

Systematik der Seltenerdmetall—Blei-Legierungen*

Von

Karl A. Gschneidner jr. und O. D. McMasters

Aus dem Institut für Atomic Research und Department of Metallurgy,
Iowa State University, Ames, IA 50010, U.S.A.**

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 19. März 1971)

Systematics of the Rare Earth—Lead Alloys

The systematic behavior (and also the lack of it) in the rare earth—lead alloys is examined. Twelve different compound stoichiometries have been observed. Nearly all of the trivalent lanthanide elements form the R_5Pb_3 , R_5Pb_4 , and RPb_3 phases. For the other stoichiometries, except for possibly RPb_2 , compounds exist for only a limited number of the lanthanide elements. The known crystallographic data are reviewed, and the existence and nonexistence of some of the phases are discussed on the basis of crystal chemistry theories. The melting behaviors of the R -rich eutectic and the R_5Pb_3 , RPb_2 and RPb_3 phases are presented. The known information on these alloys is examined on the basis of the relative volume contractions and the $4f$ contribution to the bonding, and the results are used to predict the relative stabilities of the R_5Pb_3 , RPb_2 , and RPb_3 compounds.

Das systematische Verhalten (sowie dessen Fehlen) der Seltenerdmetall—Blei-Legierungen wird untersucht. Es wurden 12 verschiedene Verbindungsstöchiometrien beobachtet. Fast alle dreiwertigen Lanthanidenelemente bilden die Phasen R_5Pb_3 , R_5Pb_4 und RPb_3 . Von den anderen möglichen Stöchiometrien kommen, mit Ausnahme von RPb_2 , nur von einigen Lanthaniden Verbindungen vor. Die bekannten kristallographischen Daten werden durchbesprochen und die Existenz und Nichtexistenz einiger Phasen auf Grund kristalchemischer Theorien diskutiert. Das Schmelzverhalten der R -reichen Eutektika und der Phasen R_5Pb_3 , RPb_2 und RPb_3 wird dargestellt. Die bekannten Informationen über diese Legierungen werden auf der Basis der relativen Volumskontraktionen und des $4f$ -Beitrags zur Bindung überprüft und die Ergebnisse zu Voraussagen über die relativen Stabilitäten der Verbindungen R_5Pb_3 , RPb_2 und RPb_3 verwertet.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Die Arbeiten wurden im Ames-Laboratorium der US-Atomenergiekommission durchgeführt (Beitrag Nr. 2972).

Einführung und allgemeine Natur der R—Pb-Diagramme

Vor etwa fünf Jahren begannen im Ames Laboratory der Iowa State University ausgedehnte Untersuchungen der Seltenerdmetall—Blei-Systeme. In diesem Zeitraum wurden acht der siebzehn möglichen

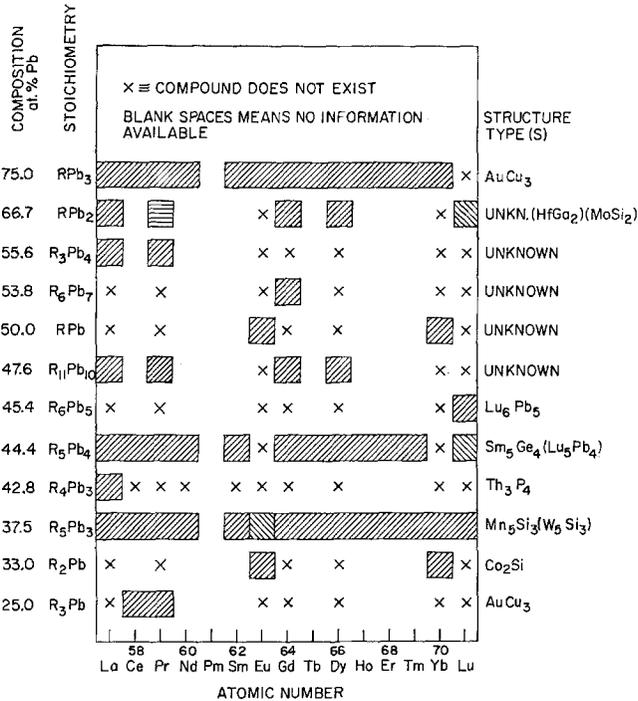


Abb. 1. Auftretende bzw. nichtauftretende Lanthanid—Blei-Phasen. Im System Y—Pb treten nur die Phasen Y_5Pb_3 , Y_5Pb_4 , YPb_2 und YPb_3 auf². Vom System Sc—Pb weiß man nur von der Existenz von Sc_5Pb_3 ¹⁰

binären Systeme gründlich untersucht und mit Hilfe der Differentialthermoanalyse und röntgenographischer und metallographischer Methoden vollständige Phasendiagramme aufgenommen¹⁻⁹. Man fand, daß insgesamt zwölf verschiedene Verbindungsstöchiometrien vorkommen (Abb. 1), jedoch in *einem* Phasendiagramm *nie* mehr als sieben (Pr—Pb). Die kleinste beobachtete Phasenzahl war vier, und zwar bei Eu—Pb, Yb—Pb und Y—Pb.

Die Natur der Eu—Pb- und Yb—Pb-Systeme unterscheidet sich im allgemeinen stark von der der anderen Lanthanidensysteme. Nur die Strukturen von Yb_5Pb_3 , $EuPb_3$ und $YbPb_3$ stimmen mit denen der normalen dreiwertigen Lanthanide überein (R_5Pb_3 — Mn_5Si_3 -Typ und PPb_3 — $AuCu_3$ -Typ). Die Gitterparameter dieser drei Verbindungen

sind bedeutend größer als die der Verbindungen der benachbarten Lanthanide. Das zeigt, daß Eu und Yb in diesen Phasen zweiwertig sind. Da diese beiden Lanthanide sich wie zweiwertige Elemente verhalten, werden sie in der Besprechung der Phasen, die sich zwischen dreiwertigen Lanthaniden und Blei bilden, nicht berücksichtigt werden.

Betrachtet man Abb. 1, so sieht man, daß die Phasen R_5Pb_3 , R_5Pb_4 und RPb_3 den meisten dreiwertigen Lanthaniden gemein sind. Wir sind überzeugt, daß die Phase RPb_2 in allen diesen Elementen (La bis Lu) gefunden werden wird, daß wahrscheinlich die Phase $R_{11}Pb_{10}$ für La bis Dy und vielleicht auch bis Tm existiert und daß man R_3Pb nur bei einigen wenigen Lanthaniden finden wird, nämlich Ce, Pr und — vielleicht Nd, Pm und Sm.

