

Herstellung, Analyse und röntgenographische Identifizierung der Dioxymonocarbonate des Lanthans und der Lanthanidelemente*

Von

J. O. Sawyer*, P. Caro** und L. Eyring***

Aus dem Department of Chemistry, Arizona State University,
Tempe, AZ 85281, USA

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 26. April 1971)

*Preparation, Analysis and X-Ray Identification of the
Dioxymonocarbonates of Lanthanum and the Lanthanide
Elements*

Thermal decomposition studies of hydrated lanthanide oxalates and carbonates or anhydrous carbonates, carried out by others, have revealed the formation of $Ln_2O_{2+x}(CO_3)_{1-x}$ for many of the lanthanide elements. The value of x is very close to zero for the La and Pr compounds and it increases with atomic number for the heavier elements.

In these studies, hydrated oxalates and in the case of lanthanum, the hydrated carbonate have been decomposed under a variety of conditions and the resulting solid materials examined by chemical analysis and by X-ray diffraction methods.

Three polymorphic crystalline forms of $Ln_2O_2CO_3$ are observed and characterized. Monoclinic Type *IA* has been observed for $Ln = La, Pr$ and Nd ; tetragonal Type *I* for $Ln = La, Nd, Sm, Eu$, and Gd ; and hexagonal Type *II* for $Ln = La, Pr, Nd, Sm$, and Gd .

Von anderen Autoren angestellte thermische Zersetzungsanalysen der hydratisierten Oxalate, Carbonate und wasserfr. Carbonate der Lanthanide zeigten, daß viele Lanthanidelemente Verbindungen $Ln_2O_{2+x}(CO_3)_{1-x}$ bilden. Für die Verbindungen des La und des Pr ist der Wert von x nahezu Null; bei den anderen Elementen nimmt er mit wachsender Ordnungszahl zu.

* Diese Arbeit wurde von der United States Atomic Energy Commission unterstützt. Menschen aus drei Kontinenten haben sie erarbeitet und wünschen sie Professor Dr. H. Nowotny zu widmen.

** 18 Raglan Street North, Ballarat 3350, Victoria, Australien.

*** Laboratoire des Terres Rares, CNRS, Bellevue, Frankreich.

In diesen Arbeiten wurden hydratisierte Oxalate und, im Falle des Lanthans, das hydratisierte Carbonat unter verschiedensten Bedingungen zersetzt. Die resultierenden Festkörper wurden durch chemische und röntgenographische Verfahren analysiert.

Es wurden drei polymorphe kristalline Formen von $Ln_2O_2CO_3$ gefunden und charakterisiert. Der monokline Typ *IA* tritt bei $Ln = La, Pr$ und Nd auf, der tetragonale Typ *I* bei $Ln = La, Nd, Sm, Eu$ und Gd ; der hexagonale Typ *II* bei $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ und Gd .

Einleitung

Durch *TGA*- und *DTA*-Untersuchungen fanden wir¹, daß die thermische Zersetzung hydratisierter Oxalate der Seltenerdmetalle an der Luft oder unter CO_2 -Atmosphäre ein einfacher Weg zur Herstellung der Dioxymonocarbonate der leichteren Lanthanide und des Lanthans ($Ln_2O_2CO_3$ mit $Ln = La, Pr$ und Nd) ist. Die schwereren Seltenerdmetalle $Ln = Sm$ bis Dy ergeben ein „Monocarbonit“ Ln_2CO_4 .

Andere *TGA*-Untersuchungen² an Lanthan- oder Lanthanidcarbonaten zeigen, daß die thermische Zersetzung der hydratisierten Carbonate oder — einfacher — der wasserfr. Carbonate stöchiometrische ($x = 0$) oder in manchen Fällen nichtstöchiometrische Monocarbonate $Ln_2O_{2+x}(CO_3)_{1-x}$ der folgenden Lanthanide ergeben: $La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ und Yb . Im Falle des Lanthans und der Praseodymverbindungen ist der Wert von x annähernd Null, bei den restlichen Seltenerdmetallen nimmt x mit der Ordnungszahl zu.

In der Literatur findet man zwei Angaben über die Röntgendiagramme von $La_2O_2CO_3$, daß entweder im Verlauf eines *TGA*-Versuchs aus $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ oder durch rasche Zersetzung von Lanthanoxalat, -formiat und -carbonat durch Erhitzen an der Luft⁴ auf 500 bis 600° erhalten wurde.

Die vorliegende Untersuchung hat den Zweck, die Bildung und den Zerfall der Dioxymonocarbonate der Seltenerdmetalle aufzuklären. Eine im Anschluß an diese Untersuchung durchgeführte Arbeit, die die hier veröffentlichten Ergebnisse erweitert, ist bereits erschienen⁵.

Experimenteller Teil

Herstellung der hydratisierten Oxalate

Kristalline Proben der hydratisierten Oxalate der Seltenerdmetalle ($La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ und Lu) wurde durch homogene Fällung der 99,9% reinen Oxide aus etwa 0,1molaren salpetersauren Lösungen mit Dimethyloxalat bei 60—75° C erhalten.

Die ausgefällten Oxalate wurden auf einer Glassinternutsche abgesaugt, mit destill. Wasser gewaschen und bei Zimmertemp. trocknen gelassen.

Bekannte Mengen frisch geglühtes Sm_2O_3 wurde nach dieser Methode in das Oxalat umgewandelt und anschließend durch Glühen bei 1000° wieder in das Oxid rücküberführt. Aus diesem Versuch sah man, daß die Oxalatbildung von Sm quantitativ verläuft (99,9%). Über die Herstellung von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ berichteten wir an anderer Stelle⁶. Da der Hydratisierungsgrad von der Fällungstemperatur abhängt, war der genaue Hydratisierungsgrad dieser Seltenerdmetalloxalate nicht bekannt. Von den Oxalaten von La, Pr, Nd und Eu wurden Röntgenpulveraufnahmen gemacht. Die erhaltenen Diagramme glichen einander stark genug, daß man annehmen darf, daß diese hydratisierten Oxalate gleiche Struktur haben und dem 10-Hydrate entsprechen⁷. Das Röntgenbeugungsdiagramm des bei 76° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Samariumoxalat-hydrats unterschied sich dagegen von den gerade erwähnten Diagrammen und entspricht, wie durch Gewichtsverlustanalyse gezeigt werden konnte, dem 6-Hydrat.

Thermische Zersetzung der hydratisierten Seltenerdmetalloxalate und des Lanthan碳酸at-Oktahydrats

Bei einem Teil der Versuche wurden kleine Proben der Salze von La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho und Er in Aluminiumoxid- oder Platintiegeln in einem kleinen mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement ausgestatteten Muffelofen erhitzt. Die Ofentemperatur konnte mittels eines regelbaren spannungsstabilisierten Transformators zwischen 350° und 600° eingestellt werden.

Bei anderen Versuchen wurden die Salze in einem Platinschiffchen in einen Quarzrohrföfen eingebracht. Durch den Ofen wurde ständig handelsübliches CO_2 aus einer Stahlflasche geleitet. Die Temperatur außerhalb des Quarzrohres wurde nahe dem Probenschiffchen mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement gemessen. Man liest so einen um etwa 20° höheren Wert ab als den der Temperatur der Probe selbst.

Die Temperatur wurde wieder mittels eines regelbaren, spannungsstabilisierten Transformators zwischen 400 und 900° geregelt.

Röntgenstrahlenuntersuchung

Es wurden drei Verfahren angewendet. Ein Noreleo-Diffraktometer mit Ni-gfilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gab bei der Eichung mit einem Siliciumstandard innerhalb $0,02^\circ$ (2θ) die richtigen Werte. Das Diagramm einer hochkristallinen Probe war wie folgt charakterisiert: Keine $\alpha_1\alpha_2$ -Auflösung des Peaks bei $28,46^\circ$ (2θ), teilweise $\alpha_1\alpha_2$ -Auflösung der Peaks bei $47,31^\circ$ und $47,45^\circ$ (2θ) und vollständige Auflösung der Peaks bei $94,95^\circ$ und $95,26^\circ$ (2θ).

