

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

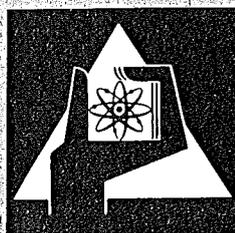
Juli 1973

KFK 1844

Institut für Radiochemie

Zur Polymorphie von Americiumsesequioxid und Beiträge zur
Stabilität der Lanthanidenoxid-Modifikationen

D. Maier



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

K F K 1844

Institut für Radiochemie

ZUR POLYMORPHIE VON AMERICIUMSESQUIOXID UND BEITRÄGE
ZUR STABILITÄT DER LANTHANIDENOXID-MODIFIKATIONEN +)

von

Dietrich Maier

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

+) von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Zusammenfassung

Ausgehend von Hinweisen, daß die Modifikationen von f-Elementoxiden der Oxidationsstufe +3 durch den Einbau anderer Oxide stark beeinflußt werden, wurde die Polymorphie von $\text{AmO}_{1,5}$ im Temperaturbereich von 900-1550°C untersucht. Es ergaben sich keine Hinweise auf die Existenz von B- $\text{AmO}_{1,5}$, jedoch konnte eine B- $\text{AmO}_{1,5}$ -Phase durch Einbau von $\text{SmO}_{1,5}$ erhalten werden.

Um quantitative Daten zur kristallchemischen Stabilität der polymorphen Seltenen Erdoxid-Modifikationen zu erhalten, wurden die Phasenbeziehungen in den zwei Reihen $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{SEO}_{1,5}$ (SE = Ce-Lu) und $\text{YO}_{1,5}$ - $\text{SE}'\text{O}_{1,5}$ (SE' = La-Lu) zwischen 1250 und 1550°C systematisch untersucht. Dabei wurden kontinuierlich verlaufende Beziehungen für die Breite der auftretenden Phasen ermittelt. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Grenzzusammensetzungen von gleichartigen, bisher unbekanntem quasi-binären Oxidphasen abschätzen.

Die orthorhombischen Perowskitverbindungen LaHoO_3 , PrLuO_3 und NdLuO_3 werden erstmals beschrieben.

On the polymorphy of americiumsesquioxide and contributions to the stability of the modifications of the rare earth oxides.

Abstract

Due to experimental results concerning the great influence upon the modifications of the trivalent f element-oxides by the incorporation of other oxides, the polymorphy of $\text{AmO}_{1.5}$ was investigated in the temperature range of 900 up to 1500°C . There was no indication for the existence of B- $\text{AmO}_{1.5}$. By incorporation of $\text{SmO}_{1.5}$ the phase B- $\text{AmO}_{1.5}$ was obtained, however.

In order to get quantitative dates for the crystal chemical stability of the polymorphous rare earth oxides modifications a systematic experimental examination was performed on the phase relationships in the systems $\text{LaO}_{1.5}$ - $\text{SEO}_{1.5}$ (SE = Ce-Lu) and $\text{YO}_{1.5}$ - $\text{SE}'\text{O}_{1.5}$ (SE' = La-Lu) between 1250 and 1550°C . For the width of the existing phases continuous developing relations were found. These results may be used for the estimation of the boundary compositions of similar, yet unknown quasi-binary oxide phases.

The compounds LaHoO_3 , PrLuO_3 and NdLuO_3 , crystallizing in the orthorhombic perovskite-structure, are reported for the first time.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	5
2.1. Zur Polymorphie von $\text{AmO}_{1,5}$	5
2.1.1. Einführung	5
2.1.2. Versuche zur Darstellung von $\text{B-AmO}_{1,5}$	5
2.1.3. Das System $\text{AmO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$	7
2.2. Phasenbeziehungen und -Gleichgewichte in den Systemen Lanthanoxid- $\text{MO}_{1,5}$ (M = Ce-Lu)	11
2.2.1. Die Systeme $\text{LaO}_{1,5}\text{-CeO}_{1,5}$ ($\text{PrO}_{1,5}, \text{NdO}_{1,5}$)	11
2.2.2. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$	11
2.2.2.1. Einführung	11
2.2.2.2. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammen- setzung	12
2.2.2.3. Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$	15
2.2.3. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-EuO}_{1,5}$	15
2.2.3.1. Einführung	15
2.2.3.2. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammen- setzung	17
2.2.3.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-EuO}_{1,5}$	18
2.2.4. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-GdO}_{1,5}$	18
2.2.4.1. Einführung	18

	Seite
2.2.4.2. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen, Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-GdO}_{1,5}$	20
2.2.5. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-TbO}_{1,5}$	21
2.2.5.1. Einführung	21
2.2.5.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit	22
2.2.5.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-TbO}_{1,5}$	25
2.2.6. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-DyO}_{1,5}$	26
2.2.6.1. Einführung	26
2.2.6.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit	29
2.2.6.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-DyO}_{1,5}$	29
2.2.7. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-HoO}_{1,5}$	30
2.2.7.1. Einführung	30
2.2.7.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit	31
2.2.7.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-HoO}_{1,5}$	34
2.2.8. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-ErO}_{1,5}$	35
2.2.8.1. Einführung	35
2.2.8.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit	35
2.2.8.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-ErO}_{1,5}$	37

	Seite
2.2.9. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-TmO}_{1,5}$	38
2.2.9.1. Einführung	38
2.2.9.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturab- hängigkeit	41
2.2.9.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-TmO}_{1,5}$	41
2.2.10. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$	42
2.2.10.1. Einführung	42
2.2.10.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturab- hängigkeit	46
2.2.10.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$	47
2.2.11. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-LuO}_{1,5}$	48
2.2.11.1. Einführung	48
2.2.11.2. Phasengrenzen und Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-LuO}_{1,5}$	49
2.3. Phasenbeziehungen und Gleichgewichte in den Systemen $\text{MO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ (M = La-Lu)	52
2.3.1. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$	52
2.3.1.1. Einführung	52
2.3.1.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturab- hängigkeit	52
2.3.1.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$	52
2.3.2. Das System $\text{CeO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$	58
2.3.2.1. Einführung	58
2.3.2.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturab- hängigkeit	58

	Seite
2.3.2.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{CeO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$	58
2.3.3. Das System $\text{PrO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$	59
2.3.3.1. Einführung	59
2.3.3.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit	62
2.3.3.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{PrO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$	62
2.3.4. Das System $\text{NdO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$	65
2.3.4.1. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit	65
2.3.4.2. Das Phasendiagramm des Systems $\text{NdO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$	65
2.3.5. Die Systeme $\text{SmO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ bis $\text{TbO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$	66
2.3.6. Die Systeme $\text{HoO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ bis $\text{LuO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$	77
2.4. Zur Existenz der Perowskite PrLuO_3 und NdLuO_3	80
2.5. Ergebnisse der Untersuchungen in den Systemen $\text{LaO}_{1,5}\text{-MO}_{1,5}$ und $\text{MO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ (M = La-Lu)	84
2.5.1. Verlauf der Phasenbreiten in Abhängigkeit vom Radienunterschied	84
2.5.1.1. Verlauf der Phasenbreiten in den Systemen $\text{LaO}_{1,5}\text{-SEO}_{1,5}$	84
2.5.1.2. Verlauf der Phasenbreiten in den Systemen $\text{SEO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$	84
2.5.2. Verlauf der Grenzradien mit der Zusammensetzung	89

	Seite
3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN	93
3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung	93
3.1.1. Herstellung der Mischoxid- präparate	93
3.1.2. Herstellung der Ausgangs- lösungen	94
3.2. Ausgangssubstanzen	94
3.3. Röntgenographische Untersuchungs- methoden	94
4. ZUSAMMENFASSUNG	96
5. LITERATUR	99

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Sesquioxide der Lanthanidenelemente La-Lu sind in fünf polymorphen Modifikationen bekannt, die mit A (hexagonal), B (monoklin), C (kubisch), H (hexagonal) und X (kubisch ?) bezeichnet werden (1,2,3,5,8). Der Existenzbereich dieser Kristallformen ist abhängig von der Temperatur und dem Ionenradius des Lanthanidenions. So sind von mehreren Autoren Phasendiagramme aufgestellt worden, die die Stabilitätsbereiche dieser Modifikationen beschreiben (3,4,5). Ein Vergleich dieser Diagramme zeigt, daß in den Einzelheiten noch keine Klarheit über die Phasenverhältnisse herrscht. Sicher ist jedoch, daß unterhalb 2000°C - und nur dieser Temperaturbereich interessiert in dieser Arbeit - nur die A-, B- und C-Modifikationen existent sind.

Die große Verwandtschaft der Actiniden mit den Lanthaniden zeigt sich auch in der Kristallchemie der Sesquioxide. Die Radien der Actiniden sind vergleichbar mit denen der Lanthaniden, somit können sie zur Klärung der Stabilitätsbereiche der polymorphen Modifikationen der Sesquioxide dieser Elemente in Abhängigkeit von Temperatur und Ionenradius beitragen. Werden sie mit herangezogen, so kann eine feinere Abstufung der Ionenradien erreicht werden, feiner, als sie zwischen den Lanthanidenelementen schon besteht.

Eine weitere Möglichkeit, feinere Abstufungen zu erreichen, ist das Erzeugen von "mittleren Kationenradien" durch Präparation von Mischoxiden. So sollte, da zwischen den Formen mindestens monotrope (6), wenn nicht gar enantiotrope Umwandlungen möglich sind (7,8), heterotype Mischkristallbildung bis zu einem bestimmten mittleren Ionenradius, einem Grenzzadius, möglich sein, der die verschiedenen Gittertypen für eine gegebene Temperatur trennt. Voraussetzung dafür würde allerdings sein, daß innerhalb des untersuchten Mischoxidsystems keine Verbindungsbildung auftritt.

Müller-Buschbaum (19) untersuchte die Entstehung des B-Typs

aus dem A-Typ der Seltenen Erdmetalloxide an Einkristallen im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$. Er zeigte auf, daß zwischen den beiden Formen kein plötzlicher Wechsel erfolgt, sondern daß der Übergang "kontinuierlich", durch Verschiebung der Gitterbausteine in Richtung der anderen Kristallform, erfolgt. Nun muß bei einer nur kleinen Änderung des "mittleren Kationenradius" mit der Zusammensetzung sich der Übergangsbereich von einer Kristallform zur anderen sehr ausdehnen; Phasengrenzen, die bei größeren Kationenradiusunterschieden schärfer erscheinen, werden in solchen Fällen unscharf, d.h. weniger genau bestimmbar.

Da Ionenradien abhängig sind vom Gittertyp, wird ein aus zwei Kationen erzeugter mittlerer Ionenradius an einer Phasengrenze nicht für beide Gittertypen äquivalent sein können, wie das bei polymorphen Umwandlungen reiner Verbindungen der Fall ist. Zwei reine Phasen in einem Mischoxidsystem sind deshalb immer von einem mehr oder weniger breiten Zweiphasengebiet, einer Mischungslücke, getrennt.

