglühten Mischoxidproben haben nämlich im Bereich 100 bis 33 Atom-% Pr alle den Strukturtyp der β -Phase ($\text{MO}_{1,833}$)²⁾.

Unterschiede im Verhalten des Praseodym- und des Terbiumanteils hätten bei der Säureeinwirkung zu einer Verschiebung des vorgegebenen Pr:Tb-Verhältnisses führen können. Dies tritt aber nicht ein, wie wir durch eine Stichprobe an dem Mischoxid mit 33,3 Mol-% Tb ausdrücklich feststellten (vgl. Experimenteller Teil).

Eine besondere Bedeutung könnte aber auch die Verteilung des „aktiven Sauerstoffs“, d. h. des über +3 hinausgehenden Oxydationsgrades auf die beiden Kationenarten in den Ausgangs-Mischoxiden besitzen. Wir wissen hierüber noch nichts, dürfen aber wohl annehmen, daß bei der Konkurrenz zwischen den Redoxsystemen $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ und $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ auch im Oxidgitter der größere Anteil der verfügbaren beweglichen Elektronen vom Terbium aufgenommen wird, wie es bei einer Gleichgewichtseinstellung hydratisierter Ionen in wäßriger Lösung der Fall wäre. Es werden also mehr Pr^{4+} - neben Tb^{3+} -Ionen und weniger Pr^{3+} - neben Tb^{4+} -Ionen vorliegen, als dem vorgegebenen Pr:Tb-Verhältnis des Mischoxids entspricht. Vielleicht durchläuft der Bodenkörper während der Säureeinwirkung sogar verschiedene Verteilungszustände des Oxydationsgrades der Kationen. In einem fortgeschrittenen Zustand der Säurereaktion wird dann der ungelöste Rückstand eine Zusammensetzung gemäß der Formel $(\text{Pr}_a^{4+}, \text{Tb}_b^{4+}, \text{Tb}_c^{3+})\text{O}_x$ mit $a + b + c = 1$ haben. Hier wirkt dann der Anteil an dreiwertigem Terbium ebenso hindernd auf das endgültige Erreichen der Dioxidstufe, wie wir dies kürzlich als Wirkung kleiner Zusätze von Lanthanoxid u. a. Oxiden dreiwertiger Lanthaniden auf Praseodymoxid bei 400 °C beobachteten⁷⁾. Es verbleibt dadurch ein Endprodukt mit Sauerstoffdefizit MO_{2-d} .

Eine Umkehrung derart, daß in Terbium-reichen Mischoxiden Pr^{3+} im Bodenkörper verbleibt und die Bildung der Dioxidstufe stört, ist nach der vorher erwähnten Situation der Redoxgleichgewichte nicht zu erwarten. Damit erscheint die beobachtete, in Abb. 1 deutlich erkennbare Asymmetrie der Abweichung von der VÉGARDSchen Geraden plausibel.

⁶⁾ B. G. HYDE u. L. EYRING, Rare Earth Research III, 1964. Hrsg. L. EYRING, New York/London, 1965, p. 623.

⁷⁾ G. BRAUER u. B. PFEIFFER, Mixed crystal phases with praseodymium dioxide, Vortrag auf der 5th Rare Earth Research Conference, Ames Iowa, 1965.

Reinheit des mit Essigsäure gewonnenen Praseodymdioxids

Bei der Darstellung von reinem Praseodymdioxid³⁾ hatten wir Pr_6O_{11} mit Essigsäure (90%) ausgekocht, den Rückstand mehrfach intensiv mit Wasser ausgewaschen und bei 80 °C getrocknet. CLIFFORD und HUGHES⁸⁾ glauben, daß das auf solchem Wege dargestellte Praseodymdioxid nicht den höchsten Reinheitsforderungen genügt und berichten, daß ihre ähnlich gewonnenen Präparate von PrO_2 noch etwa 1,5 Gewichtsprozent Acetat enthalten hätten. Dies entnehmen sie aus verschiedenen physikalischen Messungen (IR, UV, TGA, DTA) und aus der C—H-Elementaranalyse. Eine zu dem Befund von CLIFFORD und HUGHES kritisch Stellung nehmen zu wollen, möchten wir hier Ergebnisse mitteilen, die uns zu einer weit günstigeren Auffassung über den Reinheitsgrad unserer PrO_2 -Präparate führen.