Da der $\text{CuK}\alpha$ -Absorptionskoeffizient des Si ($60,3 \text{ cm}^2/\text{g}$) viel kleiner ist als der aller Seltenerdmetalle, die untersucht wurden (für die Elemente La \rightarrow Dy sind die Massenabsorptionskoeffizienten ~ 380 bis $470 \text{ cm}^2/\text{g}$), ist zu erwarten, daß man aus dem Bereich kleiner Winkel eher etwas zu niedrige Werte für die Elementarzellendaten erhält. Viele Produkte waren nicht sehr kristallin, und meistens wurde der Bereich kleiner Winkel [10 bis 40° (2θ)] aufgenommen.

Für eine gut kristallisierte Probe von $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{CO}_3\text{II}$ standen Meßwerte bei kleinen und bei großen Winkeln zur Verfügung. Aus den Meßwerten im Bereich kleiner Winkel ergaben sich (nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, jedoch ohne Absorptionskorrektur) die Elementarzellparameter $a = 4,007 \text{ \AA}$, $c = 15,678 \text{ \AA}$. Diese Werte sind, verglichen mit denen, die man

aus den Reflexen bei großen Winkeln durch schrittweise graphische Extrapolation erhält ($a = 4,01202 \text{ \AA}$, $c = 15,6935 \text{ \AA}$), um etwa 0,11% zu klein.

Eine *Debye—Scherrer*-Kamera (11,4 cm) mit unsymmetrisch angebrachtem Film wurde Ni-gelilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ausgesetzt. Die Probe wurde hergestellt, indem man eine mit Vaseline beschmierte feine Glasfaser durch das zu messende Material zog. Der Röntgenfilm wurde mit einer dünnen (32 μ) Aluminiumfolie abgedeckt, deren Durchlässigkeit ($\sim 65\%$) für $\text{CuK}\alpha$ größer ist als die für die störende, längerwellige Fluoreszenzstrahlung, die bei der Untersuchung von Verbindungen gewisser Seltenerdmetalle (insbesondere Praseodym) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung auftritt.

Diese Kamera erlaubte eine unabhängige Überprüfung der Diffraktometermessungen. Die so für $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ durch schrittweise graphische Extrapolation aus den Meßwerten bei großen Winkeln erhaltenen Gitterparameter ($a = 4,0113 \pm 0,0015 \text{ \AA}$, $c = 15,6917 \pm 0,0030 \text{ \AA}$) liegen hinreichend nahe bei den mit Hilfe des Diffraktometers erhaltenen Ergebnissen, wenn man eine Temperaturdifferenz von $1\text{--}2^\circ$ berücksichtigt.

Es wurde eine *Hägg—Guinier*-Kamera mit monochromatisierter $\text{FeK}\alpha_1$ - oder $\text{FeK}\alpha_2$ -Strahlung verwendet. Das Kameragehäuse wurde während der ganzen Aufnahmezeit evakuiert. Durch Variation der Belichtungsbedingungen erhielt man Filme, die sich entweder für Präzisionsmessungen oder für die Auffindung der schwachen Überstrukturreflexe eigneten. Die Filme wurden mittels der Gitterabstände des jeder Probe beigemengten reinen kristallinen Thoriumdioxids geeicht.

Die mit Hilfe dieser Kamera erhaltenen genauen, gut aufgelösten Daten aus dem Bereich kleiner Winkel wurden, wenn möglich, zur Indizierung der Pulveraufnahmen neuer Strukturtypen verwendet. Die mit dieser Kamera erhaltenen Elementarzellenparameter des $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ bei etwa 27° waren $a = 4,011 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 15,691 \pm 0,008 \text{ \AA}$.

Folgende Wellenlängenwerte wurden bei den Berechnungen verwendet:
 $\lambda (\text{CuK}\alpha_1) = 1,54051 \text{ \AA}$, $\lambda (\text{CuK}\alpha_2) = 1,54433 \text{ \AA}$, $\lambda (\text{CuK}\alpha) = 1,54178 \text{ \AA}$,
 $\lambda (\text{FeK}\alpha_1) = 1,93597 \text{ \AA}$, $\lambda (\text{FeK}\alpha_2) = 1,93991 \text{ \AA}$, $\lambda (\text{FeK}\alpha) = 1,93728 \text{ \AA}$.

Analysen

In den Fällen, wo es gelang, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ kohlenstofffrei zu erhalten, wurde die Substanz sowohl auf Ln_2O_3 als auch auf CO_2 untersucht. Dies geschah durch Glühen in einem trockenen Sauerstoffstrom und Absorption des freigesetzten CO_2 an einem geeigneten Absorbens.

Im Falle von $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ wurde das erhaltene PrO_x vor der Wägung in einem trockenen Wasserstoffstrom zu Pr_2O_3 (*A*-Form) reduziert.

Um sicherzustellen, daß bei der Umwandlung der polymorphen Formen von $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ kein meßbarer Gewichtsunterschied auftritt, und daß jede Komponente beim Glühen zu Ln_2O_3 den theoret. zu erwartenden Gewichtsverlust erleidet, wurde auch eine Reihe von einfachen Wägungen vorgenommen.

Ergebnisse der thermischen Zersetzungsversuche und der Röntgenstrahlenanalyse

Obwohl man aus den bereits veröffentlichten *TGA*- und *DTA*-Angaben den Stabilitätsbereich der Phase $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ entnehmen kann, ist es gut möglich, daß diese Temperaturen von den jeweils angewendeten Erwärmungsgeschwindigkeiten abhängen.

Zur Erzielung von Proben, die für die Röntgenstrukturanalyse kristallin genug sind, kann es erforderlich sein, das $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ lange Zeit zu erhitzen, insbesondere dann, wenn die Arbeitstemperatur niedrig ($400\text{--}600^\circ$) gehalten werden muß. Solche Versuche lassen sich am bequemsten an der Luft durchführen.

Wie schon erwähnt wurde, läßt sich frisch geglühtes Sm_2O_3 quantit. in das hydratisierte Oxalat überführen. Anfängliche Versuche machten davon Gebrauch, um durch einfache Gewichtsänderungsbestimmungen die Grenzen der thermischen Stabilität von $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ festzulegen:

Zwei Einwaagen frisch geglühtes Sm_2O_3 wurden quantit. in das Oxalathexahydrat übergeführt, das an der Luft in einem Ofen zunächst auf 76° , dann auf 275° und schließlich in einem Muffelofen auf $385 \pm 5^\circ$ bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wurde. Während der letzten Erhitzungsperiode verfärbte sich die Probe von Hellbraun über Grau zu Weiß.

Die während dieser Heizperioden gemessenen Gewichtsveränderungen entsprachen nahezu den theoret. Änderungen für die Übergänge zu $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (bei 76°) und zu $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ bei $385 \pm 5^\circ$.

Die erste, nach einigen Monaten Erhitzens auf 385° aufgenommene Röntgenaufnahme war von schlechter Qualität. Die nach einigen weiteren Monaten, während denen kein Gewichtsverlust auftrat, gemachten Aufnahmen zeigten, daß das ursprüngliche Material ($\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) zweiphasig war und eine Phase auf Kosten der anderen gewachsen war.

Das Röntgenbeugungsdiagramm der bei fortgesetztem Erhitzen verschwindenden Phase stimmt mit den von *Pannetier* et al.³ und *Petrù* et al.⁴ gemachten Angaben über $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ überein und soll als $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ bezeichnet werden. Die beim Erhitzen auf $385 \pm 5^\circ$ wachsende Phase gab Röntgendiagramme schlechter Qualität, die als die einer hexagonalen Elementarzelle indiziert werden konnten [$a = 3,934 \text{ \AA}$, $c = 15,539 \text{ \AA}$, $V = 208,3 \text{ \AA}^3$ und $\rho = 6,259 \text{ g/cm}^3$ (Röntgenanalyse, $Z = 2$)]. Diese als $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ bezeichnete Phase scheint also eine polymorphe Form von $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ zu sein.