Die meisten der Seltenen Erdmetall-Sesquioxide existieren als thermodynamisch stabile Phasen in nur zwei der drei möglichen Modifikationen. Weigel und Scherer (9) haben gezeigt, daß $\text{PmO}_{1,5}$ in allen drei Modifikationen vorkommt: zwischen 600 und 950°C im C-Typ, ab 950°C im B-Typ und zwischen 950 und 1600°C nehmen die Autoren den Übergang vom B- zum A-Typ an. Chikalla et al. (10) bestimmten die Umwandlungstemperatur vom C- $\text{PmO}_{1,5}$ zum B- $\text{PmO}_{1,5}$ zu ungefähr 800°C , die von B- nach A- $\text{PmO}_{1,5}$ zu $1740 \pm 20^\circ\text{C}$. Sie geben allerdings eine Verunreinigung mit 2% $\text{SmO}_{1,5}$ an. Diese würde die Trennlinie nach höheren Temperaturen verschieben, so daß kein prinzipieller Unterschied zu den Angaben von Weigel und Scherer besteht. Bei 1600°C stellten sie A- $\text{PmO}_{1,5}$ her. Dem Pm^{3+} ähnliche Ionenradien haben Pu^{3+} , Am^{3+} , Cm^{3+} . Peterson und Cunningham (11) bestimmten die Radien aus den Gitterkonstanten der C-Actinidsesquioxide, wobei sie, wie Templeton und Dauben (12) den Radius des Sauerstoffions zu $1,38 \text{ \AA}$ festlegten. Somit können die beiden Datensätze für

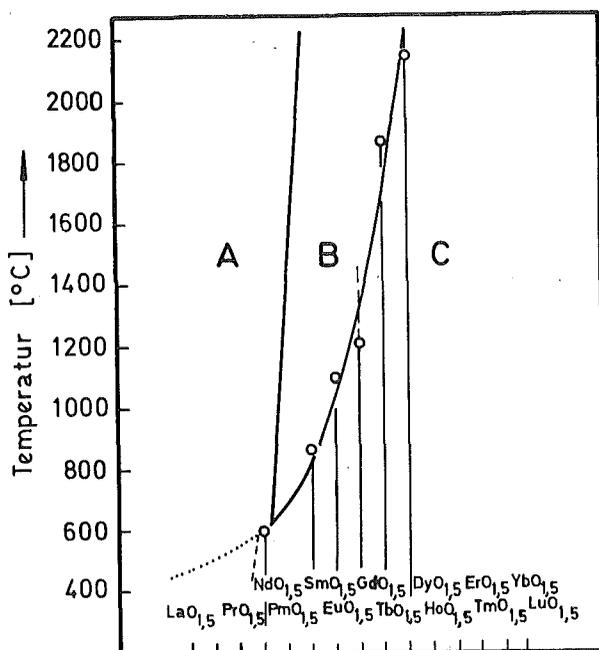
Untersuchungen der Phasenverhältnisse zusammen gebraucht werden. Damit ergibt sich die Reihenfolge der Ionenradien: $\text{Nd}^{3+} > \text{Pu}^{3+} > \text{Am}^{3+} > \text{Cm}^{3+} > \text{Pm}^{3+} > \text{Sm}^{3+}$. Nun sind auch vom $\text{CmO}_{1,5}$ (13,14,15) und $\text{SmO}_{1,5}$ (5,8) alle drei Formen bekannt, vom $\text{NdO}_{1,5}$ und $\text{PuO}_{1,5}$ jedoch nur zwei, die kubische und die hexagonale Form. Eine genauere Untersuchung der Thermostabilität der Sesquioxidmodifikationen für Ionenradien zwischen den Werten für Pu^{3+} und Pm^{3+} könnte den Verlauf der Trennlinie zwischen dem A- und dem B-Typ einerseits, dem B- und dem C-Typ andererseits genauer beschreiben helfen. Gerade in diesem Radienbereich fehlen verlässliche Angaben in der Literatur, was allerdings auch nicht überrascht, wenn man an den relativ aufwendigen Umgang mit radioaktiven Materialien bei röntgenographischen Untersuchungen sowie an die Oxidationsempfindlichkeit der Actinidensesquioxide denkt.

Vom $\text{GdO}_{1,5}$ ist nur die B- und die C-Form beschrieben. (Foex und Traverse fanden thermoanalytisch zwischen 2130 und 2150°C Hinweise auf A- $\text{GdO}_{1,5}$, röntgenographisch wurde es nicht gefunden (8)). Somit beginnt die Grenze zwischen B- und A-Typ beim $\text{GdO}_{1,5}$, verläuft dann über $\text{EuO}_{1,5}$ und $\text{SmO}_{1,5}$, immer steiler werdend über $\text{PmO}_{1,5}$, um zwischen $\text{CmO}_{1,5}$ und $\text{PuO}_{1,5}$ auf dem Schnittpunkt mit der Trennlinie zwischen der A- und der C-Form zu enden. Wegen des sehr steilen Verlaufs der B-Typ - A-Typ-Grenze machen sich kleine Fehler in der Bestimmung von Umwandlungstemperaturen sehr stark bemerkbar (Abb. 1).

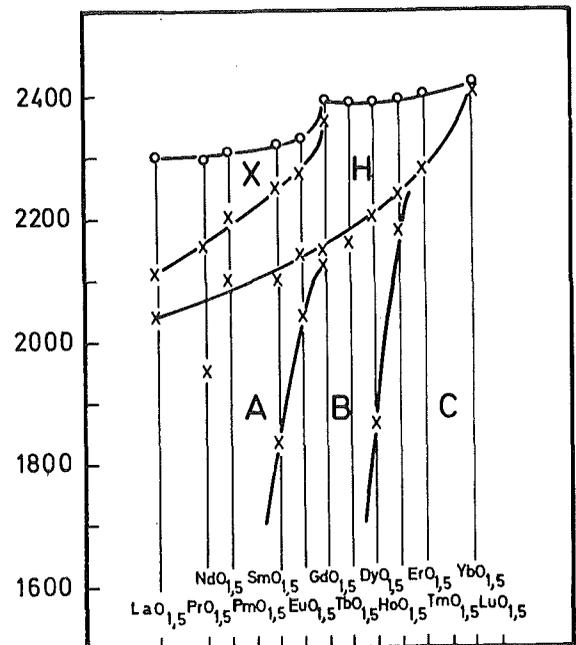
Ziel dieser Arbeit war, zur Klärung der Phasenverhältnisse im Stabilitätsdiagramm der Sesquioxide beizutragen, insbesondere durch Beobachtung des Auftretens der B-Phasen und ihrer Breiten bei heterotyper Mischkristallbildung.

Tabelle 1: Kationenradien der dreiwertigen Lanthaniden- und Actinidenionen nach Templeton und Dauben (12) und Peterson und Cunningham (11).

Ion	Radius [Å]	Ion	Radius [Å]
La ³⁺	1,061	Cf ³⁺	0,949
Ce ³⁺	1,034	Gd ³⁺	0,938
Pr ³⁺	1,013	Tb ³⁺	0,923
Nd ³⁺	0,995	Dy ³⁺	0,908
Pu ³⁺	0,987	Ho ³⁺	0,894
Am ³⁺	0,985	Y ³⁺	0,887
Cm ³⁺	0,979	Er ³⁺	0,881
Pm ³⁺	0,976	Tm ³⁺	0,869
Sm ³⁺	0,964	Yb ³⁺	0,858
Bk ³⁺	0,954	Lu ³⁺	0,848
Eu ³⁺	0,950		



a)



b)

Abbildung 1: Der Existenzbereich des A-, B- und C-Typs der Seltenen-Erdoxide a) nach Warshaw und Roy (4), b) mit den Hochtemperaturmodifikationen X und H nach Foex und Traverse (8).

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1. Zur Polymorphie von $\text{AmO}_{1,5}$

2.1.1. Einführung

Vom $\text{AmO}_{1,5}$ wurden zwei Modifikationen beschrieben, unterhalb von ungefähr 800°C die C-, oberhalb die A-Form (13). Chikalla und Eyring (16) fanden jedoch bei Americiumoxidproben mit einem O/Am-Verhältnis zwischen 1,54 und 1,51 (das System Am-O neigt zur Ausbildung von ausgeprägten, nichtstöchiometrischen Verbindungen (16,17)), die sie von $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ abschreckten, neben den Reflexen der A- und C-Form sehr schwache Linien, die sie weder dem A-Typ, noch dem C-Typ zuordnen konnten. Ein Vergleich mit dem Linienmuster von B- $\text{SmO}_{1,5}$ schien den Autoren einen Hinweis auf die Existenz von B- $\text{AmO}_{1,5}$ zu geben, die zwischen 460 und 1000°C stabil sein sollte. Die Beobachtung dreier im Mischkristall anwesender Phasen betrachteten sie als Anzeichen für einen Nicht-Gleichgewichtszustand, einer zurückgehaltenen metastabilen Phase entsprechend. Sind die Übergänge von C- nach B- oder von C- nach A-Sesquioxid träge, wie Roth und Schneider (3) das vermuten, so spräche, nach Auffassung der Autoren, das Vorliegen von drei Phasen für eine nicht ausreichend lange Reaktionszeit, und das Gleichgewicht wäre nicht eingestellt gewesen.

Die Klärung der Polymorphie des $\text{AmO}_{1,5}$ ist nun, wegen des Ionenradius des Am^{3+} , der zwischen dem des Pu^{3+} und dem des Cm^{3+} liegt, von Bedeutung für die Bestimmung des Verlaufs der Grenze zwischen dem A- und dem B-Typ im Stabilitätsdiagramm der Sesquioxide.

2.1.2. Versuche zur Darstellung von B- $\text{AmO}_{1,5}$

Wir versuchten nun, das von Chikalla und Eyring vermutete B- $\text{AmO}_{1,5}$ herzustellen. Dazu reduzierten wir AmO_2 sehr hoher

Reinheit im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 900-1550°C und schreckten die Proben im Wasserstoffstrom ab, indem wir unser Schiffchen in die kalte Zone des Reaktionsrohres zogen. Das Americiumoxid befand sich in Iridium-Tiegeln, die in einem Keramikschißchen (Degussit 23) aufgestellt waren. Nach dem Erkalten des Ofens wurden die Proben sofort in Glaskapillaren gefüllt, abgeschmolzen und anschließend geröntgt. Auf keiner der so erhaltenen Röntgenaufnahmen konnten wir Reflexe entdecken, die dem B-AmO_{1,5} zugeordnet werden konnten.

Tabelle 2: Versuche zur Darstellung von B-AmO_{1,5}

Reaktionstemperatur [°C] ($\pm 20^\circ\text{C}$)	Im Röntgendiagramm erkennbare Phasen	Reaktionszeit
900	A kein B	14 d
1000	A kein B	10 d
1250	A kein B	7 d
1400	A kein B	3 d
1550	A kein B	1,5 d

F = Fluorittyp

Diese Untersuchungen lassen sich so deuten: zwischen 900°C und 1550°C ist nur A-AmO_{1,5} stabil, während C-AmO_{1,5} bei tieferen Temperaturen als vermutlich thermodynamisch metastabile Phase darstellbar ist. Hierbei ist allerdings nicht auszuschließen, daß die Stabilität von C-AmO_{1,5} durch geringfügige Oxidation zu C-AmO_{1,5+x} erhöht wird. B-AmO_{1,5} existiert in reiner Form nicht, was durchaus in Übereinstimmung mit der Polymorphie der analogen Lanthanidenoxide ist, da der Ionenradius von Am³⁺ mit $r = 0,985 \text{ \AA}$ zwischen demjenigen von Nd³⁺ ($r = 0,995 \text{ \AA}$) und Pm³⁺ ($r = 0,976 \text{ \AA}$) liegt, und für NdO_{1,5} keine monokline Modifikation bekannt ist.

Wie lassen sich die Befunde von Chikalla und Eyring (16)

über eine möglicherweise auftretende B-Modifikation im Am-O-System wirklich erklären? Die wahrscheinlichste Annahme ist die: Das Am dieser Proben enthielt Verunreinigungen, die einen Übergang in die B-Modifikation stabilisieren. In Betracht kommt dabei ein Lanthanidenelement, das sich von Americium aufgrund ähnlicher Ionenradien durch die üblicherweise zur Reinigung angewandte Ionenaustauschchromatographie schlecht oder unvollkommen trennen läßt und welches selbst unter den in (16) aufgeführten Reaktionsbedingungen ein im B-Typ kristallisiertes Oxid bildet. In Frage kommt hierbei praktisch nur Sm^{3+} .

Ziel der nächsten Untersuchungen war es nun, festzustellen, ob der Einbau von Sm^{3+} in $\text{AmO}_{1,5}$ den monoklinen B-Typ der Lanthanidenoxyde stabilisieren kann und wenn ja, welche Mengen dazu notwendig sind.

2.1.3. Das System $\text{AmO}_{1,5}$ - $\text{SmO}_{1,5}$

Erste Untersuchungen bestätigen unsere Annahme, daß durch Einbau von Sm^{3+} in $\text{AmO}_{1,5}$ ein B-(Am,Sm) $\text{O}_{1,5}$ erhalten werden kann. Genauere Untersuchungen über die Breiten der in diesem System auftretenden Oxidphasen über die Methode der Änderung der Gitterkonstanten, die in zahlreichen ternären Oxidsystemen, z.B. den Lanthaniden-Actiniden-Fluoritphasen oder der nachfolgend erwähnten $\text{MO}_{1,5}$ - $\text{M}'\text{O}_{1,5}$ -Oxidphasen der Lanthaniden ($\text{M} \neq \text{M}'$) mit Erfolg benutzt wurden, brachten hier relativ unbefriedigende Ergebnisse (Tab. 3). Die Schwankungen in den Gitterkonstanten bzw. Molvolumina waren relativ groß, so daß sich genaue Phasengrenzen nicht angeben ließen. Dafür kann es zwei Erklärungen geben:

- a) Bedingt durch die Eigenstrahlung des Am-241 sind die Beugungsdiagramme normalerweise nicht so gut wie bei nichtradioaktiven Substanzen; die Güte der Diagramme nimmt stets mit fallender Symmetrie des Gitters ab.

- b) Eigenstrahlungseffekte schädigen das Gitter, Dieser Effekt ist bei kubischen Substanzen (z.B. AmO_2) innerhalb weniger Tage nach Präparation noch vernachlässigbar, doch nimmt die Eigenstrahlschädigung mit abnehmender Gittersymmetrie zu, wie die stärkeren Effekte am tetragonalen Li_4AmO_5 (18) zeigen. Für monoklin kristallisierende Substanzen dürfte dieser Effekt noch größer sein, doch ist wegen der unter a) genannten Effekte eine zeitliche Verfolgung dieses Effekts nicht sinnvoll möglich. (Allerdings fand Mosley (15) eine bemerkenswerte Stabilität des B- $\text{CmO}_{1,5}$ gegen Eigenstrahlung, und Wallmann (13) entdeckte, daß der Übergang vom C- zum A- $\text{CmO}_{1,5}$ durch diese stark gefördert wird).