Die Phase La_4Pb_3 ist ein Einzelfall und dürfte in keinem anderen R -Pb-System vorkommen. Das gleiche gilt für Lu_6Pb_5 , jedoch besteht hier die Möglichkeit der Existenz isostruktureller Verbindungen in den Systemen Ho—Pb, Er—Pb und Tm—Pb. Die Verbindungen R_3Pb_4 und R_6Pb_7 können möglicherweise identisch sein. Unsere Ergebnisse sprechen mehr für zwei verschiedene Zusammensetzungen und Strukturen, wie Abb. 1 sie zeigt. Wahrscheinlich kommt die Phase R_3Pb_4 vom La bis in den Bereich Nd—Sm vor und die R_6Pb_7 -Phase vom Bereich Nd—Sm bis Gd und vielleicht Tb.

Wie unseren Aussagen im vorangehenden Absatz zu entnehmen ist, herrscht eine gewisse Unsicherheit in unseren veröffentlichten Ergebnissen. Dies trifft besonders in dem Bereich von R_5Pb_3 (37,5 At%) bis RPb_2 (66,7 At%) zu. Wir hatten große Schwierigkeiten, verlässliche Ergebnisse von röntgenographischen, metallographischen und thermoanalytischen Messungen zu erhalten. Diese Schwierigkeiten werden durch mangelhafte Gleichgewichtseinstellung (auch nach langer Glühdauer) und schnelle Oxidation der Probe an der Luft verursacht.

Kristallstrukturen

Die Tab. 1 bis 6 fassen die bekannten Angaben über die Kristallstrukturen zusammen. In Tab. 1 sind die Gitterkonstanten der R_3Pb -Phasen (25,0 At% Pb) Cu_3Au , $L1_2$ -Typ, und R_2Pb -Phase (33,3 At% Pb) Co_2Si , $C37$ -Typ angeführt. Die Gitterparameter der Ce_3Pb - und Pr_3Pb -Phasen entsprechen etwa den Erwartungen, die man nach den Werten der Gitterkonstanten der entsprechenden RPb_3 -Verbindungen, die gleichfalls $AuCu_3$ -Struktur besitzen, hat. Die Existenz von Ce_3Pb und Pr_3Pb könnte durch Stabilisierung durch Verunreinigungen verursacht sein, wie man das bei einer Anzahl anderer R_3M -Phasen gefunden hat. Wir haben jedoch keine Befunde, die ausreichen würden, diese Möglichkeit zu bestätigen oder abzulehnen.

Verbindungen vom Co_2Si -Typ existieren nur bei den zweiwertigen Lanthaniden Eu und Yb. Auch von Ca_2Pb wurde berichtet²⁶, daß es in diesem Strukturtyp kristallisiert. Das Volumen der Elementarzellen dieser drei Verbindungen ändert sich gleichmäßig in Abhängigkeit von

Tabelle 1. Kristallstrukturen der Phasen $R_3\text{Pb}$ und $R_2\text{Pb}$

| Verbindung | Kristallsystem | Strukturtyp | a (Å) | b (Å) | c (Å) | Literatur |
|------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Ce_3Pb } Pr_3Pb } | kubisch | $\text{Li}_2, \text{Cu}_3\text{Au}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 4,964 \\ 4,948 \pm 5 \end{array} \right.$ | — — | — — | ¹¹ 8, 9 |
| Eu_2Pb } Yb_2Pb } | orthorhombisch | $\text{C37}, \text{Co}_2\text{Si}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 7,975 \pm 4 \\ 7,478 \pm 5 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 5,394 \pm 2 \\ 5,225 \pm 2 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 9,991 \pm 5 \\ 9,549 \pm 4 \end{array} \right.$ | diese Arbeit ¹ |

Tabelle 2. Kristallstruktur der $R_5\text{Pb}_3$ -Phase, hexagonal D_{8h} , Mn_5Si_3 -Typ
(Mittelwerte aus den angegebenen Literaturstellen)

| Verbindung | a Å | c Å | Literatur |
|--------------------------|----------------|----------------|---------------|
| La_5Pb_3 | $9,526 \pm 2$ | $6,994 \pm 1$ | 5, 10 |
| Ce_5Pb_3 | $9,473 \pm 4$ | $6,825 \pm 2$ | 10 |
| Pr_5Pb_3 | $9,345 \pm 9$ | $6,818 \pm 9$ | 9, 12, 13 |
| Nd_5Pb_3 | $9,278 \pm 14$ | $6,778 \pm 8$ | 12, 13 |
| Sm_5Pb_3 | $9,166 \pm 4$ | $6,693 \pm 6$ | 12, 13 |
| Gd_5Pb_3 | $9,083 \pm 10$ | $6,644 \pm 7$ | 6, 12, 13 |
| Tb_5Pb_3 | $9,022 \pm 4$ | $6,602 \pm 6$ | 12, 13 |
| Dy_5Pb_3 | $8,961 \pm 4$ | $6,560 \pm 14$ | 4, 12, 13 |
| Ho_5Pb_3 | $8,918 \pm 4$ | $6,536 \pm 5$ | 12, 13 |
| Er_5Pb_3 | $8,868 \pm 2$ | $6,506 \pm 2$ | 12, 13 |
| Tm_5Pb_3 | $8,837 \pm 5$ | $6,489 \pm 2$ | 12, 13 |
| Yb_5Pb_3 | $9,325 \pm 3$ | $6,929 \pm 3$ | ¹ |
| Lu_5Pb_3 | $8,768 \pm 8$ | $6,441 \pm 22$ | 7, 12, 13 |
| Sc_5Pb_3 | $8,467 \pm 4$ | $6,158 \pm 3$ | ¹⁰ |
| Y_5Pb_3 | $8,971 \pm 4$ | $6,614 \pm 3$ | ¹⁰ |

Tabelle 3. Kristallstrukturen von Eu_5Pb_3 und La_4Pb_3

| Verbindung | Kristallsystem | Strukturtyp | a (Å) | c (Å) | Literatur |
|--------------------------|----------------|---------------------------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|
| Eu_5Pb_3 | tetragonal | $D_{8h}, \text{W}_5\text{Si}_3$ | $13,190 \pm 7^*$ | $6,214 \pm 1^*$ | ¹⁴ und diese Arbeit |
| La_4Pb_3 | kubisch | anti- D_{7h} , anti- Th_3P_4 | $9,8188 \pm 8$ | — | ⁵ |

* Mittelwerte aus den angeführten Literaturstellen.