Ein Teil des $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ wurde im CO_2 -Strom bis 700° erhitzt; es war unter diesen Bedingungen stabil. Nach dieser Wärmebehandlung waren die erhaltenen Röntgendiagramme schärfer als vorher, aber noch immer waren alle Reflexe viel breiter als sie bei einer gut kristallisierten Substanz sein sollten. Die Wärmebehandlung führte zu einer geringen Veränderung der Zellparameter, und zwar auf $a = 3,942 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 15,445 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $V = 207,9 \text{ \AA}^3$ und $\rho = 6,270 \text{ g/cm}^3$ (Röntgenanalyse, $Z = 2$). Das Zellvolumen hatte sich also nur sehr wenig verändert.

Da diese Voruntersuchungen an Samarium zeigten, daß zwei polymorphe Formen des $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ existieren, wurde eine systematische

Untersuchung vorgenommen, ob diese polymorphen Formen bei Lanthan und den Lanthaniden vorkommen.

Thermische Zersetzung von $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_2)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Es wurde eine ausgedehnte Versuchsreihe über die Zersetzungsprodukte angestellt, die beim Erhitzen von Lanthanoxalat-Dekahydrat an der Luft entstehen (nähere Angaben in Tab. 1).

Tabelle 1. Die thermische Zersetzung von Lanthanoxalat-dekahydrat an der Luft

Nr.	Dauer, Stdn.	Temp., °C	Durch röntgenographische oder chemische Analyse sowie durch das Aussehen identifizierte Phasen
1	48	400—420	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3I$, Pseudokubisch, $a = 13,50 \text{ \AA}$, amorpher Kohlenstoff
2	144	400—420	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3I$, Pseudokubisch, $a = 13,486 \text{ \AA}$, Kohlenstoff, tetragonale Zelle $a = 4,0625 \text{ \AA}$, $c = 13,497 \text{ \AA}$
3	288	400—420	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, Monoklin, Kohlenstoff
4	72	400—420	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, Monoklin, Kohlenstoff
5	24	400—420	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, Monoklin, Kohlenstoff
6	48	400—420	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, Monoklin, Kohlenstoff
7	24	400—420	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, Monoklin, Kohlenstoff
8	24	400—420	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, Monoklin, Kohlenstoff
9	120	400—420	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, Monoklin, Kohlenstoff
10	24	435	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, $a = b = 4,072 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 13,502 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $\beta = 91,045^\circ$, Kohlenstoff
11	48	445	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, Kohlenstoff
12	48	440	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, Kohlenstoff
13	24	440	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, Kohlenstoff
14	24	465	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, Kohlenstoff
15	24	465	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, $a = b = 4,0683 \text{ \AA}$, $c = 13,494 \text{ \AA}$, $\beta = 90,99^\circ$, Spur Kohlenstoff, Farbe grau
16	240	475—500	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$
17	192	500—510	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$
18	144	520	Neues Diagramm, ähnlich Typ IA , aber veränderte Linienintensitäten, einige zusätzliche Reflexe, darunter die stärksten Linien von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$
19	72	525	Wie vorher, aber mehr $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$. Für $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$ $a = b = 4,080 \text{ \AA}$, $c = 13,504 \text{ \AA}$, $\beta = 91,08^\circ$
20	96	525	Wie vorher
21	96	520	Wie vorher. Probe weiß

Gesamtdauer der Behandlung im Temperaturbereich: Versuch 1 und 2: 192 Stdn.; Versuch 3—16: 744 Stdn.; Versuch 17—21: 600 Stdn.

Wenn man das Produkt des I. Versuchs in heißer, verd. Schwefelsäure löst und den Kohlenstoff abfiltriert, wird von der Lösung KMnO_4 -Lösung entfärbt. Das Produkt des Versuchs II hat diese reduzierende Eigenschaft nicht.

In Beugungsaufnahmen der als pseudokubisch bezeichneten Proben zeigen die $\sin^2 \theta$ -Werte der $h00$ -Reflexe untereinander bessere metrische Übereinstimmung als die der übrigen hkl -Reflexe.

Zwischen den Oxychloriden der Lanthanide und Wismutoxychlorid besteht eine enge strukturelle Verwandtschaft. Wismut bildet auch eine Verbindung $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Weiters sind auch die Infrarotspektren von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ und $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ähnlich⁵. Die Kristallstruktur der Wismutverbindung ist bekannt⁸ und Tab. 2 stellt den entsprechenden Werten der für eine ebenfalls tetragonale Elementarzelle indizierten Diffraktometeraufnahme von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ die einer USP-reinen Probe von $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ gegenüber. Die recht gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen $\sin^2 \theta \cdot 10^4$ -Werten von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ läßt vermuten, daß die Wahl der Elementarzelle wenigstens als Unterzelle richtig ist. Die Übereinstimmung der Intensitäten entsprechender Reflexe läßt darauf schließen, daß in beiden Zellen die gleiche Verteilung der Metallatome vorliegt.

Erhitzt man weitere 288 Stdn., so gleicht das Röntgendiagramm dem des $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$, mit der Ausnahme, daß alle $hh0$ - und hhl -Reflexe (bei Indizierung für eine tetragonale Zelle) in Dublette annähernd gleicher Intensität aufgespalten waren.

Diese Phase, als $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{IA}$ bezeichnet, ist eine geringfügig modifizierte Form der Struktur des Typs I.

Wie man in Tab. 1 sieht, war $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{IA}$ an der Luft bei 400 bis 500° stabil, aber selbst bei längerer Glühdauer bei diesen Temperaturen konnte die Kristallitengröße nicht soweit verbessert werden, daß man ausgezeichnete Röntgendiagramme hätte erhalten können, die sich für eine genaue Indizierung geeignet hätten.

Zwei Sätze der von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{IA}$ aufgenommenen Röntgenaufnahmen (Nr. 10 und 15 in Tab. 1) wurden für eine monokline und eine pseudoorthorhombische Zelle ausgemessen und indiziert. Die Parameter für die monokline Zelle findet man in Tab. 1, die Linienlagen und Intensitäten des Röntgendiagramms und die Beziehungen zwischen den Unterzellen in den Abb. 1 und 2.

Die vorliegenden Ergebnisse aus Röntgenuntersuchungen lassen zwar ohne Zweifel das Vorliegen zweier Phasen, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ und $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{IA}$, sowie ihre Strukturgleichheit mit $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ erkennen, die Ergebnisse sind jedoch nicht ausreichend, um die tatsächliche Elementarzelle sicherzustellen. Genauere Röntgenmessungen an hochkristallinen

Tabelle 2. Ergebnisse der Messungen mit dem Röntgenstrahlendiffraktometer (CuK α) an Bi₂O₂CO₃ und La₂O₂CO₃I

Bi ₂ O ₂ CO ₃			
Intensität	sin ² θ · 10 ⁴	<i>hkl</i>	sin ² θ · 10 ⁴ , ber.
80	127,0	(002)	126,7
> 100	430,9	(101)	429,5
40	507,6	(004)	506,6
≥ 100	683,9	(103)	682,8
> 100	796,2	(110)	795,6
25	922,3	(112)	922,3
33	1139,1	(006)	1139,9
13	1191,1	(105)	1189,4
85	1304,2	(114)	1302,2
75	1591,3	(200)	1591,2
18	1717,1	(202)	1717,9

Werte für tetragonale Elementarzelle* ($t = 27^\circ \text{C}$): $a = b = 3,8652 \text{ \AA}$; $c = 13,669 \text{ \AA}$; $V = 204,7 \text{ \AA}^3$; ρ (Röntgen, $Z = 2$) = $8,271 \text{ g/cm}^3$

La ₂ O ₂ CO ₃ I			
Intensität	sin ² θ · 10 ⁴	<i>hkl</i>	sin ² θ · 10 ⁴ , ber.
27	130,1	(002)	130,5
45	393,4	(101)	392,7
7	521,1	(004)	522,0
80	653,8	(103)	653,7
33	721,0	(110)	720,2
~ 2	852,9	(112)	850,7
		{(006)	{1174,5
10	1174,3	{(105)	{1175,8
12	1244,8	(114)	1242,2
20	1442,3	(200)	1440,4
~ 5	1567,8	(202)	1570,9

Werte für tetragonale Elementarzelle* ($t = 27^\circ \text{C}$): $a = b = 4,0625 \text{ \AA}$; $c = 13,497 \text{ \AA}$; $V = 222,7 \text{ \AA}^3$; ρ (Röntgen, $Z = 2$) = $5,511 \text{ g/cm}^3$

Proben dieser Phasen könnten als Ergebnis haben, daß die vorliegenden Zellen submultiple Zellen sind.