Aus den genannten Gründen mußten die in Abbildung 4 eingezeichneten Phasengrenzen für das System $\text{AmO}_{1,5}$ - $\text{SmO}_{1,5}$ durch das erstmalige Auftreten des Linienmusters einer 2. Phase bzw. das Verschwinden derselben festgelegt werden. Aus Analogiebetrachtungen an Fluoritphasen in Lanthaniden-Actiniden-Sauerstoffsystemen läßt sich eine Genauigkeit von $\pm 2\%$ abschätzen im Vergleich zu $\pm 1\%$ beim Verfahren über die Änderung von Gitterkonstanten.

Die Untersuchungen am System $\text{AmO}_{1,5}$ - $\text{SmO}_{1,5}$ zeigten nun, daß oberhalb 27,5 Mol-% $\text{SmO}_{1,5}$ praktisch temperaturunabhängig eine reine B-(Sm,Am) $\text{O}_{1,5}$ -Phase vorliegt, während Beugungsreflexe dieser Phase im Zweiphasengebiet A-(Am,Sm) $\text{O}_{1,5}$ + B-(Sm,Am) $\text{O}_{1,5}$ erstmals bei 8 Mol-% $\text{SmO}_{1,5}$ (1250°C) bzw. 10 Mol-% $\text{SmO}_{1,5}$ (1550°C) gefunden wurden. Unterhalb dieser Werte liegt reines A-(Sm,Am) $\text{O}_{1,5}$ vor.

Die Kombination der Ergebnisse unserer Versuche mit den Befunden von Chikalla und Eyring könnte nun so lauten: das bei deren Untersuchungen verwendete Americium enthielt etwa 8 % Sm^{3+} als Verunreinigung, ein zwar etwas hoher, aber durchaus nicht ungewöhnlicher Wert für nicht nachgereinigtes Americium.

Tabelle 3: Im System $\text{AmO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{SmO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] ^{+) für Phase}	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] ^{+) für Phase}				im Röntgenogramm erkennbare Phasen	
			a	b	c	B		
0	1400	A	3,817		5,990		4,228	A
2	1550	A	3,816		5,968		4,222	A
2	1550	A	3,816		5,983		4,226	A
4	1550	A	3,814		5,980		4,223	A
6	1400	A	3,815		5,991		4,227	A
10	1250	A	3,817		5,970		4,223	A + B
10	1400	A	3,809		5,972		4,218	A
10	1550	A	3,814		5,971		4,221	A
10	1550	A	3,822		5,984		4,231	A
13	1250	A	3,823		5,955		4,224	A + B
13	1250	B	14,304	3,670	8,920	100,07	7,725	A + B
13	1400	A	3,811		5,953		4,215	A + B
13	1400	B	14,296	3,649	8,935	100,28	7,712	A + B
13	1550	A	3,808		5,976		4,218	A + B
16	1250	B	14,287	3,666	8,909	100,05	7,717	A + B
16	1400	B	14,293	3,671	8,919	100,08	7,724	A + B
16	1550	A	3,815		5,964		4,220	A + B
16	1550	B	14,276	3,667	8,939	100,30	7,722	A + B
18	1250	B	14,311	3,658	8,940	100,03	7,724	A + B
18	1400	B	14,265	3,672	8,944	100,14	7,726	A + B
18	1550	A	3,815		5,993		4,227	A + B
18	1550	B	14,288	3,670	8,916	100,03	7,722	A + B
20	1250	A	3,815		5,970		4,222	A + B
20	1250	B	14,293	3,666	8,899	100,10	7,715	A + B
20	1400	A	3,813		5,973		4,221	A + B
20	1400	B	14,307	3,654	8,908	100,09	7,711	A + B
20	1550	B	14,251	3,659	8,931	100,20	7,710	A + B
25	1250	B	14,291	3,665	8,917	100,08	7,718	A + B
25	1400	B	14,287	3,646	8,928	100,27	7,706	A + B
25	1550	B	14,266	3,660	8,930	100,26	7,713	A + B
30	1400	B	14,281	3,647	8,921	100,36	7,703	B
30	1550	B	14,292	3,642	8,906	100,09	7,699	B
35	1400	B	14,279	3,647	8,903	100,10	7,700	B
40	1400	B	14,267	3,639	8,893	100,09	7,689	B
45	1400	B	14,269	3,641	8,900	100,09	7,692	B
50	1400	B	14,308	3,648	8,913	100,08	7,708	B
55	1550	B	14,247	3,639	8,895	100,23	7,685	B
70	1550	B	14,246	3,629	8,858	100,09	7,668	B
80	1400	B	14,216	3,629	8,858	100,03	7,663	B
80	1550	B	14,202	3,626	8,857	100,08	7,658	B
100	1550	B	14,179	3,615	8,831	99,99	7,640	B

Zu Tabelle 3:

+) Fehlergrenzen:

für A-Typ: $a \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,007 \text{ \AA}$

für B-Typ: $a \pm \leq 0,02 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,007 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,013 \text{ \AA}$,
 $B \pm \leq 0,1^\circ$

V_E = Volumen der Elementarzelle

Als Fehler wird die innerhalb eines Systems aufgetretene maximale Standardabweichung der einzelnen Gitterkonstantenverfeinerungen angegeben.

Aus den Angaben der letzten Spalte der Tabelle 3 können wir die Grenzzusammensetzungen der A- und der B-Phase abschätzen:

Tabelle 4: Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit im System $\text{AmO}_{1,5}$ - $\text{SmO}_{1,5}$

Temperatur [°C]	Zusammensetzung [Mol-% $\text{SmO}_{1,5}$]	
	der A-Typ-Phase	der B-Typ-Phase
1250	0- 8	27,5-100
1400	0-10	27,5-100
1550	0-10	27,5-100

Aus einem Phasendiagramm, das man aus den Werten der Tabelle 4 für Temperaturen zwischen 1250 und 1550°C aufstellen kann, läßt sich der Verlauf der einzelnen Phasen besser überblicken (Abb. 2).

In diesem und allen folgenden Phasendiagrammen sind Phasenbreiten durch den Index (ss), solid solution, gekennzeichnet. Eine Zunahme der Breite der A-Phase mit der Temperatur war zu erwarten, denn steigende Temperatur bewirkt bei den Rein-oxiden ja ebenfalls eine Stabilisierung des A-Typs. Allerdings hätten wir für 1550°C gegenüber 1400°C mit einer Zunahme der Löslichkeit von $\text{SmO}_{1,5}$ in $\text{LaO}_{1,5}$ gerechnet. Umgekehrt hätten

wir eine Abnahme der Löslichkeit von $\text{LaO}_{1,5}$ in $\text{SmO}_{1,5}$ mit der Temperatur vermutet. Berücksichtigt man aber, daß die Phasengrenzen mit der Temperatur sehr steil verlaufen, was wir wiederum erwarten mußten, da die Trennlinie von A nach B im Stabilitätsdiagramm der Reinoxide auch sehr steil verläuft, entspricht das Ergebnis durchaus unserer Erwartung.

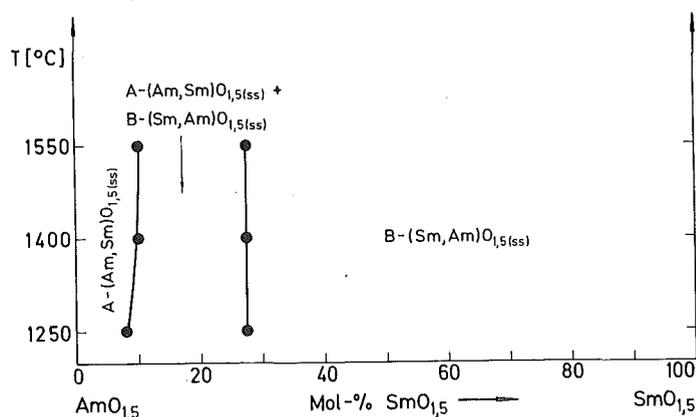


Abbildung 2: Phasendiagramm des Systems $\text{AmO}_{1,5}$ - $\text{SmO}_{1,5}$

2.2. Phasenbeziehungen und -Gleichgewichte in den Systemen Lanthanoxid- $\text{MO}_{1,5}$ (M = Ce-Lu)

2.2.1. Die Systeme $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{CeO}_{1,5}$ ($\text{PrO}_{1,5}$, $\text{NdO}_{1,5}$)

Da $\text{CeO}_{1,5}$, $\text{PrO}_{1,5}$ und $\text{NdO}_{1,5}$ im untersuchten Temperaturbereich wie $\text{LaO}_{1,5}$ im hexagonalen A-Typ kristallisieren, ist eine vollständige Mischbarkeit dieser Oxide im festen Zustand zu erwarten. Dies wurde durch Untersuchungen an mehreren Proben bewiesen, so daß eine detaillierte Studie nicht sinnvoll erschien.

2.2.2. Das System $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{SmO}_{1,5}$

2.2.2.1. Einführung

Die Phasenverhältnisse in diesem System wurden für 1650°C von Roth und Schneider (20) abgeschätzt und von Müller-Buschbaum (19)

für 2300°C an Einkristallen untersucht. Roth und Schneider geben ein Zweiphasengebiet zwischen 50 und 60 Mol-% $\text{SmO}_{1,5}$ an, Müller-Buschbaum fand es aber zwischen 72 und 76 Mol-% $\text{SmO}_{1,5}$. Er schloß daraus, daß in (20) das Gleichgewicht noch nicht eingestellt war, weil die Glühtemperatur zu niedrig oder die Reaktionszeit zu kurz war. Weiterhin vermutet er, daß die durch die Einwaage vorgegebene Zusammensetzung nicht der Zusammensetzung des Hauptbestandteils des Glühproduktes entsprach. Unsere Untersuchung bestätigt diese Vermutung: extrapolieren wir unsere Phasengrenzen graphisch auf eine Temperatur von 2300°C, so finden wir sehr genau die von Müller-Buschbaum angegebenen Grenzzusammensetzungen, während die von Roth und Schneider aufgeführten Werte für die angegebene Temperatur ganz entschieden zu weit nach der lanthanreichen Seite verschoben sind.

2.2.2.2. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzung

In Tabelle 5 sind die an ihren Linienmustern erkennbaren anwesenden Phasen, deren Gitterkonstanten, sowie die entsprechende Reaktionstemperatur angegeben.

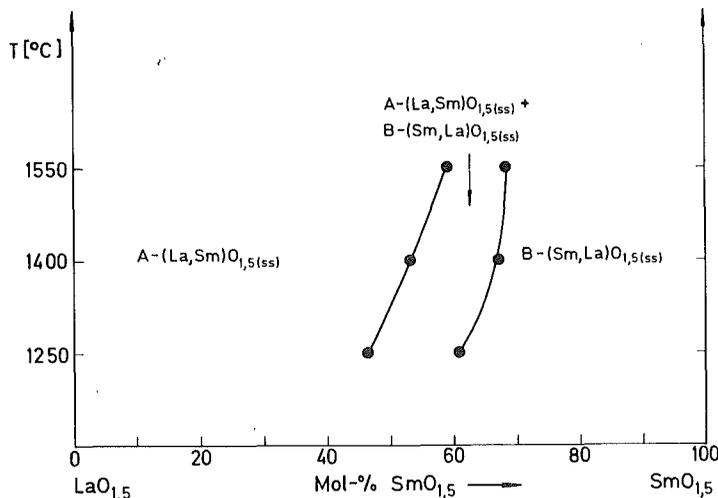


Abbildung 3: Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{SmO}_{1,5}$

Tabelle 5: Im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{SmO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [\AA] +) bzw. [Grad]	Gitterkonstanten [\AA] +)			bzw. [Grad]		im Röntgenogramm erkennbare Phasen
			für Phase	a	b	c	B	
5	1400	A	3,928		6,117		4,340	A
10	1400	A	3,919		6,108		4,331	A
15	1400	A	3,915		6,100		4,326	A
20	1400	A	3,904		6,125		4,324	A
25	1400	A	3,892		6,079		4,305	A
35	1400	A	3,883		6,062		4,294	A
40	1400	A	3,878		6,055		4,288	A
45	1550	A	3,868		6,042		4,278	A
50	1250	A	3,865		6,041		4,275	A + B
50	1400	A	3,850		6,025		4,261	A
50	1550	A	3,857		6,023		4,265	A
55	1250	A	3,860		6,043		4,273	A + B
55	1250	B	14,398	3,704	8,987	100,53	7,782	A + B
55	1400	A	3,851		6,014		4,259	A + B
55	1550	A	3,845		6,015		4,255	A
60	1250	B	14,390	3,694	8,993	100,42	7,776	B
60	1400	B	14,363	3,688	8,989	100,31	7,766	A + B
60	1550	A	3,841		6,018		4,252	A
65	1250	B	14,373	3,694	8,962	100,41	7,764	B
65	1400	A	3,851		6,016		4,259	A + B
65	1400	B	14,351	3,687	8,980	100,28	7,762	A + B
65	1550	A	3,838		5,998		4,245	A + B
65	1550	B	14,310	3,688	8,984	100,13	7,757	A + B
70	1400	B	14,310	3,671	8,949	100,29	7,734	B
70	1550	B	14,308	3,670	8,950	100,27	7,733	B
75	1400	B	14,290	3,672	8,960	100,29	7,734	B
90	1400	B	14,239	3,648	8,886	100,24	7,687	B
95	1400	B	14,180	3,634	8,892	100,17	7,669	B
100	1400	B	14,147	3,625	8,865	100,16	7,649	B