Wir achteten bei der Präparation besonders darauf, alle in Wasser löslichen Produkte abzutrennen und von der Oberfläche des Dioxidpulvers zu desorbieren. Zu den Waschprozessen gehörte daher unter anderem auch ein kurzes Auskochen des Produktes in einem größeren Volumen destillierten Wassers. In dem so gewonnenen Dioxid versuchten wir, die vermutete Verunreinigung von Praseodymacetat mit Hilfe der IR-Spektroskopie zu erkennen. In Abb. 2 sind vier Spektren verglichen. Im ersten Spektrum von reinem Praseodymacetat bemerkt man leicht die beiden für Acetat

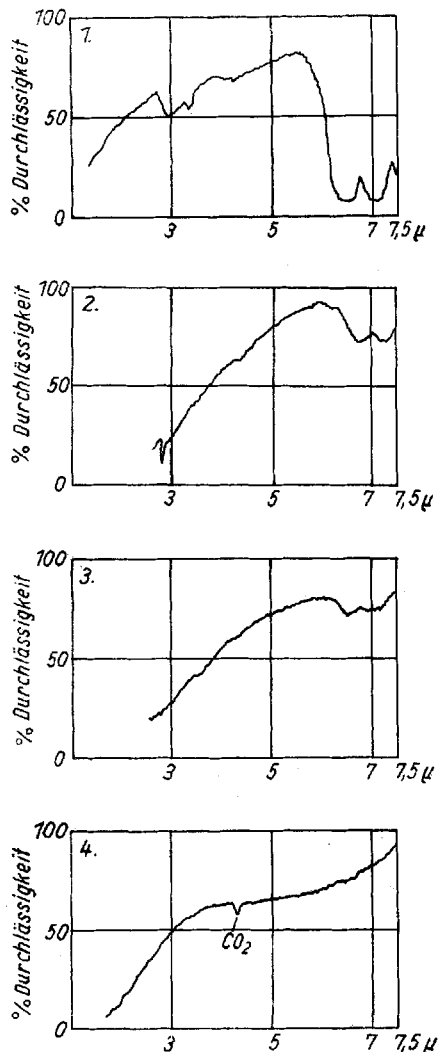


Abb. 2. IR-Spektren von Praseodymverbindungen. 1. Praseodymacetat; 2. Praseodymdioxid mit Feuchtigkeit; 3. Praseodymdioxid mit Zusatz von 1,5% Praseodymacetat; 4. Praseodymdioxid, aus Pr_6O_{11} mit Essigsäure (90%) gewonnen

⁸⁾ A. F. CLIFFORD u. K. J. HUGHES, Rare Earth Research III, 1964. Hrsg. L. EYRING, New York/London, 1965, p. 677.

charakteristischen Banden bei 6,5 und 7,05 μ . Das zweite Spektrum wurde von einem Präparat PrO_2 aufgenommen, das längere Zeit der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war. Durch adsorbiertes Wasser treten hier, neben der OH-Valenzschwingung bei 2,8 μ , zwei Banden in den Bereichen 6,4 bis 7 μ und 7 bis 7,5 μ auf. Diese sind gegenüber den Acetatbanden nur wenig nach längeren Wellen verschoben. Der Vergleich der beiden Spektren lehrt, daß der Acetatnachweis durch Feuchtigkeit am Präparat stark gestört wird. Weiterhin haben wir, um die Nachweisempfindlichkeit der IR-Methode für diesen Fall zu prüfen, in Abb. 2 noch das Spektrum eines mechanischen Gemisches von 98,5 Gew.-% Pr_6O_{11} und 1,5 Gew.-% Pr-Acetat hinzugefügt. Eine Verunreinigung mit Acetat in dieser Menge ist demnach noch gut nachweisbar.

Das 4. Spektrum in Abb. 2 schließlich stammt von Praseodymdioxid, das in der oben beschriebenen Art vorbehandelt und sorgfältig getrocknet war. Das Spektrum zeigt in dem fraglichen Bereich zwischen 6 und 7 μ überhaupt keine Absorptionsbanden. Dieser Befund erwies sich bei einem anderen Ansatz PrO_2 als vollkommen reproduzierbar. Damit glauben wir gezeigt zu haben, daß in dem von uns hergestellten Praseodymdioxid keine nachweisbare Menge an Acetat mehr chemisorbiert ist.