Die Wärmebehandlungsuntersuchungen ergaben weiters, daß La₂O₂CO₃I im Temperaturbereich 400 bis 475° gegen La₂O₂CO₃IA instabil ist. Es wird daher mit der hier angewendeten Methode nicht möglich sein, eine hochkristalline Probe des Typs I direkt herzustellen.

* Die Werte für die Elementarzelle wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, nicht jedoch bezüglich der Absorption, korrigiert.

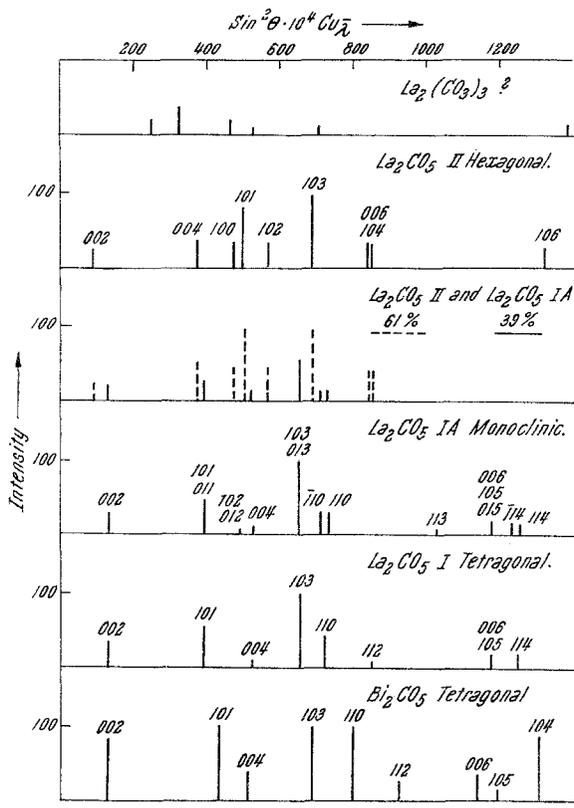


Abb. 1. Linienlagen und relative Intensitäten von ausgewählten Röntgenbeugungsdiagrammen

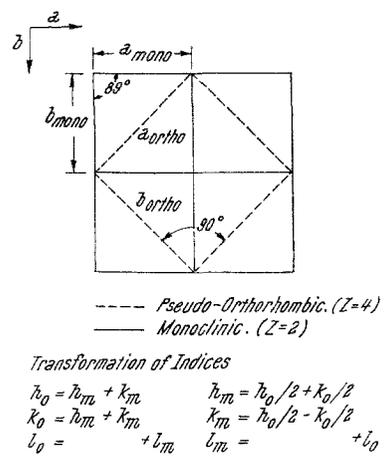


Abb. 2. Zusammenhang zwischen den beiden bei der Indizierung der Pulveraufnahmen von $La_2O_2CO_3 IA$ verwendeten Unterzellen

Aus Tab. 1 sieht man, daß auch bei längerem Glühen bei 400 bis 500° die Gitterkonstanten von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$ sich nicht wesentlich ändern. Verlängert man jedoch die Glühdauer, so treten einige schwache neue Reflexe auf, von denen sich einer nicht mit der bisher gewählten Elementarzelle indizieren läßt.

Diese beiden Beobachtungen weisen darauf hin, daß sich ein größerer Ordnungsgrad in der Struktur entwickelt und sich die tatsächliche Elementarzelle abzuzeichnen beginnt.

192stdg. Erhitzen von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$ auf 500 bis 510° an der Luft führte zu keiner neuen Phase (Nr. 17 in Tab. 1). Weiteres 144stdg. Erhitzen an der Luft bei 520° (Nr. 18 in Tab. 1) gab ein Röntgendiagramm, das dem von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$ stark glich. Die Intensitäten einiger Linien hatten sich jedoch deutlich geändert und einige zusätzliche Reflexe waren aufgetreten. Die meisten von ihnen entsprachen den stärksten Reflexen von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ (siehe später). Die obige zweiphasige Mischung wurde weitere 72 Stdn. auf 525° erhitzt und mit der Hagg—Guinier-Kamera untersucht (Nr. 19, Tab. 1).

Mit wachsenden $\sin^2 \theta$ wird die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten $\sin^2 \theta \cdot 10^4$ -Werten schlechter. Eine mögliche Erklärung ist, daß die Probe nach dem Erhitzen auf 520 bis 525° an der Luft aus $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ und einer ungeordneten Form von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$ besteht. Dies stimmte mit dem diffusen Charakter der Reflexe und dem Zunehmen der Zelldimensionen relativ zu den früher bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Proben des Typs *IA* überein.

Es wurden noch zwei weitere Glühversuche mit dieser Probe durchgeführt (Nr. 20 und 21 in Tab. 1). Die Ergebnisse veranlaßten zu dem Schluß, daß sich $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$ an der Luft bei $520 \pm 5^\circ$ in $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ umwandelt.

Thermische Zersetzung bei höherer Temperatur

Erhöht man die Temperatur weiter, so beobachtet man folgende Reaktionsfolge



Die Gewichtsänderungsversuche zeigten, daß eine grau-weiße Probe von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$ sich mit einem Gewichtsverlust von 0,2% in weißes $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ umwandelt. Der geringe Gewichtsverlust wurde einer Entfernung des verunreinigenden Kohlenstoffs durch Oxidation zu CO_2 zugeschrieben, da das gebildete $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ schneeweiß war. $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$ wandelt sich also ohne unerklärbaren Gewichtsverlust in $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ um. Die beiden Phasen haben also die gleiche Zusammensetzung. Das Verhältnis des Gewichtsverlustes (1,1342) bei der Um-

wandlung der Dioxymonocarbonate in La_2O_3 (*A*-Form) stimmt mit dem theoretischen Wert ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{La}_2\text{O}_3 = 1,1345$) so gut überein, daß die empirischen Formeln von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ und $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{IA}$ bestätigt sind.

Für diese Arbeit wurde keine direkte Analyse der $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ -Phase durchgeführt. Die analytischen und röntgenographischen Ergebnisse von *Petrá et al.*⁴ und *Pannetier et al.*³ zeigen, daß diese Phase die Zusammensetzung La_2CO_5 hat.

Läßt man eine Probe von frisch geglühtem La_2O_3 (*A*-Form) 48 Stdn. in der Probenhalterung des Diffraktometers an der Luft stehen, so schwillt sie auf das doppelte Volumen an. Das Röntgendiagramm dieser Probe wurde dann mit dem Diffraktometer aufgenommen und konnte mittels der bekannten Beugungswerte von $\text{La}(\text{OH})_3$ ⁹ indiziert werden; $a = 6,513 \text{ \AA}$, $c = 3,853 \text{ \AA}$. Erhitzt man die $\text{La}(\text{OH})_3$ -Probe 48 Stdn. im CO_2 -Strom auf $700\text{--}750^\circ$, so läßt sich das Produkt durch sein Röntgendiagramm als einphasiges $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ identifizieren.

Möglicherweise verläuft die Reaktion stufenweise, wobei zunächst das Sesquioxid gebildet wird und dann Carbonatisierung folgt. Es wurde nämlich berichtet^{2a}, daß im Falle des Lanthans die Carbonatisierung des Sesquioxids leicht vonstatten geht, während sie bei Neodym nur langsam bei $\sim 670^\circ$ verläuft.