+) Fehlergrenzen:

für A-Typ: $a \pm \leq 0,003 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$

für B-Typ: $a \pm \leq 0,015 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,008 \text{ \AA}$,

$B \pm \leq 0,1^\circ$

Aus Abbildung 20 (aus drucktechnischen Gründen sind die Abbildungen des Verlaufs der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung auf einer Seite zusammengefaßt) sieht man, daß sich bei allen Versuchstemperaturen hexagonale feste Lösungen von $\text{SmO}_{1,5}$ in $\text{LaO}_{1,5}$ bilden. Die Gitterparameter dieser festen Lösungen nehmen dabei mit wachsendem $\text{SmO}_{1,5}$ -Gehalt von den Werten für das reine $\text{LaO}_{1,5}$ ab, bis sie für eine Gleichgewichtstemperatur konstant werden. Die Zusammensetzung, bei der das geschieht, ist die Grenzzusammensetzung der reinen A-Phase. Enthält ein Mischoxid mehr $\text{SmO}_{1,5}$ als der Grenzzusammensetzung entspricht, so liegen zwei Phasen nebeneinander vor, die dann, je nach $\text{SmO}_{1,5}$ -Überschuß, auch in den Röntgenaufnahmen an ihren Linienmustern identifiziert werden können. Die Kontraktion der Gitterparameter ist verständlich aus dem Einbau der kleineren Sm^{3+} -Ionen. Wir können das Phänomen auch beschreiben durch die Definition eines mittleren Ionenradius, dessen Änderung wir linear mit der Zusammensetzung annehmen:

$$\begin{aligned}\bar{r} &= x_{\text{La}^{3+}} \cdot r_{\text{La}^{3+}} + x_{\text{Sm}^{3+}} \cdot r_{\text{Sm}^{3+}} \\ &= (1-x_{\text{Sm}^{3+}}) \cdot r_{\text{La}^{3+}} + x_{\text{Sm}^{3+}} \cdot r_{\text{Sm}^{3+}}\end{aligned}$$

$x_{\text{Sm}^{3+}}$ = Molenbruch des $\text{SmO}_{1,5}$ im Mischoxid.

Wie schon Roth und Schneider (3) nachwiesen, sind die Gitterparameter dem Ionenradius proportional.

Werden Mischoxide mit über die Grenzzusammensetzung des A-Typs hinaus weiter steigenden $\text{SmO}_{1,5}$ -Gehalten hergestellt, so verschwindet die A-Phase bei einer wieder temperaturabhängigen Grenzzusammensetzung, und die bis dahin ebenfalls konstanten monoklinen Gitterparameter sinken nun ab, bis zu den Werten für reines $\text{SmO}_{1,5}$ (Abb. 21). Wir können diese reine B-Phase wiederum als feste Lösung, und zwar von $\text{LaO}_{1,5}$ in $\text{SmO}_{1,5}$, verstehen.

Die aus den Abbildungen 20 und 21 erhaltenen Grenzzusammensetzungen als Funktion der Temperatur sind in Tabelle 6 zu-

sammengefaßt. Sie erlauben uns das in Abbildung 3 wieder-
gegebene Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$ aufzu-
stellen.

Tabelle 6: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im
System $\text{LaO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$

Temperatur [°C]	Zusammensetzung [Mol-% $\text{SmO}_{1,5}$]	
	der A-Typ-Phase (± 1)	der B-Typ-Phase ($\pm 1-1,5$)
1250	0-46	60,5-100
1400	0-53	66 -100
1550	0-59	68 -100

2.2.2.3. Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$

Aus Abbildung 3 und Tabelle 6 ist zu ersehen, daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit von $\text{SmO}_{1,5}$ in $\text{LaO}_{1,5}$ zunimmt, während die Löslichkeit des $\text{LaO}_{1,5}$ in $\text{SmO}_{1,5}$ mit steigender Temperatur abnimmt. Dieses Verhalten war zu erwarten, denn aus dem Stabilitätsdiagramm der reinen Seltenen Erdmetalloxide können wir entnehmen, daß mit zunehmender Temperatur auch Ionen, deren Radius kleiner ist als der des Nd^{3+} , eine A-Modifikation ausbilden, während sie bei niedrigen Temperaturen nur im B-Typ stabil sind. Durch die Mischoxidbildung haben wir einen Grenzzadius für die Stabilität der A- bzw. B-Modifikationen bei 3 Temperaturen erzeugt.

2.2.3. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-EuO}_{1,5}$

2.2.3.1. Einführung

Roth und Schneider (20) schätzten die Phasenverhältnisse auf Grund des von ihnen aufgestellten Stabilitätsdiagrammes für

Tabelle 7: Im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-EuO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

$x_{\text{EuO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [\AA] bzw. [Grad] ^{+))}					im Röntgenogramm erkennbare Phasen	
		für Phase	a	b	c	B		$\sqrt[3]{V_E}$
5	1550	A	3,927		6,117		4,339	A
15	1550	A	3,902		6,101		4,317	A
25	1550	A	3,893		6,074		4,304	A
35	1550	A	3,869		6,033		4,277	A
40	1250	A	3,875		6,061		4,287	A + B
40	1250	B	14,428	3,711	9,040	100,40	7,808	A + B
40	1400	A	3,870		6,037		4,278	A
40	1550	A	3,864		6,043		4,275	A
45	1250	A	3,875		6,063		4,288	A + B
45	1250	B	14,408	3,705	9,020	100,61	7,793	A + B
45	1400	A	3,858		6,030		4,267	A + B
45	1400	B	14,388	3,704	8,990	100,46	7,783	A + B
45	1550	A	3,854		6,033		4,266	A
50	1250	B	14,393	3,699	9,011	100,42	7,785	B
50	1400	A	3,861		6,041		4,269	A + B
50	1400	B	14,383	3,694	8,991	100,59	7,773	A + B
50	1550	A	3,848		6,021		4,259	A
55	1250	B	14,358	3,682	8,975	100,50	7,756	B
55	1400	B	14,360	3,683	8,989	100,50	7,761	B
55	1550	A	3,841		6,030		4,255	A + B
60	1400	B	14,316	3,674	8,974	100,43	7,743	B
60	1550	B	14,349	3,677	8,969	100,38	7,750	B + A
65	1550	B	14,308	3,665	8,940	100,39	7,725	B
70	1550	B	14,285	3,650	8,927	100,36	7,708	B
80	1550	B	14,231	3,638	8,883	100,29	7,677	B
90	1550	B	14,167	3,618	8,864	100,46	7,645	B
100	1550	B	14,067	3,598	8,820	100,16	7,602	B

^{+))} Fehlergrenzen:

für A-Typ: $a \pm \leq 0,004 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$

für B-Typ: $a \pm \leq 0,015 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,004 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,010 \text{ \AA}$,
 $B \pm \leq 0,06^\circ$

SEO_{1,5}-Mischoxide für 1650°C ab und vermuteten Grenzen bei 39 Mol-% EuO_{1,5} für den A-Typ und bei 49 Mol-% EuO_{1,5} für den B-Typ. Auch hier sind die Grenzen zu weit auf die Seite des LaO_{1,5} verschoben. Hätten die Stabilitätsgrenzen für die Systeme LaO_{1,5}-SmO_{1,5} und LaO_{1,5}-DyO_{1,5} gestimmt, an denen sie ihr Verfahren zur Abschätzung der Grenzkonzentrationen erläuterten, so wären sie auf Werte von 54 bzw. 63 Mol-% EuO_{1,5} gekommen, Werte, die aus unserem Phasendiagramm für 1650°C extrapoliert werden können.

2.2.3.2. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenz- zusammensetzung

Wie aus Tabelle 7 und den Abbildungen 20 und 21 hervorgeht, gibt es in diesem System eine Löslichkeit von EuO_{1,5} in LaO_{1,5}, die wiederum erwartungsgemäß mit der Temperatur zunimmt. Da die Änderung des mittleren Ionenradius \bar{r} mit der Zusammensetzung größer ist als im System LaO_{1,5}-SmO_{1,5}, ist hier auch die Phasenbreite des A-Typs kleiner. Umgekehrt würde man daher eine Zunahme der Breite der B-Phase gegenüber dem LaO_{1,5}-SmO_{1,5}-System erwarten, was auch gefunden wurde. Auch in diesem System nimmt die Löslichkeit von LaO_{1,5} im EuO_{1,5} mit der Temperatur ab, wie aus Abbildung 21 deutlich zu ersehen ist.

Tabelle 8: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System LaO_{1,5}-EuO_{1,5}

Temperatur [°C]	Zusammensetzung [Mol-% EuO _{1,5}]	
	der A-Typ-Phase (± 1)	der B-Typ-Phase (± 2)
1250	0-32,5	47-100
1400	0-43	52-100
1550	0-49	61-100

2.2.3.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{EuO}_{1,5}$

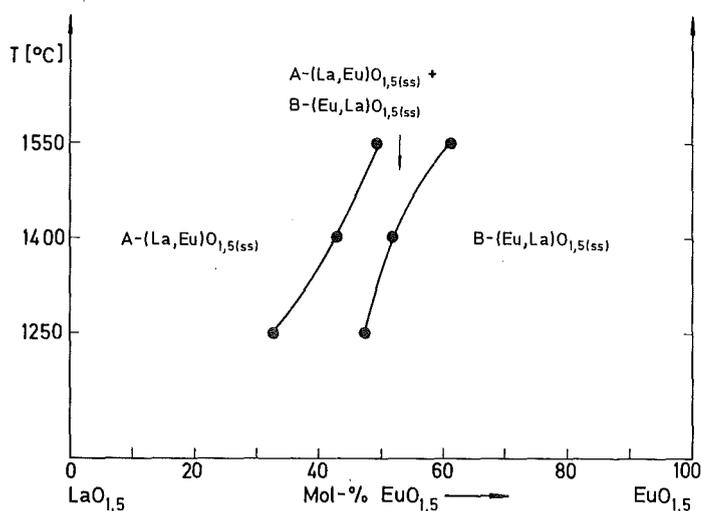


Abbildung 4: Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{EuO}_{1,5}$

2.2.4. Das System $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{GdO}_{1,5}$

2.2.4.1. Einführung

Über dieses System sind außer einer Abschätzung von Roth und Schneider (20) ebenfalls keine Daten bekannt. Diese Autoren stellten 4 Präparate der Zusammensetzungen 29,4, 36,5, 50 und 75 Mol-% $\text{GdO}_{1,5}$ her. Sie fanden bei 36,5 Mol-% $\text{GdO}_{1,5}$ im Röntgenogramm die A- und die B-Form nebeneinander, geben aber an, nur sehr wenig B-Typ im Präparat gefunden zu haben. In der Probe mit 29,4 Mol-% $\text{GdO}_{1,5}$ fanden sie nur die A-, in den beiden Präparaten mit 50 und 75 Mol-% $\text{GdO}_{1,5}$ nur die B-Form. Auch hier ist wieder die Phasengrenze zu weit zur lanthanreichen Seite hin verschoben. Für 1650°C wäre zu erwarten gewesen, wenn die richtigen Phasengrenzen für die Systeme $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{SmO}_{1,5}$ und $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{DyO}_{1,5}$ in ihrem Stabilitätsdiagramm eingetragen worden wären: unterhalb 49 Mol-% $\text{GdO}_{1,5}$ A-Typ bzw. oberhalb 56 Mol-% $\text{GdO}_{1,5}$ B-Typ, Grenzzusammensetzungen, die gut mit den für 1650°C aus unserem Phasendiagramm extrapolierten übereinstimmen. Roth und