Tabelle 4. Kristallstruktur der $R_5\text{Pb}_4$ -Phase, orthorhombisch, Sm_5Ge_4 -Typ

| Verbindung | a Å | b Å | c Å | Literatur |
|----------------------------|---------------|---------------|---------------|-----------|
| La_5Pb_4 | $8,538 \pm 6$ | $16,31 \pm 1$ | $8,674 \pm 6$ | 15 |
| Ce_5Pb_4 | $8,435 \pm 6$ | $16,15 \pm 1$ | $8,571 \pm 6$ | 15 |
| Pr_5Pb_4 | $8,377 \pm 6$ | $16,04 \pm 1$ | $8,523 \pm 6$ | 15 |
| Nd_5Pb_4 | $8,331 \pm 6$ | $15,94 \pm 1$ | $8,467 \pm 6$ | 15 |
| Sm_5Pb_4 | $8,244 \pm 6$ | $15,78 \pm 1$ | $8,363 \pm 6$ | 15 |
| Gd_5Pb_4^* | $8,176 \pm 6$ | $15,64 \pm 1$ | $8,293 \pm 6$ | 15 |
| Tb_5Pb_4 | $8,169 \pm 6$ | $15,55 \pm 1$ | $8,218 \pm 6$ | 15 |
| Dy_5Pb_4^* | $8,127 \pm 6$ | $15,46 \pm 1$ | $8,194 \pm 6$ | 15 |
| Ho_5Pb_4 | $8,095 \pm 6$ | $15,41 \pm 1$ | $8,148 \pm 6$ | 15 |
| Er_5Pb_4 | $8,081 \pm 6$ | $15,33 \pm 1$ | $8,117 \pm 6$ | 15 |
| Tm_5Pb_4 | $8,049 \pm 6$ | $15,26 \pm 1$ | $8,090 \pm 6$ | 15 |
| Y_5Pb_4 | $7,994 \pm 5$ | $15,10 \pm 1$ | $8,241 \pm 5$ | 2 |

* Nach Angabe der Autoren sind Gd_5Pb_4^6 und Dy_5Pb_4^4 isotyp mit Sm_5Ge_4 , jedoch mit $a = c$.

Tabelle 5. Kristallstruktur von $\alpha\text{-Lu}_5\text{Pb}_4$, Lu_6Pb_5 , LuPb_2 und PrPb_2

| Verbindung | Kristallsystem | Strukturtyp | a (Å) | b (Å) | c (Å) | Literatur |
|---------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|------------|----------------|--------------|
| $\alpha\text{-Lu}_5\text{Pb}_4$ | orthorhombisch | $\alpha\text{-Lu}_5\text{Pb}_4$ | 16,55 | 6,50 | 19,54 | 7 |
| Lu_6Pb_5 | orthorhombisch | Lu_6Pb_5 | 20,00 | 9,17 | 6,42 | 7 |
| LuPb_2 | tetragonal | Cllb , MoSi_2 | $3,7061 \pm 4$ | — | $13,120 \pm 5$ | 7 |
| PrPb_2 | tetragonal | HfGa_2 | 4,66 | — | 32,0 | diese Arbeit |

Tabelle 6. Kristallstruktur der RPb_3 -Phase, kubisch Li_2 , AuCu_3 -Typ
(Mittelwerte aus den angeführten Literaturstellen)

| Verbindung | a , (Å) | Literatur | Verbindung | a , (Å) | Literatur |
|-----------------|---------------|-----------|-----------------|---------------|-----------|
| LaPb_3 | $4,904 \pm 2$ | 5, 16, 17 | TbPb_3 | $4,810 \pm 5$ | 22 |
| CePb_3 | $4,874 \pm 1$ | 18, 19 | DyPb_3 | $4,806 \pm 0$ | 4, 22 |
| PrPb_3 | $4,863 \pm 4$ | 9, 20 | HoPb_3 | $4,800 \pm 5$ | 22 |
| NdPb_3 | 4,852 | 21 | ErPb_3 | $4,797 \pm 5$ | 22 |
| SmPb_3 | 4,835 | 21 | TmPb_3 | $4,794 \pm 5$ | 22 |
| EuPb_3 | $4,917 \pm 2$ | 3, 22, 23 | YbPb_3 | $4,863 \pm 3$ | 1, 22, 23 |
| GdPb_3 | $4,824 \pm 6$ | 6, 22, 24 | YPb_3 | $4,818 \pm 5$ | 22, 25 |

den zweiwertigen metallischen Radien dieser Elemente, nämlich Yb 1,939 Å, Ca 1,974 Å und Eu 2,041 Å.

In Tab. 2 sind die Gitterparameter der Phasen R_5Pb_3 (37,5 At%), Mn_5Si_3 -, D8_8 -Typ zusammengestellt. Trägt man a und c gegen die

Ordnungszahl auf, so sieht man, daß sich Ce_5Pb_3 und Yb_5Pb_3 anomal verhalten. Im Falle von Ce_5Pb_3 ist der Parameter a etwas größer ($\sim 0,05 \text{ \AA}$) als der von den normalen dreiwertigen Lanthanidenverbindungen R_5Pb_3 aufgestellten Kurve entspricht, der c -Parameter hingegen ist etwas kleiner ($\sim 0,05 \text{ \AA}$). Trägt man jedoch die Volumina der Elementarzellen gegen die Ordnungszahl auf, so liegt der Wert von Ce_5Pb_3 auf der Kurve. Bei Yb_5Pb_3 sind beide Parameter a und c viel größer als die der unmittelbaren Nachbarn, weil in dieser Verbindung Yb zweiwertig ist. Eu_5Pb_3 hat die nahe verwandte Struktur $W_5Si_3\text{-D8}_m$ -Typ (Tab. 3). Wahrscheinlich ist das zweiwertige Europiumatom zu groß, um mit Blei eine Phase vom Mn_5Si_3 -Typ zu bilden.

In Tab. 3 findet sich außerdem der Gitterparameter von La_4Pb_3 (42,8 At% Pb) vom anti- Th_3P_4 -anti $D7_3$ -Typ. Diese Verbindung ist ein Einzelfall in den Systemen $R\text{-Pb}$. Eine Suche nach dieser Struktur in den Systemen $Ce\text{-Pb}$, $Pr\text{-Pb}$, $Nd\text{-Pb}$ und $Sm\text{-Pb}$ in Ergänzung zu vollständigen Phasendiagrammuntersuchungen ($Dy\text{-Pb}$, $Yb\text{-Pb}$, $Lu\text{-Pb}$ und $Y\text{-Pb}$) gab keinen Hinweis auf ihre Existenz. Diese Ergebnisse stimmen mit der Beobachtung von *Gambino*²⁷ überein, daß die anti- Th_3P_4 -Phase nur in einem schmalen Bereich des Radiusverhältnisses existieren. *Gambino* stützt sich auf die Ionenradien, was für das Bleianion zu einer Schwierigkeit führt. Verwendet man die metallischen Radien, so wird diese Schwierigkeit überwunden und die Beziehung bleibt noch immer erhalten. Die Radienverhältnisse r_M/r_R ($M =$ Nichtmetallatom, d. h. Bi, Sb, As, Pb, $R =$ Seltenerdmetallatom) der von *Gambino* angegebenen Verbindungen liegen zwischen 0,828 (Eu_4Bi_3) und 0,938 (Gd_4Bi_3). In La_4Pb_3 ist das Radienverhältnis 0,932, bei den übrigen dreiwertigen Lanthaniden liegt es zwischen 0,948 (bei $Ce\text{-Pb}$) und 1,009 (bei $Lu\text{-Pb}$). So kann man vielleicht durch die Größenbeziehung von *Gambino* erklären, warum von den anderen Lanthaniden keine Verbindungen R_4Pb_3 gebildet werden. Die Radienverhältnisse der $Eu(+2)\text{-Pb}$ - und $Yb(+2)\text{-Pb}$ -Legierungen fallen jedoch in den Bereich von 0,828 bis 0,938. Es ist aber gut möglich, daß sie keine Verbindung R_4Pb_3 aus dem Grunde bilden, weil ihre Valenzelektronenkonzentrationen zu gering sind: Sie liegen bei den zweiwertigen Lanthaniden und Blei bei 2,86, verglichen mit 3,43 bei La_4Pb_3 und noch höher bei den Verbindungen R_4B_3 , R_4Sb_3 und R_4As_3 .