Herstellung von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$

$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wurde etwa eine Woche im CO_2 -Strom auf 675° erhitzt. Die Umwandlung in einphasiges $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ war dann vollständig. Röntgenuntersuchung mit der *Hägg—Guinier*-Kamera zeigte, daß nur $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ vorlag. Verfeinerung der Werte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab $a = 4,078 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 15,952 \pm \pm 0,008 \text{ \AA}$ für eine hexagonale Elementarzelle mit dem Volumen $V = 229,7 \text{ \AA}^3$ und ρ (Röntgenanalyse, $Z = 2$) = $5,346 \text{ g/cm}^3$, Formel $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CO}_2 = 1,00$. Gemessenes ρ bei $23,5^\circ = 5,304 \text{ g/cm}^3$.

Irreversibilität der polymorphen Umwandlungen des Lanthandioxymonocarbonats

Die vorhergehenden langdauernden Glühversuche an der Luft haben gezeigt, daß sich $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{IA}$ im Bereich $520\text{--}525^\circ$ in $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ umwandelt. Um festzustellen, ob die Umwandlung $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ oder $-\text{IA}$ im Temperaturbereich $420\text{--}425^\circ$ reversibel ist, wurden einige Glühversuche mit Messung der Gewichtsveränderung und röntgenographischen Phasenuntersuchungen an einer durch Carbonatisierung von $\text{La}(\text{OH})_3$ erhaltenen Probe von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ angestellt.

Die Umwandlung ist weder bei $520\text{--}525^\circ$ noch bei 420° reversibel. Offenbar ist $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{IA}$ oder $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ in diesem Temperatur-

bereich gegenüber $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ metastabil. Wenn dies zutrifft, ist $520\text{--}525^\circ$ keine echte Umwandlungstemperatur, sondern nur eine Temperatur, bei der die Beweglichkeit der Atome groß genug ist, daß sich $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{IA}$ in $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ umwandeln kann. Die Messung der Gewichtsveränderung zeigt, daß zwischen 420 und 525° der Typ *II* die an der Luft ($p_{\text{CO}_2} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ atm) stabile Phase ist.

Glüht man $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ bei 420° , so tritt eine deutliche Veränderung im Charakter der Röntgenbeugungsbilder auf. An einer 168 Stdn. bei 520° geglühten Probe sieht man keinen Ansatz einer Auflösung der $\alpha_1\alpha_2$ -Dublette im θ -Bereich. Glüht man jedoch 504 Stdn. bei 420° , so stellt man eine teilweise Auflösung der $\alpha_1\alpha_2$ -Dublette ab $\theta > 21^\circ$ fest und weiters tritt ein Reflex (115) (hhl mit l ungerade) auf, ein bisher in den Diagrammen von den meist bei Temperaturen $> 500^\circ$ hergestellten Proben von $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd und Sm}$) nicht beobachteter Typ.

Thermische Zersetzung von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ an der Luft

Zur Entfernung des Wassers wurde eine Probe von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 12 Tage an der Luft auf 130° erhitzt. Das erhaltene $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ wurde bis zur Gewichtskonstanz (≈ 4 Tage) auf $515\text{--}520^\circ$ erhitzt. Die aus $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ und $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ bestehende Probe wurde noch weitere zwei Tage auf dieser Temperatur gehalten, ohne daß eine meßbare Gewichtsveränderung eingetreten wäre.

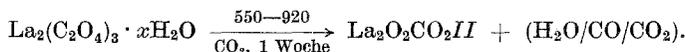
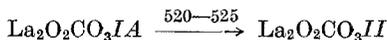
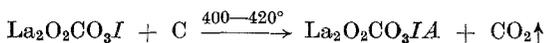
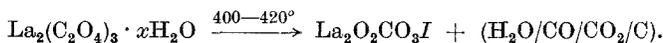
Aus $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ hergestelltes $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ zeigt deutlich andere Intensitätsverhältnisse der tetragonalen Reflexe (002), (004) und (006/105) als aus $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ hergestelltes $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$. Die erhöhten Intensitäten der aus $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ hergestellten Proben zeigen an, daß durch die besondere Form der $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ -Kristallite und ihre Orientierung auf der Probenhalterung des Diffraktometers, nämlich so, daß eine Probe entsteht, in der eine bestimmte Familie von Ebenen ($h00$, $hh0$, hhh etc.) gegenüber den übrigen verstärkte Intensitäten aufweist, der Effekt einer Vorzugsorientierung auftritt. Bei tetragonaler Indizierung ist dies die $00l$ -Familie. Der Effekt der Vorzugsorientierung nimmt ab, wenn sich das $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ in ein zweiphasiges Gemisch der Typen *I* und *II* umwandelt. Es gilt: $I_{002}/I_{103} = 100/46$ (einphasiger Typ *I*); $I_{002}/I_{103} = 100/46$ (zweiphasig, Typ *I* und Typ *II*); $I_{002}/I_{103} = 100/70$ (zweiphasig, Typ *II* \gg Typ *I*). Der wahre Wert für das Intensitätsverhältnis einer statistisch orientierten Probe ist wahrscheinlich der, den wir aus einer durch Zersetzung des Oxalats erhaltenen Probe von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ erhielten, nämlich $I_{002}/I_{103} = 34/100$.

Eine andere Probe von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurde über Nacht bei 130° getrocknet und anschließend 24 Stdn. an der Luft auf $390\text{--}400^\circ$

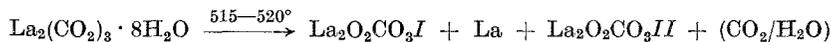
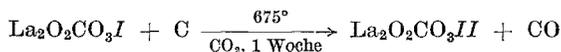
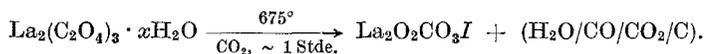
erhitzt. In den Röntgenbeugungsdiagrammen dieser Probe erkannte man das Vorliegen einer Phase, die sich von allen drei Dioxymonocarbonatphasen unterschied.

Ein kleiner Anteil dieser Probe wurde erst bis zur Gewichtskonstanz auf 525° $[\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3]$ und dann auf 1100° $[\text{La}_2\text{O}_3]$ erhitzt. Geht man davon aus, daß die ursprüngliche Probe nur aus La_2O_3 und CO_2 bestand, dann war ihre Zusammensetzung $\text{CO}_2/\text{La}_2\text{O}_3 = 2,52_8$. Nach der Aussage früherer TGA-Untersuchungen³ besteht die Probe wahrscheinlich aus 76 Mol% $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ und 24 Mol% $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Langdauerndes Erhitzen an der Luft auf 420° führte zur Ausbildung einer dreiphasigen Probe, die hauptsächlich aus $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{IA}$, und $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ sowie einer Spur einer Phase bestand, in der $\text{CO}_2/\text{La}_2\text{O}_3 > 1,0$ ist. Der Übergang $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{IA} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ während der Zersetzung von $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ geht schon bei tieferer Temperatur (420°) vor sich, als man früher annahm (520 – 525°). Langdauerndes Erhitzen (4 bis 5 Wochen) an der Luft führte zu größeren Mengen des Typs *II* im zweiphasigen Gemisch mit dem Typ *IA*.

Die bei der thermischen Zersetzung von $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ unter zahlreichen verschiedenen Bedingungen beobachteten Reaktionen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:



Je nachdem, wie lange man bei einer Temperatur verweilt, verläuft die Reaktion in Stufen:



In Abb. 1 sieht man das Röntgenliniendiagramm des Bereichs kleiner Winkel von jeder in der vorliegenden Arbeit gefundenen Phase.