Tabelle 9: Im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-GdO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{GdO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] ⁺⁾ für Phase	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] ⁺⁾				im Röntgenogramm erkennbare Phasen	
			a	b	c	$\sqrt[3]{V_E}$		
5	1550	A	3,937		6,120		4,339	A
10	1550	A	3,914		6,101		4,326	A
15	1550	A	3,907		6,096		4,312	A
20	1550	A	3,896		6,083		4,309	A
25	1550	A	3,884		6,069		4,296	A
31,5	1250	A	3,881		6,067		4,293	A + B
31,5	1400	A	3,872		6,053		4,284	A
31,5	1550	A	3,874		6,049		4,284	A
35	1250	A	3,877		6,067		4,291	A + B
35	1250	B	14,465	3,715	9,034	100,56	7,814	A + B
35	1400	A	3,869		6,046		4,279	A + B
35	1400	B	14,410	3,693	9,032	100,58	7,788	A + B
35	1550	A	3,869		6,038		4,277	A
40	1400	A	3,874		6,052		4,284	A + B
40	1400	B	14,420	3,702	9,019	100,58	7,793	A + B
40	1550	A	3,855		6,031		4,266	A
45	1250	B	14,437	3,697	9,013	100,66	7,790	B
45	1400	B	14,424	3,694	9,005	100,56	7,784	B
45	1550	B	14,381	3,681	9,000	100,52	7,767	A + B
50	1250	B	14,397	3,682	8,989	100,52	7,767	B
50	1400	B	14,403	3,680	8,978	100,52	7,763	B
50	1550	B	14,383	3,675	9,006	100,45	7,764	B + A
55	1250	B	14,373	3,672	8,969	100,73	7,748	B
55	1400	B	14,350	3,677	8,990	100,66	7,750	B
55	1550	B	14,384	3,674	8,966	100,51	7,752	B
60	1250	B	14,356	3,654	8,930	100,52	7,723	B
60	1550	B	14,347	3,658	8,957	100,54	7,732	B
65	1550	B	14,246	3,650	8,921	100,33	7,699	B
70	1550	B	14,298	3,641	8,900	100,36	7,696	B
80	1550	B	14,224	3,615	8,852	100,28	7,651	B
90	1550	B	14,157	3,581	8,833	100,41	7,608	B
100	1550	B	14,089	3,576	8,765	100,21	7,574	B

⁺⁾ Fehlergrenzen:

für A-Typ: $a \pm \leq 0,003 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$

für B-Typ: $a \pm \leq 0,015 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,010 \text{ \AA}$,
 $B \pm \leq 0,05^\circ$

Schneider extrapolieren, leider falsch, etwa 35 bzw. 44 Mol-% $GdO_{1,5}$ für diese.

2.2.4.2. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen, Phasendiagramm des Systems $LaO_{1,5}-GdO_{1,5}$

Wie aus Tabelle 9 und den Abbildungen 20 und 21 zu ersehen ist, nimmt auch hier wieder die Breite der A-Phase mit der Temperatur zu und die der B-Phase ab. Gegenüber den zuvor erwähnten Systemen $LaO_{1,5} - (SmO_{1,5}, EuO_{1,5})$ ist zu beobachten, daß die Breite der A-Phase weiter ab- und die der B-Phase weiter zugenommen hat.

Tabelle 10: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $LaO_{1,5}-GdO_{1,5}$

Temperatur [°C]	Zusammensetzung [Mol-% $GdO_{1,5}$]	
	der A-Typ-Phase (± 2)	der B-Typ-Phase (± 2)
1250	0-27	38-100
1400	0-32	45-100
1550	0-42	51-100

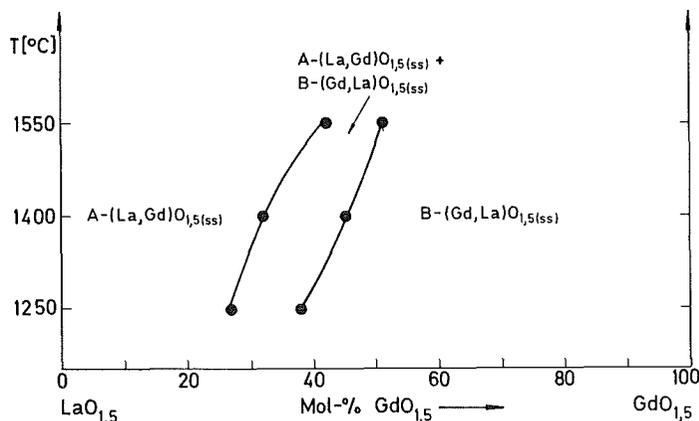


Abbildung 5: Phasendiagramm des Systems $LaO_{1,5}-GdO_{1,5}$

2.2.5. Das System $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{TbO}_{1,5}$

2.2.5.1. Einführung

Mit diesem System kommt eine weitere Phase in unser Diagramm, da $\text{TbO}_{1,5}$ bei Temperaturen oberhalb 1550°C im kubischen C-Typ kristallisiert. Mit der Umwandlungstemperatur für den Übergang C- $\text{TbO}_{1,5}$ nach B- $\text{TbO}_{1,5}$ beschäftigen sich mehrere Untersuchungen. Warshaw und Roy (4) fanden den Phasenwechsel bei 1875°C , Brauer und Pfeiffer (21) erhielten oberhalb 1600°C stets die B+C-Modifikationen nebeneinander. Das reine B- $\text{TbO}_{1,5}$ konnten sie nicht darstellen. Ihren niedrigeren Umwandlungspunkt erklären sie damit, daß sie erstmals im Wasserstoffstrom sowohl erhitzen als auch abkühlten, um die Wertigkeitsstufe +3 des Tb zu sichern. Foex und Traverse (8) fanden den Übergang mit röntgenographischen Methoden von B- nach C- $\text{TbO}_{1,5}$ bei 1400°C , den von C- nach B- $\text{TbO}_{1,5}$ bei 1550°C (5). Stecura und Campbell (24) führten dagegen an, daß der Übergang C- nach B- $\text{TbO}_{1,5}$ nicht bei einer Umwandlungstemperatur, sondern in einem Temperaturintervall erfolgt und daß der Modifikationswechsel mit einer erheblichen Volumenkontraktion (ungefähr 10 %) verbunden ist, was auch Foex und Traverse (8) bestätigten.

Wir fanden bei unseren Untersuchungen, die sich bis zu einer Temperatur von 1650°C erstreckten, keine Anzeichen für das Auftreten von B- $\text{TbO}_{1,5}$.

Untersuchungen über das System $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{TbO}_{1,5}$ sind bisher nicht bekannt geworden. Eine Abschätzung aus dem Diagramm von Roth und Schneider ließe für 1650°C die Phasengrenzen bei folgenden Grenzzusammensetzungen erwarten:

Für den A-Typ bei 24,
für den B-Typ bei 32 bzw. 89 und
für den C-Typ bei 95 Mol-% $\text{TbO}_{1,5}$.

Korrigiert man das Diagramm wieder mit unseren Werten aus den Systemen $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{SmO}_{1,5}$ und $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{DyO}_{1,5}$, erhält man als

voraussichtliche Grenzen (die Grenzzusammensetzungen dieser Systeme wurden aus unseren Phasendiagrammen für 1650°C extrapoliert) für den

A-Typ: 38
den B-Typ: 44 bzw. 94 und den
C-Typ: 97 Mol-% $TbO_{1,5}$.

Extrapoliert man unsere Ergebnisse für 1650°C, so erhält man für die Existenzbereiche der reinen Phasen:

A-Typ: 0-37
B-Typ: 43-95 und
C-Typ: 95-100 Mol-% $TbO_{1,5}$.

Man sieht wieder, daß, unter der Voraussetzung, daß zwei binäre Systeme mit einem gemeinsamen Kation genau bekannt sind, das Verfahren von Roth und Schneider durchaus brauchbare Abschätzungen von Grenzzusammensetzungen zuläßt.

2.2.5.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit

Wie die Tabelle 11, sowie die ihnen entnommenen Abbildungen 22-24 zeigen, gilt für den Verlauf der Phasengrenzen in Abhängigkeit von der Temperatur wieder: Zunahme der Löslichkeit von $TbO_{1,5}$ in $A-LaO_{1,5}$, Abnahme der Löslichkeit von $TbO_{1,5}$ in $B-(Tb,La)O_{1,5}$ -Mischkristallen, Abnahme der Löslichkeit von $LaO_{1,5}$ in $C-TbO_{1,5}$.

Hier zeigt sich noch ein anderes Phänomen. Roth und Schneider (20) beobachteten bei ihren Untersuchungen in den Systemen $LaO_{1,5}-MO_{1,5}$ (M = Sm-Er, Y), daß es zwei Arten von B-Phasen gibt, Phasen mit kleinem ("narrow split") oder großem ("wide split") Winkelabstand der Reflexe 40_1 und 40_2 . Weiterhin beobachteten sie, daß die B-Phasen mit kleinem Abstand dieser Reflexe in Systemen auftauchen, deren Kationdifferenzen beinahe Verbindungsbildung (orthorhombische Perowskite) zulassen, während in Systemen mit kleineren Kationdifferenzen die

Tabelle 11: Im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-TbO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{TbO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [\AA] bzw. [Grad] ⁺⁾						im Röntgenogramm erkennbare Phasen
		für Phase	a ⁺⁺⁾	b	c	B	$\sqrt[3]{V_E}$	
5	1550	A	3,921		6,106		4,332	A
10	1550	A	3,917		6,107		4,330	A
15	1550	A	3,908		6,094		4,319	A
20	1250	A	3,892		6,083		4,305	A
20	1550	A	3,896		6,080		4,308	A
23	1250	A	3,890		6,078		4,302	A + B
23	1400	A	3,890		6,067		4,300	A
23	1550	A	3,887		6,071		4,299	A
25	1400	A	3,883		6,063		4,294	A + B
25	1550	A	3,884		6,067		4,296	A
27	1250	A	3,884		6,078		4,298	A + B
27	1550	A	3,879		6,053		4,289	A
29	1250	A	3,889		6,074		4,301	A + B
29	1400	A	3,876		6,058		4,288	A + B
31	1250	A	3,888		6,076		4,301	A + B
31	1400	A	3,880		6,065		4,292	A + B
31	1550	A	3,871		6,052		4,283	A + B
33	1250	B	14,539	3,696	9,055	100,21	7,824	A + B
33	1400	A	3,878		6,063		4,290	A + B
33	1400	B	14,509	3,693	9,028	100,76	7,804	A + B
33	1550	A	3,869		6,045		4,279	A + B
35	1250	B	14,526	3,688	9,039	100,23	7,811	A + B
35	1400	A	3,877		6,060		4,289	A + B
35	1400	B	14,492	3,690	9,031	100,70	7,800	A + B
35	1550	A	3,866		6,049		4,278	A + B
35	1550	B	14,461	3,679	9,047	100,67	7,791	A + B
36	1250	B	14,503	3,691	9,047	100,21	7,811	A + B
36	1400	A	3,875		6,061		4,289	A + B
36	1550	A	3,868		6,049		4,279	A + B
36	1550	B	14,479	3,684	9,011	100,60	7,788	B + A
38	1250	B	14,514	3,681	9,029	100,23	7,801	B
38	1400	B	14,493	3,683	9,031	100,18	7,800	B + A
38	1550	B	14,505	3,678	9,026	100,19	7,796	B + A
40	1250	B	14,476	3,693	9,010	100,21	7,797	B
40	1400	B	14,508	3,679	9,038	100,19	7,801	B
40	1550	B	14,498	3,674	9,015	100,19	7,790	B + A
45	1400	B	14,462	3,668	9,013	100,24	7,778	B
45	1550	B	14,476	3,670	9,002	100,24	7,778	B
50	1550	B	14,438	3,656	8,986	100,22	7,757	B
60	1550	B	14,372	3,635	8,921	100,28	7,712	B

Tabelle 11: Fortsetzung

$x_{\text{TbO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +) für Phase	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +)					im Röntgenogramm erkennbare Phasen
			a ++)	b	c	B	$\sqrt[3]{V_E}$	
70	1250	B	14,273	3,604	8,868	100,24	7,657	B
70	1550	B	14,303	3,610	8,868	100,27	7,666	B
80	1250	B	14,210	3,591	8,802	100,29	7,617	B
80	1400	B	14,190	3,592	8,795	100,28	7,612	B
82	1250	B	14,165	3,585	8,826	100,46	7,611	B + C
84	1250	B	14,175	3,587	8,813	100,42	7,610	B + C
84	1400	B	14,163	3,579	8,784	100,22	7,595	B
86	1250	B	14,162	3,583	8,801	100,38	7,602	B + C
86	1250	C	5,395					B + C
88	1250	B	14,167	3,583	8,831	100,04	7,614	B + C
88	1250	C	5,395					B + C
88	1400	B	14,142	3,527	8,769	100,20	7,582	B
88	1550	B	14,133	3,574	8,765	100,23	7,581	B
90	1250	C	5,394					B + C
90	1400	B	14,104	3,571	8,763	100,18	7,573	B + C
90	1550	B	14,123	3,568	8,759	100,19	7,573	B
92	1250	C	5,388					C
92	1400	B	14,111	3,571	8,777	100,40	7,577	B + C
92	1550	B	14,101	3,565	8,739	100,23	7,561	B
94	1250	C	5,384					C
94	1400	C	5,384					C
94	1550	B	14,087	3,558	8,738	100,16	7,554	B + C
94	1550	C	5,382					C + B
96	1400	C	5,377					C
96	1550	C	5,377					C
98	1550	C	5,371					C
99	1550	C	5,368					C
100	1550	C	5,365					C