Der $R_5Pb_4(44,4 \text{ At\% Pb})\text{-Sm}_5Ge_4$ -Typ kommt bei den meisten Lanthaniden vor. In Tab. 4 finden sich die Gitterparameter dieser orthorhombischen Phasen. Darstellung der Gitterparameter als Funktion der Ordnungszahl zeigt keinerlei Anomalie. Alle drei Parameter nehmen gleichmäßig mit wachsender Ordnungszahl ab. Das zeigt, daß sich Ce in dieser Verbindung als dreiwertiges Metall verhält. Die Parameter a und c

nähern sich einander an, wenn man R von La ($c - a = 0,136 \text{ \AA}$) bis Tm ($c - a = 0,041 \text{ \AA}$) ändert.

Es existiert auch die Verbindung Lu_5Pb_4 , sie hat jedoch offensichtlich eine andere Struktur, die mit keiner bekannten 5 : 4-Phase isostrukturell ist; ihre Gitterparameter stehen in Tab. 5.

Eine weitere ungewöhnliche Verbindung des Lu ist die Lu_6Pb_5 -Phase (45,4 At% Pb). Soweit bisher bekannt, gibt es keine mit Lu_6Pb_5 isostrukturelle Verbindungen; es wäre aber möglich, daß isostrukturelle Phasen bei einer Anzahl schwerer Lanthanide (Ho—Tm) existieren. Die Gitterparameter des Lu_6Pb_5 sind in Tab. 5 aufgeführt; die genaue Stöchiometrie wird erst nach einer vollständigen Strukturermittlung angebbbar sein.

Über die $R\text{Pb}_2$ -Phasen (66,7 At% Pb) fanden sich Angaben von zwei Strukturen, nämlich für LuPb_2 der $\text{MoSi}_2\text{-ClI}_b$ -Typ und für YPb_2 der $\text{ZrSi}_2\text{-C49}$ -Typ. Letztere Angabe stellte sich als irrig heraus und sollte in der Literatur richtiggestellt werden. YPb_2 kristallisiert also *nicht* in einer Struktur des ZrSi_2 -Typs. Die Pulveraufnahmen von LuPb_2 wurden auf Grund einer Struktur des MoSi_2 -Typs indiziert und aus den in Tab. 5 zusammengestellten Parametern erhält man eine Elementarzelle, die zwei Lu-Atome und vier Pb-Atome enthält, wobei die Kontraktion der Elementvolumina nur nahezu null Prozent beträgt. Das ist ungewöhnlich, denn die charakteristischen Kontraktionen des Elementvolumens in Lanthanid—Blei-Verbindungen betragen 2—10%. In den La—Pb-, Pr—Pb-, Gd—Pb- und Dy—Pb-Systemen finden sich Strukturen des MoSi_2 -Typs in den Pulveraufnahmen von Legierungen mit 50—65 At% Pb. Die Elementarzellen dieser Phasen ergeben eine Expansion des Elementvolumens, die eine Verschiebung der Stöchiometrie von $R_2\text{Pb}_4$ auf etwa $R_3\text{Pb}_4$ (57,1 At% Pb) vermuten läßt. Es ist möglich, daß diese Phase durch Verunreinigungen stabilisiert ist, denn die Pulveraufnahmen wurden von Pulvern gemacht, die lange Zeit hitzebehandelt wurden (einen Monat bei 500° C).

Die Pulveraufnahmen einer PrPb_2 -Probe wurden auf Grund einer Struktur des HfGa_2 -Typs indiziert. Die Parameter sind in Tab. 5 angeführt. Unsere bis heute unternommene Untersuchung^{1-7, 9} der Verbindungen im 50—70 At%Pb-Gebiet wird fortgesetzt, um zu versuchen, diese Kristallstrukturen und Zusammensetzungen aufzuklären.

Der $R\text{Pb}_3$ (75 At%Pb)— $\text{AuCu}_3\text{-L1}'_2$ -Typ kommt bei allen Lanthaniden (mit Ausnahme von Lu) vor. Die Gitterparameter dieser Phasen sind in Tab. 6 zusammengestellt. Trägt man a gegen die Ordnungszahl der Lanthanidatome auf, so liegt EuPb_3 und YbPb_3 deutlich über der von den normalen dreiwertigen Lanthaniden gebildeten Kurve. Weiters liegt CePb_3 auf der Kurve und es ist daher anzunehmen, daß Ce in dieser Verbindung dreiwertig ist. Die großen Gitterparameter in EuPb_3 - und

YbPb₃-Verbindungen werden durch die zweiwertige Natur von Eu und Yb hervorgerufen und stimmen mit den Werten überein, die man bei CaPb₃- und SrPb₃-Verbindungen erhält²⁶. CaPb₃ ist mit diesen Verbindungen isotyp und sein Gitter ist dem des YbPb₃ annähernd gleich. SrPb₃ hat eine tetragonale Struktur, die eine leichte Verzerrung der kubischen Struktur vom AuCu₃-Typ darstellt.

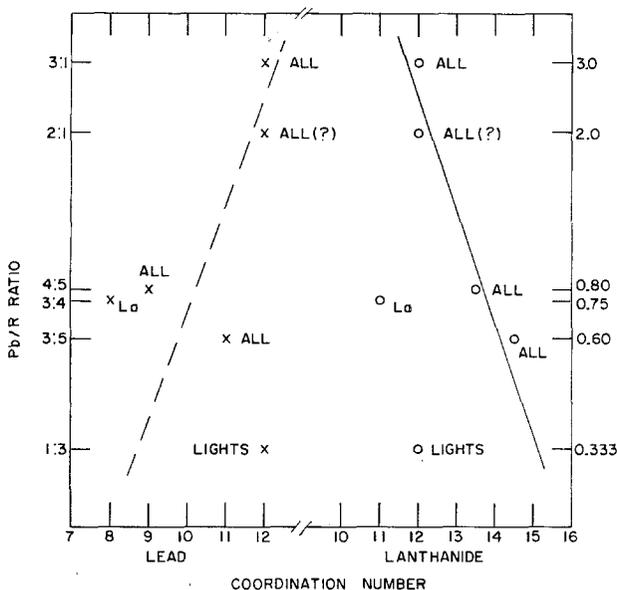


Abb. 2. Koordinationszahlen der Lanthanide und des Bleis in den bekannten Lanthanid—Blei-Verbindungen