Die thermische Zersetzung von $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)

Zur Untersuchung der meisten Lanthanidenelemente wurden die schon ausführlich beschriebenen Methoden zur Untersuchung der

thermischen Zersetzung von Lanthanoxalat angewendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Die thermische Zersetzung der Lanthanid-oxalohydrate an der Luft

Nr.	Temp., °C	Zeit, Stdn.	Durch Röntgenanalyse identifizierte Phasen (in Å)
1	383	Monate	$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA + \text{Pr}_2\text{O}_{5+x}$ (<i>C</i> -Type), $a = b = 4,019 \text{ Å}$, $c = 13,31 \text{ Å}$, $\beta = 91,17^\circ$, $V = 215,0 \text{ Å}^3$, ρ (Röntgen, $Z = 2$) = $5,772 \text{ g/cm}^3$, a (Typ <i>C</i>) = $11,118$ (entspricht $\text{PrO}_{1,54}$)
2	383	weitere Zeit	$\text{Pr}_2\text{O}_{3+x}$ (<i>C</i> -Type)
3	400	96	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3I +$ amorpher Kohlenstoff $a = 3,989 \pm 0,002 \text{ Å}$, $c = 13,190 \pm 0,008 \text{ Å}$, $V = 209,9 \text{ Å}^3$, ρ (Röntgen, $Z = 2$) = $6,020 \text{ g/cm}^3$
4	400—425	+ 456 *	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA +$ Spur Kohlenstoff, $a = b = 3,988 \pm 0,002 \text{ Å}$, $c = 13,120 \pm 0,008 \text{ Å}$, $V = 208,6 \text{ Å}^3$, ρ (Röntgen, $Z = 2$) = $6,057 \text{ g/cm}^3$
5	425—465	+ 888	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3II \gg \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$, $a = 3,9904 \pm 0,002 \text{ Å}$, $c = 15,619 \pm 0,0008 \text{ Å}$, $\beta = 91,07^\circ$, $V = 215,4 \text{ Å}^3$, ρ (Röntgen, $Z = 2$) = $5,865 \text{ g/cm}^3$
6	400—425	624.	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3I +$ Spur $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3II +$ $+ \text{Kohlenstoff}$, $a = 3,974 \pm 0,004 \text{ Å}$, $c = 12,92 \pm 0,016 \text{ Å}$, $V = 204,0 \text{ Å}^3$, ρ (Röntgen, $Z = 2$) = $6,391 \text{ g/cm}^3$
7	425—450	+ 720	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3I$, $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$, Sm_2O_3 (<i>C</i> -Type) + Kohlenstoff
8	450—465	+ 96	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3I$ (Spur), $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ und Sm_2O_3 (<i>C</i> -Type), $a = 3,939 \pm 0,002 \text{ Å}$, $c = 15,428 \pm 0,008 \text{ Å}$, $V = 207,3 \text{ Å}^3$, ρ (Röntgen, $Z = 2$) = $6,290 \text{ g/cm}^3$
9	400—420	Monate	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3I$, $a = 3,990 \pm 0,005 \text{ Å}$, $c = 12,875 \pm 0,016 \text{ Å}$, $V = 205,0 \text{ Å}^3$, ρ (Röntgen, $Z = 2$) = $6,410 \text{ g/cm}^3$
10	400—420	+	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3I + \text{Eu}_2\text{O}_3$ (<i>C</i> -Type)
11	400—420		$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3I$ (s. S. 349)

* Das Zeichen + bedeutet, daß dieselbe Probe um den angegebenen Wert weiter erhitzt wurde.

Das Fehlen von $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3I$ (Tab. 3 — 1, 2) kann entweder darauf zurückgeführt werden, daß es nicht gebildet wird, oder darauf, daß es sich noch vor der ersten Röntgenaufnahme umgewandelt hatte. Man sieht, daß der CO_2 -Partialdruck über $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3IA$ bei 383° größer als in der Umgebung ist.

Herstellung von $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$

Eine in einem Platinschiffchen befindliche Probe von $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (2,32278 g) wurde schnell in die heiße Zone (560 — 600°) eines CO_2 -durchströmten Rohrofens gestoßen. Das anfänglich freiwerdende Wasser wurde mit dem CO_2 -Strom allmählich aus dem Ofen getrieben. Nach 48 Stdn. wurde das Schiffchen aus dem Ofen entfernt und in einem Exsiccator abkühlen gelassen. Das Gewicht des blaßgrünen Produkts (1,18705 g) entspricht nahezu dem des nach der Relation $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ zu erwartenden $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (1,196 g).

Die Ähnlichkeit der Röntgenaufnahmen (Diffraktometer) dieser Probe mit denen von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ und $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ zeigt, daß praktisch einphasiges $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ vorlag.

Aus der $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ -Probe wurde ein Preßling hergestellt, der in einem Platinschiffchen mehrere Monate bei 600 — 560 — 524° im CO_2 -Strom geglüht wurde. Um sicherzugehen, daß sich die Struktur und die Zusammensetzung der Probe nicht verändert, wurden in periodischen Abständen Gewichtskontrollen und Röntgenaufnahmen gemacht. Schließlich wurde das gepreßte Material über NaOH in einem Exsiccator aufbewahrt und für analytische und röntgenographische Untersuchungen sowie zur Dichtebestimmung verwendet.

Die direkte chemische Analyse auf Pr_2O_3 und CO_2 bestätigte die Formel $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

Die hochkristalline Probe von $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ wurde zur Überprüfung der für die $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$ -Phase vorgeschlagenen hexagonalen Indizierung herangezogen. Zur Gewinnung von Aussagen über die Intensität wurde auch für das Diffraktometer eine gepreßte Probe hergestellt. Die Analyse der Pulveraufnahmen ergab: $a = 4,0120_2 \pm 0,0002_5 \text{ \AA}$, $c = 15,6935 \pm \pm 0,0005 \text{ \AA}$, $V = 218,7 \text{ \AA}^3$, ρ (Röntgenanalyse, $Z = 2$) = $5,672 \text{ g cm}^3$. Gemessenes ρ bei $23^\circ = 5,586 \text{ g/cm}^3$.

Herstellung von $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3II$

Tab. 2 zeigt unter 3, 4 und 5 die Versuche zur thermischen Zersetzung von Neodymoxalat-hydrat. Eine Probe von $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 10$) (2,27193 g) wurde in einem Platinschiffchen in die heiße Zone (500°) eines CO_2 -durchströmten Rohrofens gebracht. Über Nacht wurde auf 500° erhitzt. Das noch immer Kohlenstoff enthaltende Produkt

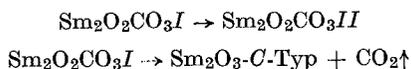
wurde bei 550—600—675° erhitzt, bis ein blaßblaues Produkt erhalten wurde. Das Gewicht (1,16822 g) stimmte recht gut mit dem nach $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ zu erwartenden Wert (1,180 g) überein.

Eine Bestimmung des Gewichtsverlustes eines Teils der Probe ergab ein $\text{CO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 1,116, d. h. die Probe bestand wahrscheinlich aus 93 Gewichtsprozent $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ und 7 Gew% $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$.

Tab. 3 (Vers. 5) zeigt die röntgenographisch erhaltenen Werte. Die Indizierung erfolgte wie bei $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$, $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ und $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$.

Herstellung von $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$

Die Vers. 6, 7 und 8 in Tab. 3 geben eine Vorstellung von der thermischen Zersetzung des Samariumoxalatohydrats. Die Qualität der Diffraktometerbilder war schlecht, und eine mögliche Bildung von $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{IA}$ konnte nicht ausgeschlossen werden. In der Folge wurden die Einzelheiten dieser Zersetzung viel ausführlicher untersucht⁵. Eine Probe von $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wurde 24 Stdn. in einem Aluminiumoxidtiegel an der Luft auf 400° erhitzt. Das entstandene schwarzbraune Produkt wurde in einem Platintiegel langsam in die heiße Zone (700°) eines CO_2 -durchströmten Rohrrofens eingebracht. Nach 24 Stdn. wurde das weiße Produkt mit dem Diffraktometer untersucht. Es bestand aus $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ und Sm_2O_3 vom C-Typ. Es wurde bereits gezeigt⁵, daß unter den obenstehenden Bedingungen $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ stabil ist. Daher kann man die Reaktionsfolge durch folgende einander konkurrenzierende Reaktionen darstellen:



Die erste Reaktion verläuft zwar langsam, aber an der Luft bei niedrigen Temperaturen (380—400°) vollständig. Die zweite Reaktion ist vergleichsweise schnell und verläuft im Bereich 500—700° vollständig, je nachdem, wie groß der Partialdruck des CO_2 im System ist.

Thermische Zersetzung von $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 10$)

Die Ergebnisse für das Europiumoxalathydrat stehen in Tab. 3 unter 9 und 10. Offensichtlich findet bei den in dieser Untersuchung angewendeten Temperaturen die Reaktion $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I} \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ in keinem meßbaren Ausmaß statt.