+))

Fehlergrenzen:

für A-Typ: $a \pm \leq 0,003 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$

für B-Typ: $a \pm \leq 0,025 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,010 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,015 \text{ \AA}$,

$B \pm \leq 0,10^\circ$

für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,001 \text{ \AA}$

++))

bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ

"wide-split"-Form vorkommt. Sie beschrieben die "narrow-split"-Form z.B. in den Systemen $\text{LaO}_{1,5}\text{-DyO}_{1,5}$ ($\text{HoO}_{1,5}, \text{ErO}_{1,5}$). Als Besonderheit hoben sie hervor, daß das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-DyO}_{1,5}$ beide Arten fester Lösungen enthalte, nämlich bei ≤ 70 Mol-% $\text{DyO}_{1,5}$ die "narrow-split"-Form, bei weiter steigendem Gehalt an $\text{DyO}_{1,5}$ würde der Peakstand kontinuierlich bis zu seinem Maximum im $\text{B}_{(\text{ss})}\text{-C}_{(\text{ss})}$ -Zweiphasengebiet steigen. Da wir bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet hatten, konnten wir diese Beobachtung im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-DyO}_{1,5}$ nicht bestätigen. Wir erhielten nur die "narrow-split"-B-Mischkristalle. Aber im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-TbO}_{1,5}$ zeigte sich diese Erscheinung: bei 70 Mol-% $\text{TbO}_{1,5}$ weitete sich der Abstand der Peaks für die Netzebenen $40\bar{1}$ und $40\bar{2}$ von vorher $0,18^\circ$ sprunghaft auf $0,25^\circ$, um dann kontinuierlich mit wachsendem $\text{TbO}_{1,5}$ -Gehalt auf $0,30^\circ$ anzusteigen. Innerhalb der einzelnen Systeme $\text{LaO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$ bis $\text{LaO}_{1,5}\text{-GdO}_{1,5}$ ändert sich dieser Reflexabstand von $0,25\text{-}0,35^\circ$ ("wide-split"), in den Systemen $\text{LaO}_{1,5}\text{-DyO}_{1,5}$ ($\text{HoO}_{1,5}$) von $0,12$ bis $0,25^\circ$ ("narrow-split"). Die Peaks liegen also in den beiden letzteren Systemen deutlich näher beieinander als in den ersteren. Eine Erklärung für das Auftreten dieser zwei B-Typ-Formen ist nicht bekannt.

2.2.5.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-TbO}_{1,5}$

Tabelle 12: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-TbO}_{1,5}$

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Zusammensetzung [Mol-% $\text{TbO}_{1,5}$]		
	der A-Typ-Phase (± 1)	der B-Typ-Phase (± 2)	der C-Typ-Phase ($\pm 0,5$)
1250	0-21,5	35,5-81	90 -100
1400	0-26,5	39 -88	93,5-100
1550	0-31,0	42 -93	94,5-100

Im Vergleich zu den zuvor diskutierten Systemen nimmt die Breite der A-Phase weiterhin ab, wie Tabelle 11 und Abbildung 6 zeigen. Die Breite der B-Typ-Phase nimmt für 1550°C nochmals zu, für die tieferen Temperaturen jedoch bereits ab, während bisher ihre Breite mit zunehmender Temperatur abnahm. Es tritt hier also eine Umkehr der Temperaturabhängigkeit der Phasenbreiten gegenüber den bisher diskutierten Systemen auf. Dieses Ergebnis war aus dem Stabilitätsdiagramm der Reinoxide zu erwarten, da die Trennlinie zwischen dem C- und den anderen Sesquioxiden relativ flach verläuft.

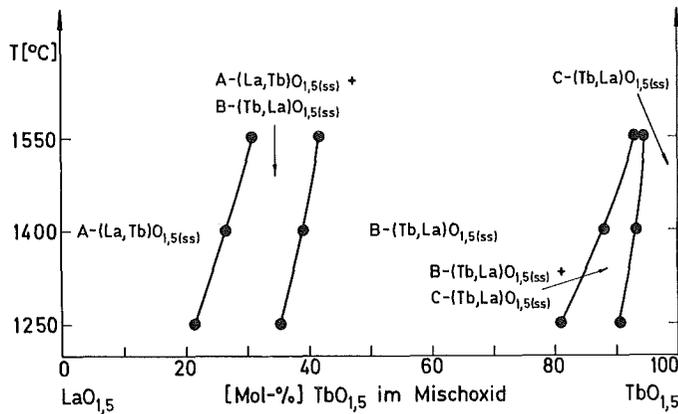


Abbildung 6: Phasendiagramm des Systems LaO_{1,5}-TbO_{1,5}

2.2.6. Das System LaO_{1,5}-DyO_{1,5}

2.2.6.1. Einführung

Auch über dieses System ist, außer der Untersuchung von Roth und Schneider (20) nichts bekannt. Diese Autoren finden folgende Zusammensetzungen für 1650°C:

für den A-Typ, den B-Typ und den C-Typ

0-22,5 29-84,5 90-100 Mol-% DyO_{1,5} .

Aus unserer Untersuchung können für diese Temperaturen folgende Werte extrapoliert werden:

Tabelle 13: Im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-DyO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{DyO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	für Phase	Gitterkonstanten [\AA] bzw. [Grad] ⁺⁾					im Röntgenogramm auftretende Phasen	
			a ⁺⁺⁾	b	c	β	$\frac{3}{\sqrt{V}}E$		
3	1550	A	3,931		6,123			4,343	A
5	1550	A	3,926		6,114			4,338	A
7	1550	A	3,920		6,110			4,333	A
10	1550	A	3,912		6,098			4,323	A
12	1400	A	3,911		6,099			4,323	A
12	1550	A	3,910		6,096			4,320	A
15	1550	A	3,902		6,086			4,313	A
20	1250	A	3,895		6,080			4,307	A + B
20	1400	A	3,885		6,071			4,296	A
20	1550	A	3,891		6,077			4,300	A
25	1250	A	3,888		6,094			4,305	A + B
25	1250	B	14,484	3,724	9,071	100,92		7,832	A + B
25	1400	A	3,878		6,064			4,291	A + B
25	1550	A	3,879		6,065			4,291	A
27	1250	B	14,500	3,722	9,071	100,92		7,830	A + B
27	1400	A	3,880		6,065			4,294	A + B
27	1400	B	14,487	3,716	9,062	100,92		7,824	A + B
30	1250	B	14,475	3,715	9,065	100,96		7,822	B
30	1400	B	14,496	3,714	9,059	100,86		7,824	A + B
30	1550	A	3,876		6,048			4,278	A + B
32	1550	A	3,862		6,059			4,278	A + B
32	1550	B	14,399	3,715	9,021	100,60		7,799	A + B
35	1400	B	14,444	3,696	9,033	100,87		7,795	B
45	1400	B	14,394	3,669	8,998	101,03		7,755	B
50	1250	B	14,366	3,658	8,980	100,86		7,739	B
52	1400	B	14,358	3,653	8,942	100,78		7,724	B
60	1400	B	14,281	3,626	8,897	100,81		7,678	B
65	1400	B	14,270	3,614	8,874	100,71		7,661	B
67	1550	B	14,230	3,606	8,857	100,77		7,643	B
70	1250	B	14,215	3,603	8,839	100,81		7,633	B + C
70	1400	B	14,204	3,598	8,827	100,68		7,625	B
70	1550	B	14,226	3,581	8,853	100,77		7,624	B
71	1400	B	14,206	3,596	8,813	100,76		7,619	B
80	1250	B	14,192	3,597	8,841	100,81		7,626	B + C
80	1250	C	5,369						B + C
80	1400	B	14,144	3,579	8,761	100,67		7,582	B + C
80	1550	B	14,139	3,577	8,788	100,62		7,588	B
82,5	1400	B	14,142	3,578	8,775	100,65		7,584	B + C
82,5	1550	B	14,103	3,563	8,761	100,59		7,564	B
85	1550	C	5,361						B + C

Tabelle 13: Fortsetzung

$x_{\text{DyO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +)					im Röntgenogramm erkennbare Phasen	
		für Phase	a ++)	b	c	B		$\sqrt[3]{V_E}$
88	1250	C	5,368					C
88	1400	C	5,365					C
88	1550	B	14,095	3,558	8,739	100,44	7,553	B + C
88	1550	C	5,358					B + C
90	1550	C	5,360					B + C
92	1250	C	5,354					C
92	1400	C	5,358					C
92	1550	C	5,358					C
94	1250	C	5,348					C
94	1550	C	5,350					C
96	1550	C	5,346					C
100	1550	C	5,328					C

+) Fehlergrenzen:

für A-Typ: $a \pm \leq 0,004 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,007 \text{ \AA}$

für B-Typ: $a \pm \leq 0,015 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,010 \text{ \AA}$,
 $B \pm \leq 0,1^\circ$

für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,001 \text{ \AA}$

++) bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ

für den A-Typ, den-B-Typ und den C-Typ

0-34 39,5-88 91,5-100 Mol-% DyO_{1,5} .

Mit dieser Extrapolation haben wir nach Roth und Schneider die Phasengrenzen abgeschätzt und mit seiner Voraussage und unseren Extrapolationen der Phasendiagramme verglichen. Wie schon bisher immer sind auch hier die Phasengrenzen zu weit zur lanthanoxidreichen Seite hin verschoben.

Müller-Buschbaum und Teske (23) vermuten, daß bei hohen Temperaturen noch die Verbindung LaDyO₃ als orthorhombischer Perowskit darstellbar ist.

2.2.6.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit

Wie aus der Tabelle 13 und den zugehörigen Abbildungen 20-22 hervorgeht, nimmt erwartungsgemäß die Breite der A- und der B-Phasen mit der Temperatur weiter zu und die der C-Phase ab.

Tabelle 14: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System LaO_{1,5}-DyO_{1,5}

Temperatur [°C]	Zusammensetzung [Mol-% DyO _{1,5}]		
	der A-Typ-Phase (± 1)	der B-Typ-Phase (± 2)	der C-Typ-Phase (± 0,5)
1250	0-18	28,5-70	88,5-100
1400	0-23	30 -78	89,5-100
1550	0-29	35,5-84,5	90,5-100

2.2.6.3. Das Phasendiagramm des Systems LaO_{1,5}-DyO_{1,5}

Die Grenzzusammensetzungen mit der Temperatur sind in Tabelle 14 zusammengefaßt und in Abbildung 7 dargestellt. Gegenüber

dem vorigen System nimmt die Breite der Phasen A + B weiterhin ab, die der C-Phase weiter zu, unserer Erwartung entsprechend.

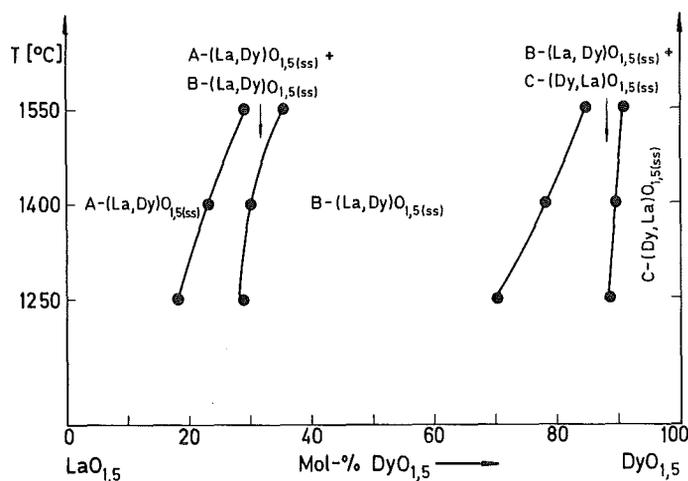


Abbildung 7: Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-DyO}_{1,5}$

2.2.7. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-HoO}_{1,5}$

2.2.7.1. Einführung

Über dieses System existieren nur eine Untersuchung sowie einige Vermutungen. Roth und Schneider (20) schätzen folgende Zusammensetzungen für 1650°C :

für den A-Typ, den B-Typ und den C-Typ

0-21 29-77 87-100 Mol-% $\text{HoO}_{1,5}$.