Abb. 2 zeigt die Koordinationszahlen der Lanthanide und des Bleis in den bekannten Strukturen. Betrachtet man nur die Zusammensetzungen, von denen von fast alle Lanthanide Verbindungen bilden (5:3, 5:4, 1:2 und 1:3), so nehmen die Koordinationszahlen der Lanthanide mit wachsender Bleikonzentration ab, die des Bleis hingegen nimmt zu. Dieses Zunehmen der Koordinationszahl des Bleis und auch dessen Größe, die sich von 8 auf 12 ändert, findet man in ähnlicher Weise bei dem Nichtlanthanidmetall in den Lanthanid—Zink-²⁸ und Lanthanid—Gold²⁹-Verbindungen. Der Trend in der Reihe der Koordinationszahlen der Lanthanide in diesen Bleiverbindungen läuft jedoch dem bei den Lanthanidverbindungen mit Zink²⁸ und Gold²⁹ entgegen. Weiters sind die Koordinationszahlen der Lanthanide in den Bleiverbindungen (14,5—12) etwas kleiner als in den Zink- (14—21) und Goldverbindungen (13,5—15). Darüber hinaus ist im Falle des Bleis die Koordinationszahl der Lanthanide in den Verbindungen, die nur von den

leichten Lanthaniden gebildet werden, kleiner als der von den anderen Verbindungen erhaltenen Kurve entspricht (d. h. die Werte liegen links von der Kurve), bei Zink und Gold hingegen haben die Verbindungen der leichten Lanthanide die *höheren* Koordinationszahlen. Diese Verschiedenheiten lassen vermuten, daß in den Lanthanid—Blei-Verbindungen die Bildung mehr kovalenter und weniger metallischer Natur ist als die Bindung in den Lanthanidverbindungen mit Zink und Gold.

Schmelzpunkte

Die Zugabe von Blei zu einem Seltenerdmetall setzt dessen Schmelzpunkt um 50—400° C herab und führt zu einer eutektischen Reaktion. (Dies trifft sowohl für zweiwertiges als auch dreiwertiges Seltenerdmetall zu.) Abb. 3 zeigt die eutektische Temperatur als Funktion der Ordnungszahl des Seltenerdmetalls. Die eutektischen Temperaturen von R — R_5Pb_3 liegen auf einer glatten Kurve, die fast parallel zu den Schmelzpunkten der Seltenerdmetalle ansteigt. Wäre diese Parallelität exakt, müßten die reduzierten Temperaturen auf einer Horizontalen liegen. Von den Pr-, Eu- und Yb-reichen Legierungen ist nicht zu erwarten, daß ihre eutektischen Temperaturen auf der bei den übrigen Seltenen Erden erhaltenen Kurve liegen, weil bei diesen drei Seltenen Erden die Verbindungskomponente des Eutektikums verschieden ist. Im Falle des Pr ist sie die Verbindung Pr_3Pb , bei den beiden anderen ist sie Eu_2Pb bzw. Yb_2Pb . Aus Abb. 3 ersieht man weiters, daß die reduzierten eutektischen Temperaturen der Eu—Pb- und der Yb—Pb-Legierungen auf einer horizontalen Geraden liegen.

Aus den Werten in Abb. 3 kann man Voraussagen über die eutektischen Temperaturen von Systemen machen, über die keine Informationen vorliegen. Im System Ce—Pb (und vielleicht auch in den Systemen Nd—Pb, Pr—Pb und Sm—Pb) ist jedoch eine gewisse Vorsicht angebracht, da die lanthanidenreiche Komponente R_3Pb statt R_5Pb_3 ist (sein kann). Darüber hinaus zeigt diese Darstellung (ebenso wie einige spätere Abbildungen) die Notwendigkeit, die Schmelzpunkte der Endglieder der Lanthanidreihe festzustellen, wenn man vorhat, unbekannte Werte abzuschätzen. Eine Extrapolation der aus den Punkten von La, Gd und Dy erhaltenen Kurve würde z. B. für Lu zu einem um 60° C höheren Schätzwert der eutektischen Temperatur führen, als er beobachtet wird.

Abb. 4 zeigt das Schmelzverhalten der R_5Pb_3 -Phasen. Die Schmelzpunkte steigen vom La her langsam an und scheinen bei Er oder Tm ein Maximum zu erreichen. Ob hier wirklich ein Maximum existiert, muß noch experimentell bestätigt werden. Die zweiwertige Natur von Eu und Yb in diesen R_5Pb_3 -Verbindungen geht aus den niedrigen Schmelz-

punkten der Verbindungen eindeutig hervor. Die reduzierten Schmelztemperaturen der R_5Pb_3 -Verbindungen, die dreiwertige Seltenerdmetalle enthalten, liegen auf einer Geraden. Das stimmt mit den Ergebnissen überein, die bei anderen Lanthanidenverbindungen gefunden wurden³⁰. Jede der in Abb. 4 gezeigten Kurven kann zur Abschätzung der Schmelzpunkte der anderen R_5Pb_3 -Verbindungen herangezogen werden.

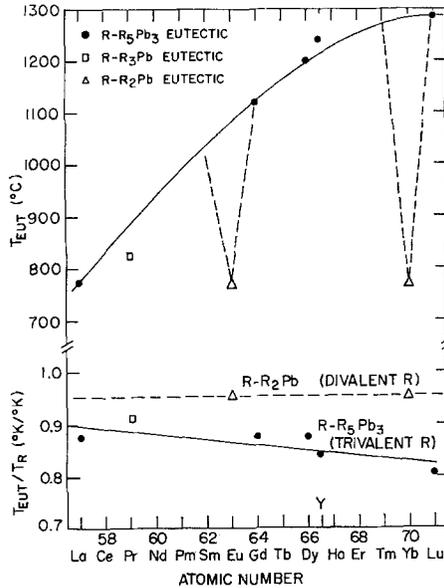


Abb. 3. Die lanthanidreiche eutektische Temperatur, T_{eut} , und die reduzierte eutektische Temperatur, T_{eut}/T_R , als Funktion der Ordnungszahl. Der Vollständigkeit halber sind auch die Werte von Yb—Pb aufgenommen. Die Werte von Y liegen zwischen Dy und Ho, weil die Größe von Y zwischen diesen beiden Metallen liegt

Abb. 5 zeigt die Schmelzpunkte der Verbindungen RPb_2 . Das Fallen der Schmelzpunkte als Funktion der Ordnungszahl ist entgegengesetzt dem Verhalten bei den R_5Pb_3 -Verbindungen. Wieder sieht man aus dem plötzlichen Abfall der Schmelzpunkte gegen das Ende der Lanthanidreihe, wie gefährlich es ist, eine solche Kurve zur Extrapolation von Werten heranzuziehen. Die strichlierte Linie zeigt, daß sich ein Fehler von etwa 225° C ergäbe, wollte man den Schmelzpunkt für Lu aus Werten extrapolieren, die von La, Pr, Gd und Dy erhalten wurden. Die Vorteile, die sich ergeben, wenn man die reduzierten Temperaturen verwendet, um Werte durch Extrapolation abzuschätzen, sind also ziemlich offenkundig. Jede der Kurven kann in zufriedenstellender Weise herangezogen werden, um unbekannte Schmelzpunkte durch Interpolation

abzuschätzen, vorausgesetzt, daß der Verlauf der Kurve der Schmelzpunkte hinreichend gut bekannt ist.