Es gibt jedoch einige Hinweise, daß eine Phase des Typs $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{II}$ existiert (siehe spätere Diskussion) und daher wurden durch Extrapolation einige Gittereigenschaften dieser Phase vorausgesagt (z. B. $a = 3,92 \text{ \AA}$ und $c = 15,4 \text{ \AA}$).

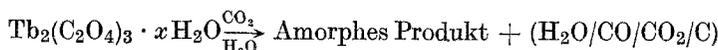
Thermische Zersetzung von $Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot x H_2O$

Die Untersuchung der thermischen Zersetzung von $Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot x H_2O$ wurde in der bei $Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$ angegebenen Weise durchgeführt. Das erste bei 400 bis 420° erhaltene Produkt war amorph und enthielt Kohlenstoff. Nach fortgesetztem Erhitzen ließ sich eine $Gd_2O_2CO_3I$ -Phase röntgenographisch identifizieren. Weiteres Erhitzen ließ $Gd_2O_2CO_3II$ neben Gd_2O_3 -Typ *C* entstehen.

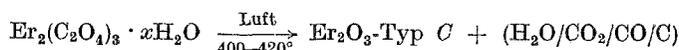
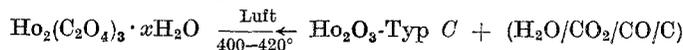
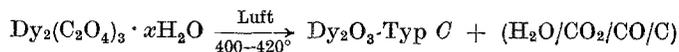
Der Großteil der Meßwerte des Diffraktometers sind von schlechter Qualität. Die besten erhaltenen Werte waren $Gd_2O_2CO_3I$: $a = 3,930 \pm \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 12,77 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $V = 197,0 \text{ \AA}^3$ (Röntgenanalyse, $Z = 2$) = $6,85 \text{ g/cm}^3$. $Gd_2O_2CO_3II$: $a = 3,898 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 15,369 \pm \pm 0,015 \text{ \AA}$, $V = 202,2 \text{ \AA}^3$.

Thermische Zersetzung von $Ho_2(C_2O_4)_3 \cdot x H_2O$ und von $Er_2(C_2O_4)_3 \cdot x H_2O$

Die Ergebnisse der thermischen Zersetzung der obenstehenden Verbindungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:



Die Zersetzung der anderen Oxalathydrate wurde solange fortgesetzt, bis ein röntgenographisch identifizierbares Produkt entstand.



Möglicherweise ist die Verbindung $Ln_2O_2CO_3I$ im Falle von Dy, Ho und Er bei dieser Temperatur und diesem CO_2 -Partialdruck instabil. Daher wurden mit den hydratisierten Oxalaten von Tm, Yb und Lu keine Versuche zur thermischen Zersetzung an der Luft durchgeführt.

Zusammenfassung und Diskussion

In den vorliegenden Untersuchungen treten drei gut charakterisierte Formen von $Ln_2O_2CO_3$ auf. Die beiden strukturell eng verwandten Phasen $Ln_2O_2CO_3I$ und $-IA$ sind die ersten Produkte, wenn man hydratisierte Oxalate der Seltenerdmetalle bei mittleren Temperaturen (350 bis 450°) und einem $p_{CO_2} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ an der Luft zersetzt. Ihre thermische Stabilität an der Luft scheint in der Reihenfolge $La > Pr > Sm > Eu > Gd$ abzunehmen. Bei den Verbindungen von Pr, Sm, Eu und Gd führt die thermische Zersetzung bei niederen Temperaturen zum *C*-Typ von Ln_2O_3 sowie CO_2 .

Bei La, Pr, Nd, Sm und Gd, bei denen die $Ln_2O_2CO_3I$ - oder $-IA$ -Phase an der Luft von 400—500° thermisch hinreichend stabil ist, tritt eine dritte polymorphe Form, $Ln_2O_2CO_3II$, auf. Die thermische Stabilität dieser Form ist größer als die der beiden anderen; sie ist, wenn sie sich einmal gebildet hat, auch bei niedrigen Temperaturen gegenüber diesen anderen beiden Formen stabil.

An Hand der vorliegenden Ergebnisse dieser Arbeit kann man eine plausible Erklärung für die von *Head* und *Holley*² angegebene Form der *TGA*-Kurven finden. Das gilt insbesondere für die Kurven, die man erhält, wenn man die wasserfr. Carbonate der Seltenerdmetalle bez. ihrer Zersetzung unter einem konstanten CO_2 -Druck von 500 mm und bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 36° pro Stde. untersucht.

Je nachdem, welches Seltenerdmetall untersucht wird, erhält man einen der drei verallgemeinerten Kurventypen:

Fall 1

In Abb. 3a ist die etwas idealisierte Kurve von La und Pr dargestellt. Bei der angewendeten Aufheizgeschwindigkeit von 36°/Stde. sind die Phasenumwandlungen, die zur Bildung von $Ln_2O_2CO_3II$ führen, bereits abgeschlossen, ehe eine Temperatur erreicht wird, bei der die thermische Dissoziation von $Ln_2O_2CO_3II$ beginnt.

Fall 2

In Abb. 3 b ist die etwas idealisierte Kurve von Nd, (Pm?), Sm, Eu und Gd dargestellt. Bei der angewendeten Aufheizgeschwindigkeit ist die Phasenumwandlung von $Ln_2O_2CO_3I$ oder $-IA$ zu $Ln_2O_2CO_3II$ noch nicht beendet, wenn die thermische Dissoziation von $Ln_2O_2CO_3I$ oder $-IA$ zum Oxid beginnt. Die Zusammensetzung im Zwischenbereich entspricht einer Mischung von $Ln_2O_2CO_3II$ und Ln_2O_3 (im verwendeten Temperaturbereich als Typ *C*) und nicht einer stark nicht-stöchiometrischen Phase. Die Lage dieses Plateaus (auf der Gewichtskordinate) sollte also stark von der angewendeten Aufheizgeschwindigkeit abhängen. (Vgl. ⁵, wo eine ausführliche Untersuchung der Zersetzung von Samariumoxalat beschrieben wird.)

Das Ende des Plateaus entspricht dem Beginn der thermischen Zersetzung von $Ln_2O_2CO_3II$ zu Ln_2O_3 (Typ *A* oder *C*) und CO_2 . Auf Grund der Form der *TGA*-Kurve im Falle des Eu könnte man die Bildung von $Eu_2O_2CO_3II$ erwarten, obwohl nach den bisher vorliegenden, beschränkten Untersuchungen nur die Existenz von $Eu_2O_2CO_3I$ gezeigt werden konnte. Tatsächlich lassen die *TGA*-Ergebnisse vermuten, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung von $Eu_2O_2CO_3I$ in $Eu_2O_2CO_3II$ beträchtlich kleiner ist als die der entsprechenden Umwandlung der Gadoliniumverbindungen.

Fall 3

Für Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu läßt sich keine eindeutige Erklärung geben. Aus den bisher vorliegenden Strukturuntersuchungen¹⁰ der $Ln_2O_2CO_3$ II-Phase kann angenommen werden, daß dieser Typ nicht

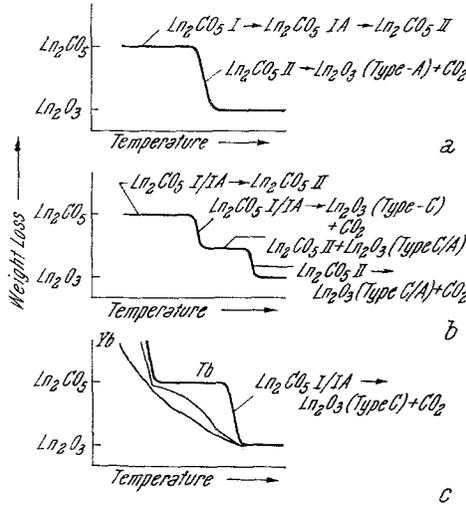


Abb. 3. Idealisierte TGA-Kurven der Lanthanid-dioxymonocarbonate

Tabelle 4. Auftreten der Dioxymonocarbonate der Lanthaniden-elemente

$Ln =$	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$Ln_2O_2CO_3$	+	+	+	?	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	?
Type I	+	+	+	?	+	+	+	+	?	?	?	?	?	?	?
Type IA	+	+	+	?											
Type II	+	+	+	?	+	?	+								

+ = Tatsächlich beobachtet.