Diese Werte sind diesmal nicht nach der $\text{LaO}_{1,5}$ - sondern nach der $\text{HoO}_{1,5}$ -reichen Seite verschoben. Aus unserem Phasendiagramm würden wir für 1650°C extrapolieren:

für den A-Typ, den B-Typ und den C-Typ

0-16 30-63 86-100 Mol-% $\text{HoO}_{1,5}$.

Diese Werte sind auch durchaus konsistent mit den experimentellen Daten der Autoren, die sie in (20) in einer Tabelle angeben.

Dieselben Autoren stellten auch die Frage nach der Existenz eines Perowskits in diesem System. Sie erwarteten für diese Verbindungsbildung einen Kationenradiusunterschied von $0,22-0,25 \text{ \AA}$. Ist diese Bedingung erfüllt, so ist auch die Goldschmidtsche Gleichung für den Toleranzfaktor für Perowskit-Verbindungen erfüllt

$$t = (R_{\text{La}^{3+}} + R_{\text{O}^{2-}}) : \sqrt{2}(R_{\text{SE}^{3+}} + R_{\text{O}^{2-}}) \geq 0,77-0,79$$

vorausgesetzt, für $R_{\text{O}^{2-}}$ wurde $1,40 \text{ \AA}$, und für die restlichen Ionen die Radien von Ahrens (24) eingesetzt. In diesem Fall ergibt sich: $t = 0,78$ und $\Delta R_{\text{K}^{3+}} = 0,23$.

Die von Roth und Schneider angegebenen Kriterien ließen Verbindungsbildung zu. Müller-Buschbaum und Teske (23) vermuten, daß bei sehr hohen Temperaturen noch eine Perowskitphase existiert. Sie schlossen auf deren mögliche Existenz, da sie (bei höheren Temperaturen als wir, siehe Seite 43) im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$ einen Perowskit mit beachtlicher Phasenbreite gefunden hatten. Für deren Grenzzusammensetzungen berechneten sie Toleranzfaktoren und erreichten so einen Wert, wie er für dieses System angegeben wurde.

2.2.7.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit

Wie bisher, so nimmt auch hier die Breite der A-Phase, wenn auch weniger stark als bei den vorigen Systemen, mit der Temperatur zu.

Die B-Phase zeigt ein überraschendes Bild: die Grenzzusammensetzung ändert sich zwischen 1250 und 1330°C sehr stark, um sich dann in gewohnter Weise, d.h. in ungefähr derselben Masse wie auch die A-Phase, zwischen 1330 und 1550°C zur $\text{HoO}_{1,5}$ -reicheren Seite zu verschieben (s. Abb. 21).

Die Löslichkeit von $\text{LaO}_{1,5}$ in der C-Phase nimmt erwartungsgemäß mit der Temperatur ab (s. Abb. 22).

Tabelle 15: Im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-HoO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{HoO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] ^{+))}						im Röntgenogramm erkennbare Phasen +++)
		für Phase +++)	a ⁺⁺⁾	b	c	B	$\sqrt[3]{V_E}$	
3,5	1550	A	3,925		6,119		4,338	A
6	1550	A	3,922		6,108		4,333	A
10	1250	A	3,909		6,105		4,323	A
10	1550	A	3,912		6,103		4,324	A
15	1250	A	3,899		6,089		4,312	A + B
15	1400	A	3,891		6,084		4,305	A + B
15	1400	B	14,501	3,722	9,054	100,89	7,829	A + B
15	1550	A	3,886		6,086		4,301	A
20	1250	A	3,899		6,103		4,315	A + B
20	1400	A	3,891		6,083		4,305	A + B
20	1400	B	14,511	3,718	9,080	100,92	7,835	A + B
20	1550	A	3,887		6,079		4,300	A + B
25	1250	A	3,894		6,103		4,312	A + B
25	1250	B	14,502	3,725	9,064	100,95	7,834	A + B
25	1400	A	3,892		6,083		4,305	A + B
25	1400	B	14,513	3,715	9,078	100,90	7,833	A + B
25	1550	A	3,887		6,084		4,302	A + B
25	1550	B	14,539	3,722	9,027	100,95	7,827	A + B
28	1250	B	14,507	3,719	9,051	101,03	7,826	B
28	1550	A	3,885		6,082		4,300	A + B
28	1550	B	14,554	3,713	9,031	101,04	7,824	B
30	1250	B	14,499	3,715	9,038	100,99	7,818	B
30	1400	B	14,486	3,709	9,049	100,96	7,815	B
30	1550	B	14,451	3,701	9,124	101,48	7,820	B
35	1250	B	14,484	3,692	9,012	101,06	7,792	B
35	1550	B	14,474	3,683	9,031	100,95	7,790	B
40	1250	B	14,442	3,684	8,996	101,10	7,773	B + P
40	1400	B	14,436	3,673	8,908	100,96	7,761	B
40	1550	B	14,441	3,675	9,002	100,94	7,770	B
42	1250	B	14,437	3,689	8,981	100,95	7,772	B + P
42	1250	P	5,883	6,100	8,500		6,732	B + P
42	1330	B	14,434	3,677	8,974	101,21	7,760	B
44	1250	B	14,434	3,687	8,974	101,00	7,768	B + P
44	1250	P	5,902	6,099	8,496		6,738	B + P
46	1250	B	14,436	3,686	8,978	100,93	7,767	B + P
46	1250	P	5,887	6,103	8,505		6,735	B + P
48	1250	B	14,440	3,682	8,969	100,90	7,766	B + P
50	1250	P	5,884	6,096	8,508		6,733	P
52	1250	P	5,885	6,098	8,501		6,732	P + C

Tabelle 15: Fortsetzung

$x_{\text{HoO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +) für Phase +++)	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +)					im Röntgenogramm erkennbare Phasen +++)
			a ++)	b	c	B	$\sqrt[3]{V_E}$	
52	1330	B	14,355	3,644	8,924	100,99	7,709	B
54	1250	P	5,882	6,094	8,503		6,730	P + C
60	1250	P	5,887	6,087	8,509		6,727	P + C
60	1330	B	14,242	3,605	8,856	100,92	7,643	B + C
60	1550	B	14,220	3,586	8,825	100,82	7,617	B
70	1250	P	5,880	6,088	8,496		6,725	P + C
70	1250	C	5,358					P + C
70	1400	B	14,228	3,599	8,843	100,97	7,632	B + C
70	1400	C	5,351					B + C
70	1550	B	14,216	3,589	8,817	100,79	7,617	B + C
75	1250	C	5,358					P + C
75	1400	B	14,235	3,598	8,827	100,96	7,628	B + C
75	1400	C	5,353					B + C
75	1550	B	14,217	3,591	8,808	100,80	7,616	B + C
75	1550	C	5,350					B + C
80	1250	C	5,358					C
80	1400	B	14,230	3,601	8,828	100,95	7,630	B + C
80	1400	C	5,355					B + C
80	1550	B	14,226	3,588	8,808	100,76	7,615	B + C
80	1550	C	5,351					B + C
83	1250	C	5,358					C
83	1400	C	5,352					C
85	1250	C	5,349					C
85	1550	C	5,345					C
90	1250	C	5,340					C
90	1400	C	5,342					C
90	1550	C	5,340					C
94	1250	C	5,330					C
94	1400	C	5,331					C
97	1250	C	5,315					C
97	1400	C	5,314					C
100	1250	C	5,305					C

+))

Fehlergrenzen:

für A-Typ: $a \pm \leq 0,004 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,006 \text{ \AA}$

für B-Typ: $a \pm \leq 0,015 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,010 \text{ \AA}$,
 $B \pm \leq 0,05^\circ$

für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,002 \text{ \AA}$

für Perowskit:

$a \pm \leq 0,008 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,008 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,007 \text{ \AA}$

++))

bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ

+++)

P = Perowskit

Unterhalb 1300°C tritt in diesem System Verbindungsbildung auf. Im Gegensatz zu den Erwartungen von Müller-Buschbaum und Teske (23) existiert der Perowskit nicht bei höheren, sondern bei tieferen Temperaturen.

Die Tabelle 16 faßt die aus den Abbildungen 20-23 bestimmten Grenzzusammensetzungen für die zugehörigen Reaktionstemperaturen zusammen.

Tabelle 16: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-HoO}_{1,5}$

Temperatur °C	Zusammensetzung Mol-% $\text{HoO}_{1,5}$			
	der A-Phase (± 1)	der B-Phase ($\pm 1,5$)	Perowskit (± 1)	der C-Phase ($\pm 0,5$)
1250	0-12	26 -39	50	83 -100
1330	0-12,5	26,5-59	--	84 -100
1400	0-14	27 -59,5	--	84,5-100
1550	0-15	28 -60,5	--	85,5-100

2.2.7.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-HoO}_{1,5}$

Im Vergleich zu den vorigen Systemen hat die Breite der A-Phase weiter und ungewöhnlich stark abgenommen. Weiterhin wurde auch die B-Phase schmaler und die C-Phase breiter. Oberhalb von 1300°C entspricht das Ergebnis, abgesehen von der starken Abnahme der A-Phase, durchaus unserer Erwartung. Unterhalb von 1300°C entstand, aus dem Stabilitätsdiagramm der Sesquioxide nicht voraussehbar, die Verbindung LaHoO_3 , ein orthorhombischer Perowskit ohne feststellbare Phasenbreite mit den Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 5,884 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ b &= 6,095 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ c &= 8,503 \pm 0,007 \text{ \AA}, \end{aligned}$$

eine schwach gelbliche Substanz, die sich farblich nicht von den bei höheren Temperaturen dargestellten Mischoxiden unterscheidet.

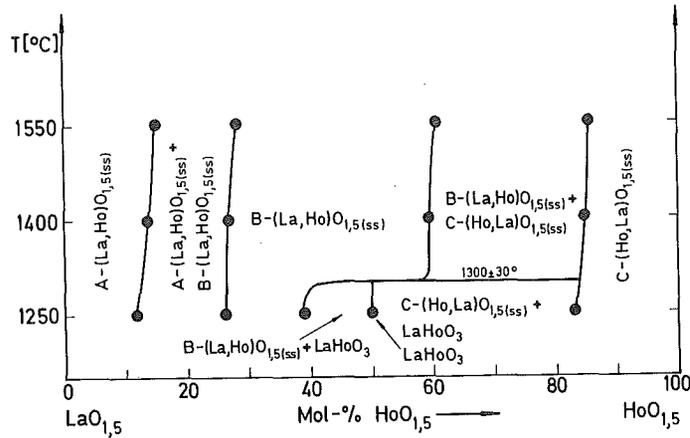


Abbildung 8: Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{HoO}_{1,5}$

2.2.8. Das System $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{ErO}_{1,5}$

2.2.8.1. Einführung

Auch über dieses System ist, außer den Untersuchungen von Roth und Schneider (20) bei 1650°C und 1900°C nichts bekannt. Nach den Ergebnissen dieser Autoren zusammen mit ihren Abschätzungen nach ihrem Stabilitäts-Zusammensetzungs-Diagramm ergibt sich (temperaturunabhängig) die Phasenfolge mit den Grenzen

A-Typ	B-Typ	Perowskit	B-Typ	C-Typ	
0-20	28-36	50	61-71	79-100	Mol-% $\text{ErO}_{1,5}$.

2.2.8.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit

Tabelle 17 und die Abbildungen 20, 22 und 23 zeigen den Verlauf der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung und der Temperatur. Wieder erhalten wir erwartungsgemäß eine Verbreiterung der A-Phase mit der Temperatur (Röntgenographische Daten s. S. 81).