Wir haben auch versucht, das Acetat nach einer von F. FEIGL⁹⁾ angegebenen Methode nachzuweisen, bei welchem aus dem Acetat durch Erhitzen mit Calciumcarbonat Aceton erzeugt und mit o-Nitrobenzaldehyd in Indigo verwandelt wird. Doch zeigten Versuche an Präparaten mit bekannten Acetatgehalten, daß der große Überschuß an Praseodymoxid den Nachweis zu stark stört, als daß sich die Anwesenheit oder Abwesenheit der erwarteten Acetatmenge in unserem Falle nachweisen ließe.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterialien verwendeten wir Praseodymoxid der Firma Th. Goldschmidt, Essen, (Reinheit mit 99,9% angegeben), und Terbiumoxid, das von der Firma EGA-Chemie, Steinheim, bei Heidenheim (Reinheit mit 99,9% angegeben), bezogen worden war. Die Herstellung der Oxidmischungen erfolgte durch Vereinigung genau dosierter Praseodym- und Terbiumchloridlösungen, gemeinsamer Oxalatfällung und nachfolgender Homogenisierung durch zweitägiges Glühen an Luft bei 1180 °C.

Zur Säurebehandlung der erhaltenen Oxidgemische wurden diese mit einer Mischung aus gleichen Raumteilen konzentrierter Salzsäure, Eisessig und Wasser in einem Wasserbad bei 80–90 °C so lange erwärmt, bis der Beginn einer Sauerstoffentwicklung sichtbar wurde. Kurze Zeit danach wurde die Lösung mit kaltem Wasser verdünnt; der Rückstand wurde abzentrifugiert, mehrmals durch Suspensieren in Wasser gewaschen und schließlich bei 80 °C getrocknet.

Die Röntgenaufnahmen zur Ermittlung der Gitterkonstanten wurden in DEBYE-SCHERRER-Kameras von 57,3 mm Durchmesser mit der asymmetrischen Filmlage nach STRAUMANIS und gefilterter Fe-K α -Strahlung ($\lambda\text{K}\alpha_1 = 1,93597 \text{ \AA}$, $\lambda\text{K}\alpha_2 = 1,93991 \text{ \AA}$) hergestellt. Um sicherzustellen, daß die Dioxide exakt kubische Struktur haben, verwende-

⁹⁾ F. FEIGL, Tüpfelanalyse, Organ. Teil, Frankfurt a. M., 1960, S. 344.

ten wir gelegentlich auch die hohe Auflösung einer GUINIER-Kamera nach HOFMANN und JAGODZINSKI.

Die jodometrischen Analysen des Gehalts an aktivem Sauerstoff erfolgten nach dem gleichen Verfahren, wie wir es früher schon beschrieben haben³). Für eine allgemeine Formelzusammensetzung $(Pr_b Tb_c)O_x$ läßt sich der Gesamtsauerstoffkoeffizient x bei Kenntnis des Wertes für den aktiven Sauerstoff folgendermaßen berechnen:

$$x = \frac{1}{A_0} \left(\frac{b \cdot A_{Pr} + c \cdot A_{Tb} + 1,5 \cdot A_0}{1 - a} - b \cdot A_{Pr} - c \cdot A_{Tb} \right).$$

Hierin bedeuten:

a = Molenbruch des akt. Sauerstoffs,

b = Molenbruch des Praseodyms,

c = Molenbruch des Terbiums,

A_0, A_{Pr}, A_{Tb} = Atomgewichte von Sauerstoff, Praseodym und Terbium.

Ob das im Ausgangs-Mischoxid vorgegebene Pr:Tb-Verhältnis bei der Umwandlung in ein gemischtes Dioxid erhalten bleibt, wurde an einer Probe mit 33,3 Atom-% Tb spektral-photometrisch kontrolliert. Hierbei wurden abgewogene Oxidproben als Chloride in Lösung gebracht, und von der Lösung wurde die Extinktion bei einer Wellenlänge von 444 μ in einem Spektralphotometer (Firma Zeiss, Typ M 4Q) bestimmt. Bei dieser Wellenlänge hat Praseodym ein Absorptionsmaximum, während Terbium nicht absorbiert. Wir benutzten eine selbst hergestellte Eichkurve Extinktion/Praseodymgehalt und bestimmten den Praseodymgehalt im Ausgangsoxid und im Dioxid. Ausgangsoxid $Pr_{0,667}Tb_{0,333}O_{1,83}$: 66,7 Atom-% Pr berechnet, 64,0 Atom-% Pr gefunden. „Dioxid“ $Pr_{0,667}Tb_{0,333}O_{1,92}$: 66,7 Atom-% Pr berechnet, 66,0 Atom-% Pr gefunden.

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrographen der Firma Perkin-Elmer, Typ PE 221, aufgenommen. Als Einbettungsmittel wurde Hostafilonöl verwendet.

Diese Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise von der Th. Goldschmidt A. G., Essen, und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Freiburg danken wir für die Durchführung der IR-Messungen.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1966.