Die Schmelzpunkte der Phasen RPb_3 nehmen mit wachsender Ordnungszahl des Lanthanidelements ab (Abb. 6). Die Erniedrigung des Schmelzpunkts von einem Lanthanid zum anderen erfolgt in dieser

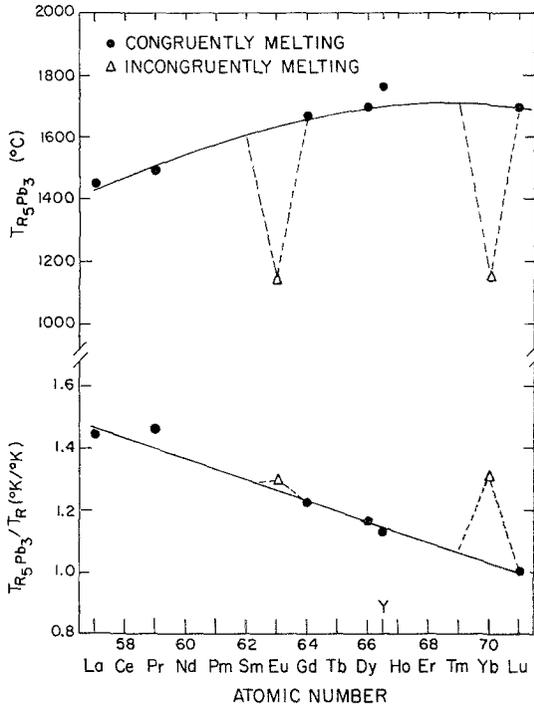


Abb. 4. Schmelzpunkte und reduzierte Schmelzpunkte, $T_{R_5Pb_3}/T_R$, von R_5Pb_3 als Funktion der Ordnungszahl. Der Vollständigkeit wegen sind auch die Werte von Y—Pb aufgenommen. Die Werte von Y liegen zwischen Dy und Ho, weil die Größe von Y zwischen diesen beiden Metallen liegt

Verbindungsreihe schneller als in den Phasen RPb_2 . Bei den leichten Lanthaniden schmelzen die RPb_3 -Phasen kongruent, bei den schweren Lanthaniden hingegen inkongruent, und zwar bei einer tieferen Temperatur als in der entsprechenden RPb_2 -Phase. Legt man die Abb. 5 und 6 übereinander, so sieht man, daß bei Nd und Sm die kongruent schmelzende RPb_3 -Phase bei derselben Temperatur schmelzen würde wie die RPb_2 -Phase, und daß man bei den Lanthaniden mit höheren Ordnungszahlen erwarten sollte, daß sowohl die RPb_2 - als auch die RPb_3 -Phasen inkongruent schmelzen.

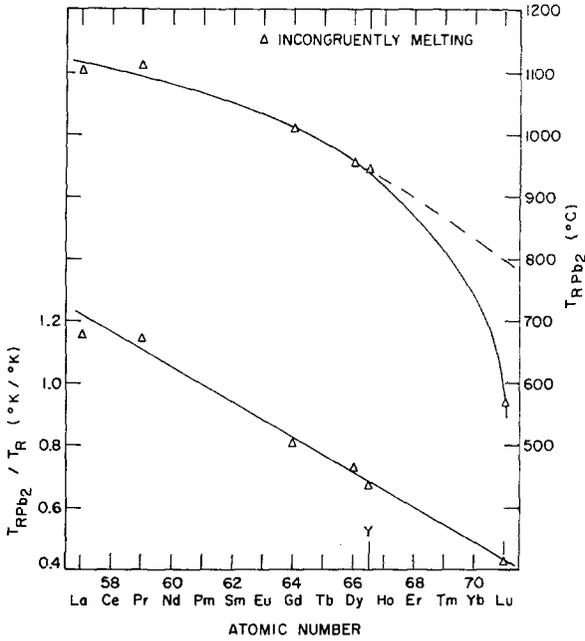


Abb. 5. Schmelzpunkte und reduzierte Schmelzpunkte, T_{RPb_2}/T_R , von RPb_2 als Funktion der Ordnungszahl. Der Vollständigkeit wegen sind auch die Werte von Y—Pb aufgenommen. Die Werte von Y liegen zwischen Dy und Ho, weil die Größe von Y zwischen diesen beiden Metallen liegt

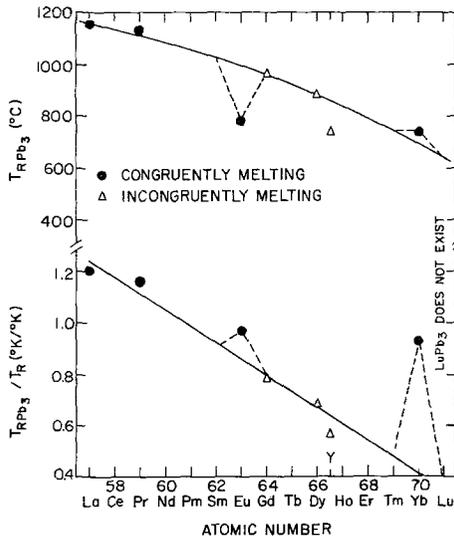


Abb. 6. Schmelzpunkte und reduzierte Schmelzpunkte, T_{RPb_3}/T_R von RPb_3 als Funktion der Ordnungszahl. Der Vollständigkeit wegen sind auch die Werte von Y—Pb aufgenommen. Die Werte von Y liegen zwischen Dy und Ho, weil die Größe von Y zwischen diesen beiden Metallen liegt

Volumskontraktionen

Wir haben schon gesagt, daß bei den drei Verbindungsreihen, deren Kristallstrukturdaten vorliegen (R_5Pb_3 , R_5Pb_4 und RPb_3), die normale Lanthanidkontraktion beobachtet wird. Vor zwei Jahren wurde jedoch festgestellt, daß zur Korrelierung und Voraussage der freien Bildungs-