? = Der Kristallstrukturtyp dürfte wahrscheinlich gefunden werden, wenn man die Verbindung des Elements im Temperaturbereich 400—900° und bei einem Kohlendioxidpartialdruck = 1 Atmosphäre sehr langsam aufheizt.

vorkommt, wenn der Atomradius des Seltenerdmetalls kleiner als der des Gd^{3+} ist. Daher entsprechen vielleicht alle Kurven der obenstehenden Elemente den Verbindungen des Typs $Ln_2O_2CO_3$ I oder -IA. $Tb_2O_2CO_3$ I/IA hat die größte thermische Stabilität, $Yb_2O_2CO_3$ I/IA beginnt sich unmittelbar nach seiner Bildung zu zersetzen (Abb. 3 c).

In Tab. 4 sind die vorliegenden Daten über die Existenz der $Ln_2O_2CO_3$ -Phase des Lanthans und der Lanthanide sowie die tatsächlich beobachteten und die vorausgesagten polymorphen Formen zusammengestellt. Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit des Zellvolumens von $Ln_2O_2CO_3II$ von den Atomradien ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$ und Eu). Innerhalb der Meß-

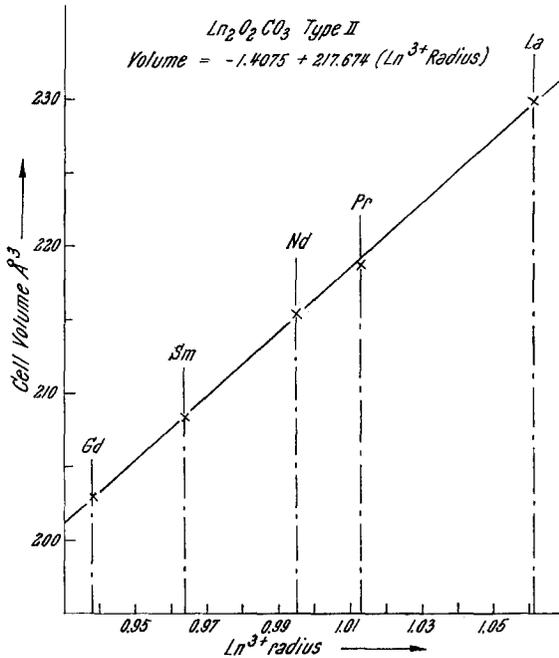
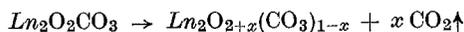


Abb. 4. Zellvolumen der Lanthanid-dioxymonocarbonate des Typs II in Abhängigkeit vom Ionenradius

genauigkeit ($\approx 0,5 \text{ \AA}^3$) liegt annähernd lineare Abhängigkeit vor. Das läßt schließen, das die $Ln_2O_2CO_3II$ -Phasen gut geordnet sind und keine größeren Abweichungen von der Stöchiometrie zeigen.

In den Phasen der Typen $Ln_2O_2CO_3I$, $-IA$ und $-II$ scheinen drei Möglichkeiten nicht-stöchiometrischen Verhaltens vorhanden zu sein:

1. Nichtstöchiometrisches Verhalten ohne Änderung der Wertigkeit des Ln^{3+} -Ions, aber Bildung einer einen Sauerstoffüberschuß enthaltenden kohlendioxid-armen Phase durch Verlust von CO_2 nach der Gleichung



2. und 3. Nicht-stöchiometrisches Verhalten mit Änderung der Wertigkeit des Ln^{3+} -Ions (wahrscheinlich bei Sm, Eu und Yb in CO/CO_2 und H_2O/CO -Gemische enthaltenden Atmosphären) könnte auftreten,

wenn sich im Untergitter der Oxid- oder Carbonationen Leerstellen bilden.

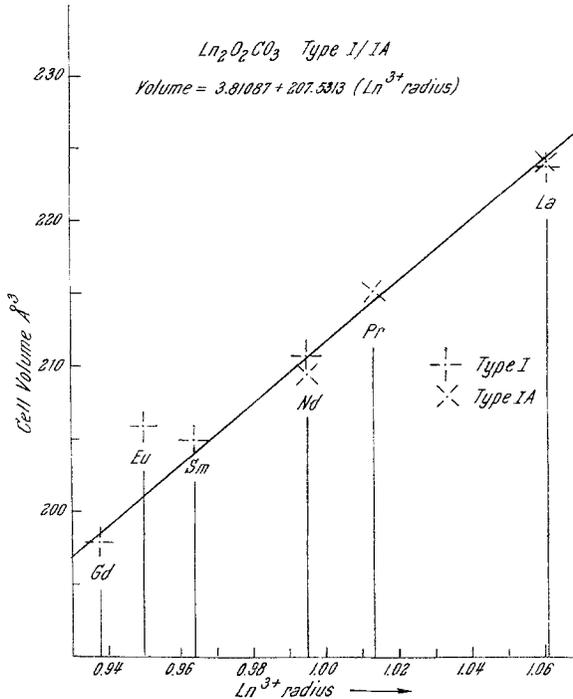
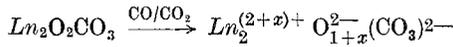


Abb. 5. Zellvolumen der Lanthanid-dioxymonocarbonate des Typs I/IA in Abhängigkeit vom Ionenradius

In der Darstellung des Zellvolumens gegen den Atomradius für die Typen I und IA (Abb. 5) wurde die Ausgleichsgerade durch alle Meßpunkte (außer dem von Eu) gelegt. Der Grund, warum Werte von beiden Typen verwendet wurden, liegt in der engen Verwandtschaft von I und IA. Der ganze Unterschied liegt vielleicht nur in der gehinderten Drehbarkeit der CO_3^- -Gruppen im Typ IA gegenüber ihrer freien Drehbarkeit im Typ I. Mit Ausnahme des Punktes von $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ liegen alle Punkte (Abb. 5) innerhalb $\pm 1 \text{ \AA}^3$ auf der Ausgleichsgeraden.

Die zur Zeit bekannten kristallographischen Daten sind ebenso wie die Zusammensetzungen der Phasen nicht sicher genug festgestellt. Es ist jedoch möglich, daß $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{I}$ eine der drei erwähnten Arten nicht-stöchiometrischen Verhaltens zeigt.

Literatur

- ¹ R. C. Ropp und E. E. Gritz, Rare Earth Research III, p. 719 (L. Eyring, ed.), New York: Gordon & Breach. 1965.
- ² a) E. L. Head und C. E. Holley, jr., Rare Earth Research II, p. 51 (K. S. Vorres, ed.), New York: Gordon & Breach. 1964; b) E. L. Head und C. E. Holley, jr., Rare Earth Research III, p. 707 (L. Eyring, ed.), New York: Gordon & Breach. 1965.
- ³ G. Pannetier, J. Nataf und A. Dereign, Bull. Soc. Chim. France **1965**, 318.
- ⁴ F. Petrů, F. Kutek und J. Šatava, Coll. Czechosl. Chem. Commun. **31**, 4459 (1966).
- ⁵ R. P. Turcotte, J. O. Sawyer und L. Eyring, Inorg. Chem. **8**, 238 (1969).
- ⁶ P. E. Caro, J. O. Sawyer und L. Eyring, The Infrared Spectra of Rare Earth Carbonates, Veröffentlichung vorgesehen.
- ⁷ H. Ollendorff und F. Weigel, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1968**, Thesis NO-17, 765.
- ⁸ A. Lagercrantz und L. G. Sillén, Ark. Kemi, Mineral. Geol. **25 A**, Nr. 1—21; ASTM-Card No. 4-0666.
- ⁹ R. Roy und H. A. McKinstry, Acta cryst. **6**, 366 (1953); ASTM-Card No. 6-0585.
- ¹⁰ J. O. Sawyer, P. Caro und L. Eyring, Veröffentlichung vorgesehen.