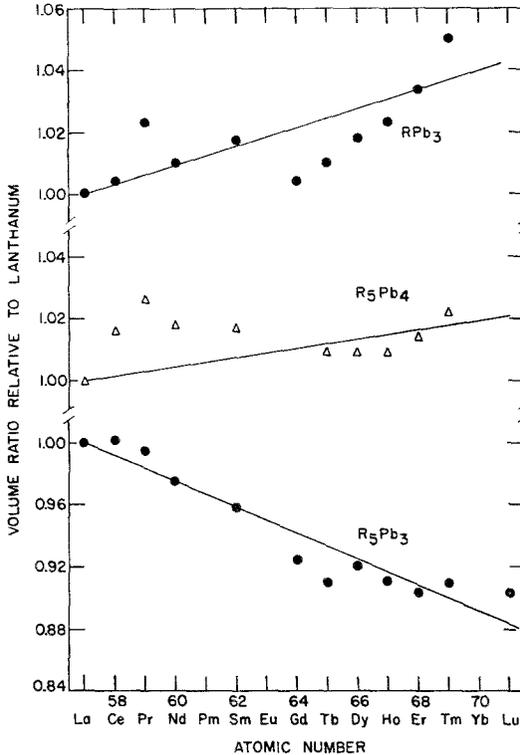


Abb. 7. Volumsverhältnis (Volumen der Elementarzelle dividiert durch Atomvolumen des Lanthanids), relativ zu Lanthan, als Funktion der Ordnungszahl

enthalpien (Bildungswärmen) und der Tendenzen der Schmelzpunkte in den Verbindungsreihen der Lanthanide die relative Lanthanidkontraktion von viel größerer Bedeutung ist³⁰. In Abb. 7 ist für diese drei Verbindungsreihen das Volumsverhältnis relativ zum Lanthan aufgetragen. Bei den Verbindungen R_5Pb_3 nimmt das Volumsverhältnis mit wachsender Ordnungszahl ab, bei den Verbindungen R_5Pb_4 und RPb_3 hingegen zu. Diese Diagramme lassen die voraussehen, daß die R_5Pb_3 -Verbindungen der schweren Lanthanide stabiler sind als die R_5Pb_3 -Phasen der leichten Lanthanide. Weiters sollten die R_5Pb_4 - und RPb_3 -

Verbindungen der leichten Lanthanide stabiler sein (eine negativere freie Bildungsenthalpie aufweisen) als die $R_5\text{Pb}_4$ - und $R\text{Pb}_3$ -Verbindungen der schweren Lanthanide. Mit dieser Voraussage stimmt auch überein, daß LuPb_3 nicht existiert.

Die Tendenzen in den Schmelzpunkten der Verbindungsreihen $R_5\text{Pb}_3$ (Abb. 4), $R_5\text{Pb}_4$ und $R\text{Pb}_3$ (Abb. 6) stimmen mit den in Abb. 7 gezeigten Volumskontraktionen überein. Man beachte jedoch, daß diese Beziehung zu den reduzierten, nicht zu den tatsächlichen Schmelzpunkten besteht³⁰.

4f-Beitrag zu den Bindungen

In den letzten Jahren erschienen mehrere Arbeiten³¹⁻³⁹ über den Einfluß der 4f-Elektronen auf die Bindung in den Lanthanidmetallen und ihren Verbindungen. Obwohl ein großer Teil des vorliegenden Wissens nur indirekt erhalten wurde, kann man für die Metalle, die Intermetallverbindungen³⁷ und einige andere Verbindungsreihen der Seltenen Erdmetalle die Kristallstruktursequenzen erklären^{36, 38, 39}. Der am leichtesten abzuleitende Parameter, der gleichzeitig sich bis heute auch als nützlichster Parameter erwies, ist die Größe R_M-R_{4f} , worin R_M der metallische Radius des Lanthanidmetalls in einer Verbindung und R_{4f} der 4f-Radius ist³⁶⁻³⁹. In Abb. 8 sieht man die Werte R_M-R_{4f} dreier Verbindungsreihen Lanthanid—Blei, deren Kristallstrukturen bekannt sind ($R_5\text{Pb}_3$, $R_5\text{Pb}_4$ und $R\text{Pb}_3$).

Die R_M-R_{4f} -Kurven der Verbindungen $R_5\text{Pb}_3$ und $R_5\text{Pb}_4$ verlaufen nahezu parallel zueinander. Man bezeichnet solche Kurven, die in der Nähe der Mitte der Lanthanidreihe ein Maximum aufweisen, als Kurven mit Typ-IV-Verhalten³⁹. Typ-IV-Verhalten zeigt ein starkes Überlappen der 4f-Wellenfunktionen am Anfang und am Ende der Lanthanidreihe im Vergleich zum mittleren Bereich an. Die Werte in Abb. 8 lassen sicherlich einen größeren 4f-Beitrag zur Bindung in $R_5\text{Pb}_3$ -Verbindungen schwerer Lanthanide vermuten als das bei den leichten Lanthaniden der Fall ist. Die bekannten Eigenschaften, nämlich Kristallstrukturen und Schmelzpunkte, zeigen jedoch kein Verhalten, das diese Annahme bestätigen oder widerlegen könnte.

Der Verlauf der R_M-R_{4f} -Kurve in der Reihe $R\text{Pb}_3$ läßt sich am besten durch Typ-I-Verhalten beschreiben (d. h. ein Ansteigen des R_M-R_{4f} -Wertes bei den leichteren, und ein Konstantwerden des Wertes bei den schweren Lanthaniden)³⁹. Der Verlauf in der Reihe $R\text{Pb}_3$ unterscheidet sich etwas von dem typischen Typ-I-Verhalten, nämlich insofern, daß der R_M-R_{4f} -Wert bei den schweren Lanthaniden kontinuierlich ansteigt, statt jenseits von Gd abzuflachen. Der Verlauf im Falle der $R\text{Pb}_3$ -Verbindungen läßt vermuten, daß der Anteil an 4f-Bindung vom

Anfang zum Ende der Reihe hin ständig abnimmt. Möglicherweise ist der Anteil an $4f$ -Bindung maßgebend für die beobachtete Schmelzpunktsregelmäßigkeit der $R\text{Pb}_3$ -Verbindungen sowie für die Existenz dieser Phase bis Yb, aber nicht mit Einschluß von Lu. Was die Schmelzpunktsregelmäßigkeit betrifft, so sollte der Schmelzpunkt um so niedriger

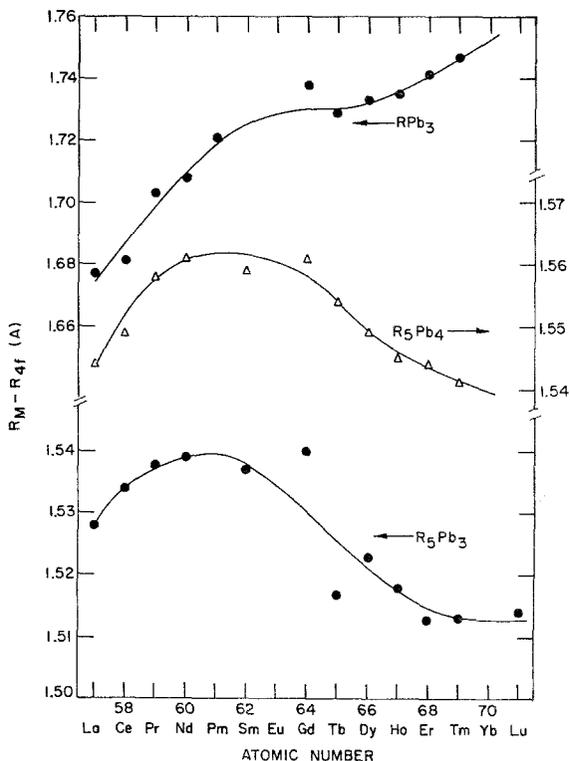


Abb. 8. Differenz zwischen Metallischem Radius und $4f$ -Radius, $R_M - R_{4f}$, des Lanthanids als Funktion der Ordnungszahl in den Verbindungsreihen $R_5\text{Pb}_3$, $R_5\text{Pb}_4$ und $R\text{Pb}_3$

sein, je geringer der $4f$ -Anteil ist. Dieses Verhalten stimmt mit der Beobachtung überein. Das Vorliegen eines gewissen Anteils an $4f$ -Bindung dürfte die Phase stabilisieren. Lu besitzt jedoch ein voll aufgefülltes $4f$ -Niveau und kann daher diese Verbindung nicht bilden, da keine $4f$ -Elektronen für die Bindung verfügbar sind. Die Existenz von YPb_3 zeigt jedoch, daß auch andere Faktoren diese Phase stabilisieren können, denn Y besitzt keine $4f$ -Elektronen. Wir sind daher nicht sicher, ob der $4f$ -Beitrag ein wichtiger Faktor für die Existenz der $R\text{Pb}_3$ -Phase ist, können jedoch andererseits diese Größe nicht für unwichtig halten.

Analysiert man die R—Pb-Verbindungen hinsichtlich des 4f-Beitrags zur Bindung, so kommt man nur schwer zu einem Schluß über die Bedeutung dieses Faktors für diese Stoffe. Offensichtlich bedarf es noch weiterer theoretischer und (oder) praktischer Ergebnisse.

Literatur

- ¹ O. D. McMasters und K. A. Gschneidner jr., Trans. Met. Soc. AIME **239**, 781 (1967).
- ² O. N. Carlson, F. A. Schmidt und D. E. Diesburg, Trans. Quart. ASM **60**, 119 (1967).
- ³ O. D. McMasters und K. A. Gschneidner jr., J. Less-Common Metals **13**, 193 (1967).
- ⁴ O. D. McMasters, T. J. O'Keefe und K. A. Gschneidner jr., Trans. Met. Soc. AIME **242**, 936 (1968).
- ⁵ O. D. McMasters, S. D. Soderquist und K. A. Gschneidner jr., Trans. Quart. ASM **61**, 435 (1968).
- ⁶ J. T. Demel und K. A. Gschneidner jr., J. Nucl. Materials **29**, 111 (1969).
- ⁷ O. D. McMasters und K. A. Gschneidner jr., J. Less-Common Metals **19**, 337 (1969).
- ⁸ R. B. Griffin und K. A. Gschneidner jr., im Druck, Met. Trans.
- ⁹ O. D. McMasters und K. A. Gschneidner jr., im Druck.
- ¹⁰ W. Jeitschko und E. Parthé, Acta Cryst. **19**, 275 (1965).
- ¹¹ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 1040 (1964).
- ¹² A. Palenzona und M. L. Fornasini, Atti. accad. nazl. Lincei Rend. **40**, 1040 (1966).
- ¹³ W. Jeitschko und E. Parthé, Acta Cryst. **22**, 551 (1967).
- ¹⁴ E. Franceschi, J. Less-Common Metals **22**, 249 (1970).
- ¹⁵ F. Merlo und M. L. Fornasini, Atti accad. nazl. Lincei Rend. **46**, 265 (1969).
- ¹⁶ A. Rossi, Atti accad. nazl. Lincei Rend. **17**, 839 (1933).
- ¹⁷ R. J. Gambino, N. R. Stemple und A. M. Toxen, J. Phys. Chem. Solids **29**, 295 (1968).
- ¹⁸ E. Zintl und S. Neumayr, Z. Elektrochem. **39**, 86 (1933).
- ¹⁹ F. Ruggiero und G. L. Olcese, Atti accad. nazl. Lincei Rend. **37**, 169 (1964).
- ²⁰ A. Rossi, Gazz. chim. ital. **64**, 832 (1934).
- ²¹ A. Iandelli, Paper Nr. 3 F, in: The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds. London: Her Majesty's Stationery Office, 1959.
- ²² Yu. B. Kuzma, R. V. Skolozdra und V. Ya. Markiv, Dopovidi Akad. Nauk Ukr. RSR **1964**, 1070.
- ²³ A. Palenzona, J. Less-Common Metals **10**, 290 (1966).
- ²⁴ A. Iandelli, Atti accad. nazl. Lincei Rend. **29**, 62 (1960).
- ²⁵ G. Bruzzone und A. F. Ruggiero, Atti accad. nazl. Lincei Rend. **33**, 465 (1962).
- ²⁶ W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. **2**. New York: Pergamon Press, 1967.
- ²⁷ R. J. Gambino, J. Less-Common Metals **12**, 344 (1967).
- ²⁸ G. Bruzzone, M. L. Fornasini und F. Merlo, J. Less-Common Metals **22**, 253 (1970).

²⁹ *O. D. McMasters, G. Bruzzone, A. Palenzona und K. A. Gschneidner jr.*, *J. Less-Common Metals* **25**, 135 (1971).

³⁰ *K. A. Gschneidner jr.*, *J. Less-Common Metals* **17**, 1 (1969).

³¹ *J. D. Axe und G. Burns*, *Phys. Rev.* **155**, 331 (1966).

³² *G. A. Bandurkin und B. F. Dzhurinskii*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **168**, 1315 (1966); Eng. transl. *Doklady Chem.* **168**, 618 (1966).

³³ *G. Burns und J. D. Axe*, in: *Optical Properties of Ions in Crystals*, S. 53 (*H. M. Crosswhite und H. W. Moos*, eds.). New York: Interscience Publ. 1967.

³⁴ *G. Burns*, *Phys. Letters* **25 A**, 15 (1967).

³⁵ *S. F. A. Kettle und A. J. Smith*, *J. Chem. Soc.* **1967 A**, 688.

³⁶ *W. B. Pearson*, *J. Less-Common Metals* **13**, 626 (1967).

³⁷ *K. A. Gschneidner jr. und R. M. Valletta*, *Acta Met.* **16**, 477 (1968).

³⁸ *K. A. Gschneidner jr. und W. B. Pearson*, *Materials Res. Bull.* **3**, 951 (1968).

³⁹ *K. A. Gschneidner jr.*, in: *Les Éléments des Terres Rares*, Vol. **1**, S. 81. Paris: Centre National de la Recherche Scientifique. 1970.