Tabelle 17: Im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-ErO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{ErO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +) für Phase +++)	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +)				$\sqrt[3]{V_E}$	im Röntgenogramm erkennbare Phasen +++)
			a ++)	b	c	β		
3	1550	A	3,927		6,127		4,312	A
7	1550	A	3,922		6,114		4,335	A
10	1550	A	3,910		6,103		4,323	A
12	1550	A	3,904		6,092		4,316	A
15	1250	A	3,905		6,102		4,319	A + P
15	1400	A	3,899		6,093		4,313	A
15	1550	A	3,895		6,090		4,309	A
20	1250	A	3,904		6,101		4,319	A + P
20	1400	A	3,891		6,091		4,307	A + P
20	1550	A	3,883		6,076		4,297	A + P
25	1400	A	3,895		6,090		4,309	A + P
25	1550	A	3,882		6,078		4,297	A + P
40	1250	P	5,861	6,084	8,459		6,707	P + A
45	1250	P	5,875	6,082	8,468		6,713	P + A
45	1400	P	5,866	6,084	8,467		6,711	P + A
45	1550	P	5,876	6,083	8,469		6,714	P + A
48	1250	P	5,869	6,077	8,466		6,709	P
48	1400	P	5,862	6,095	8,459		6,711	P
48	1550	P	5,872	6,086	8,468		6,714	P
50	1250	P	5,868	6,077	8,467		6,709	P
52	1250	P	5,864	6,072	8,460		6,704	P
52	1550	P	5,857	6,071	8,449		6,698	P
55	1250	P	5,865	6,074	8,465		6,706	P + C
55	1400	P	5,859	6,069	8,457		6,699	P + C
55	1550	P	5,857	6,075	8,450		6,699	P + C
58	1250	P	5,863	6,068	8,473		6,705	P + C
58	1550	P	5,851	6,065	8,464		6,697	P + C
80	1250	C	5,308					C + P
85	1250	C	5,308					C + P
85	1450	C	5,310					C + P
85	1550	C	5,311					C + P
88	1250	C	5,307					C + P
88	1450	C	5,309					C + P
90	1550	C	5,311					C + P
92	1250	C	5,304					C
92	1450	C	5,307					C
94	1250	C	5,299					C
94	1450	C	5,299					C
96	1450	C	5,291					C
98	1450	C	5,282					C
100	1450	C	5,275					C

Zu Tabelle 17:

- +) Fehlergrenzen:
 für A-Typ: $a \pm \leq 0,003 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,004 \text{ \AA}$
 für Perowskit: $a \pm \leq 0,004 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,004 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,006 \text{ \AA}$
 für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,001 \text{ \AA}$
- ++) bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ
- +++) P = Perowskit

Aus den Werten der Tabelle 17 und der Abbildung 23 ergibt sich, daß der Perowskit LaErO_3 eine geringe Phasenbreite hat, die mit steigender Temperatur zunimmt. Dieses Ergebnis ist deshalb so interessant, weil bisher Phasenbreiten nur vom LaYbO_3 beschrieben worden sind (s.u.). Die zugehörigen Reaktionstemperaturen der Autoren waren jedoch erheblich höher als die von uns erreichten. Im Gegensatz zu unserer bisherigen Vermutung nimmt die Breite der C-Phase, wenn auch nur wenig, mit der Temperatur zu, wie aus der Tabelle und Abbildung 22 hervorgeht.

2.2.8.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-ErO}_{1,5}$

Die Tabelle 18 enthält die Reaktionstemperaturen und Grenzzusammensetzungen der im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-ErO}_{1,5}$ auftretenden Phasen.

Tabelle 18: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-ErO}_{1,5}$

Temperatur °C	Zusammensetzung Mol-% $\text{ErO}_{1,5}$		
	der A-Typ- Phase ($\pm 0,5$)	der Perowskit- Phase ($\pm 0,5$)	der C-Typ- Phase ($\pm 0,5$)
1250	0-11,5	50 -50,5	92 -100
1400	0-15	49,5-51,5	-----
1450	-----	-----	91,5-100
1550	0-18,5	49 -52	91 -100

Im Vergleich zum vorigen System nimmt die Breite der C-Phase ab und überraschenderweise die der A-Phase zu.

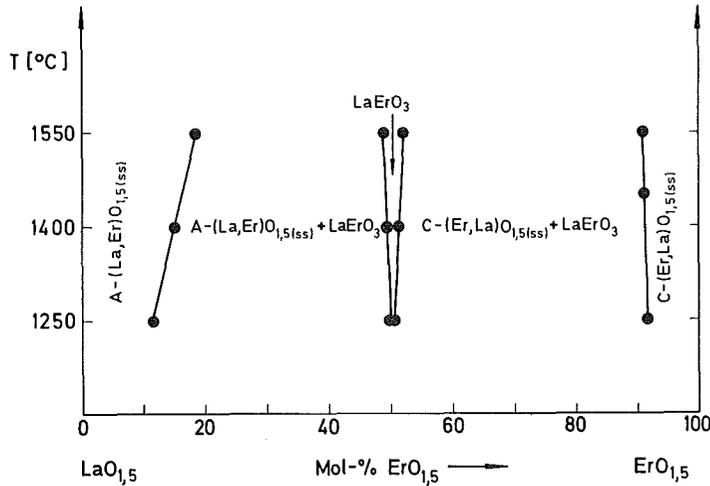


Abbildung 9: Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{ErO}_{1,5}$

2.2.9. Das System $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{TmO}_{1,5}$

2.2.9.1. Einführung

Bekannt ist die Existenz der Verbindung LaTmO_3 , über die bereits 1960 Schneider und Roth (25) berichteten. Dieselben Autoren (20) vermuten für 1650°C folgende Zusammensetzungen der Phasen:

für den A-Typ Perowskit und den C-Typ

0-1,5 50 89-100 Mol-% $\text{TbO}_{1,5}$.

Extrapolieren wir die von uns bestimmten Phasengrenzen auf 1650°C , so erhalten wir:

für den A-Typ Perowskit und den C-Typ

15,5 50 90 Mol-% $\text{TbO}_{1,5}$.

Die große Diskrepanz der Angaben für die Grenzzusammensetzung des A-Typs erklärt sich daraus, daß die Autoren in ihren

Tabelle 19: Im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-TmO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{TmO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	für Phase +++)	Gitterkonstanten [\AA] +)				im Röntgenogramm erkennbare Phasen +++)
			a ++)	b	c	$\sqrt[3]{V_E}$	
1	1250	A	3,931		6,129	4,348	A
2	1550	A	3,931		6,121	4,343	A
3	1250	A	3,926		6,122	4,339	A
10	1550	A	3,911		6,114	4,327	A
15	1250	A	3,921		6,131	4,338	A + P
15	1400	A	3,916		6,111	4,330	A + P
15	1550	A	3,905		6,116	4,323	A + P
20	1250	A	3,919		6,120	4,334	A + P
20	1400	A	3,915		6,123	4,332	A + P
20	1550	A	3,913		6,108	4,323	A + P
30	1400	A	3,916		6,111	4,329	A + P
30	1550	A	3,905		6,119	4,323	A + P
40	1250	P	5,857	6,056	8,429	6,687	A + P
40	1400	P	5,856	6,051	8,426	6,681	A + P
40	1550	P	5,869	6,069	8,384	6,683	A + P
45	1250	P	5,860	6,061	8,436	6,692	A + P
45	1400	P	5,842	6,062	8,428	6,683	A + P
45	1550	P	5,846	6,053	8,423	6,680	A + P
50	1400	P	5,857	6,063	8,428	6,689	P
50	1550	P	5,857	6,063	8,432	6,690	P
52	1250	P	5,851	6,050	8,428	6,682	P + C
52	1400	P	5,855	6,050	8,423	6,682	P + C
52	1550	P	5,843	6,058	8,417	6,679	P + C
55	1250	P	5,858	6,044	8,446	6,687	P + C
55	1400	P	5,846	6,051	8,430	6,681	P + C
55	1550	P	5,844	6,045	8,434	6,679	P + C
58	1250	P	5,851	6,051	8,433	6,684	P + C
58	1400	P	5,848	6,047	8,430	6,680	P + C
58	1550	P	5,841	6,042	8,432	6,676	P + C
60	1250	P	5,852	6,049	8,436	6,681	P + C
70	1400	C	5,264				P + C
80	1400	C	5,264				P + C
80	1550	C	5,269				P + C
90	1250	C	5,260				P + C
90	1400	C	5,267				P + C
90	1550	C	5,271				P + C
92	1250	C	5,261				P + C
92	1400	C	5,265				P + C
92	1550	C	5,269				C

Tabelle 19: Fortsetzung

$x_{\text{TmO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] +)				im Röntgenogramm erkennbare Phasen +++)
		für Phase +++)	a ++)	b	c $\sqrt[3]{V_E}$	
95	1250	C	5,259			C
95	1400	C	5,260			C
95	1550	C	5,261			C
96	1250	C	5,256			C
96	1550	C	5,258			C
97	1250	C	5,253			C
97	1400	C	5,255			C
97	1550	C	5,256			C
98	1250	C	5,249			C
98	1550	C	5,252			C
100	1250	C	5,245			C

+)
Fehlergrenzen:
für A-Typ: $a \pm \leq 0,004 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,008 \text{ \AA}$
für Perowskit: $a \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,006 \text{ \AA}$
für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,002 \text{ \AA}$

++) bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ

+++)
P = Perowskit

sämtlichen Systemen nie eine Phasengrenze A gegen A+P-Zwei-phasengebiet bestimmt haben.

2.2.9.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit

Wieder finden wir, wie aus der Tabelle 19 und sowie den zugehörigen Abbildungen 20 und 22 hervorgeht, ein mit der Temperatur zunehmendes Lösungsvermögen sowohl der A-, als auch der C-Phase für das jeweilige Partneroxid. Für den Perowskit konnten wir keine Phasenbreiten feststellen.

2.2.9.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-TmO}_{1,5}$

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen in diesem System sind in Tabelle 20 sowie Abbildung 10 aufgeführt.

Tabelle 20: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen

Temperatur [°C]	Zusammensetzung [Mol-% $\text{TmO}_{1,5}$]		
	der A-Typ- Phase (± 1)	der Perowskit- Phase (± 1)	der C-Typ- Phase ($\pm 0,3$)
1250	0-5,5	50	95 -100
1400	0-8	50	93,5-100
1550	0-12	50	91,5-100

Gegenüber dem vorausgegangenem System $\text{LaO}_{1,5}\text{-ErO}_{1,5}$ nimmt die Breite der A- und der C-Phase wiederum ab. Wenn, analog zu den Systemen ohne Verbindungsbildung, das Konzept der "mittleren Grenzdien" tragfähig ist, muß die Löslichkeit der Oxide ineinander in dieser Reihe weiterhin abnehmen.

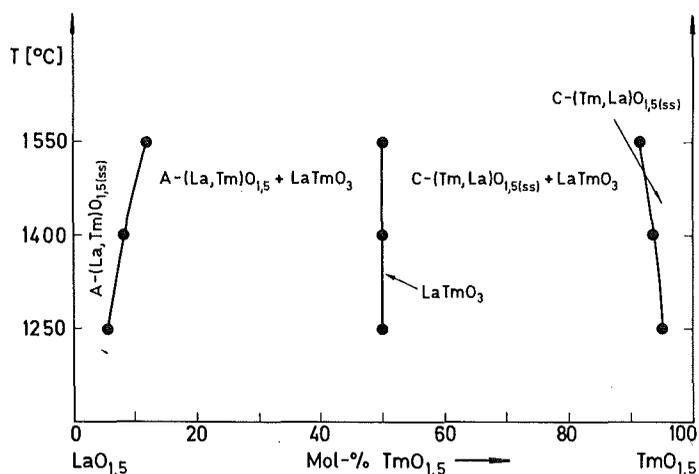


Abbildung 10: Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-TmO}_{1,5}$

2.2.10. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$

2.2.10.1. Einführung

Mit Untersuchungen in diesem System beschäftigen sich mehrere Autoren. Wolf und Schwab (26) untersuchten die Mischkristallbildung vor allem auf der Ytterbium-reichen Seite. Sie fanden eine stark temperaturabhängige Breite der C-Phase: bei 1000°C lösten sich 8-9 Mol-%, bei 1350°C und 1500°C etwa 4 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ in $\text{YbO}_{1,5}$.

Weiterhin fanden diese Autoren für die Änderung der Gitterkonstante mit der Temperatur bei 1500°C einen flacheren Anstieg als für die anderen beiden Temperaturen, was nach deren Meinung "nicht ohne weiteres erklärbar ist". Für Zusammensetzungen mit 8 oder mehr Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ bei 1350°C fanden Wolf und Schwab neben dem C-Typ noch Linien des A-Typs und des Perowskites. Bei äquimolaren Zusammensetzungen fanden sie weder bei 1000°C noch bei den anderen Temperaturen reine Perowskite, sondern immer alle 3 Phasen nebeneinander. Allerdings benutzten sie Reaktionszeiten, die nach unseren Erfahrungen zur Gleichgewichtseinstellung nicht ausreichen (1 h bei 1350°C , 1/2 h bei 1500°C).

Roth und Schneider (20) schätzen die Grenzzusammensetzungen auf etwa 1 Mol-% $\text{YbO}_{1,5}$ in $\text{LaO}_{1,5}$, sowie etwa 5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ in $\text{YbO}_{1,5}$ bei 1650 und 1900°C. Für LaYbO_3 , das sie bereits 1960 beschrieben hatten (25), geben sie keine Phasenbreite an.

Müller-Buschbaum und Teske (23) fanden bei 1650°C (12 h Reaktionszeit) und oberhalb 2200°C folgende temperaturunabhängigen Grenzzusammensetzungen:

für den A-Typ	Perowskit	und den C-Typ	
4	38 bzw. 55	95	Mol-% $\text{YbO}_{1,5}$,

danach hat der Perowskit also eine beachtliche Phasenbreite. Diese Autoren zeigten auch an einer Strukturbestimmung des LaYbO_3 an einem Einkristall (28), daß die Kationen definierte, gut unterscheidbare Plätze im Gitter haben. Hat nun eine solche Verbindung eine Phasenbreite, z.B. $\text{La}_{1+x}\text{Y}_{1-x}\text{O}_3$, so ist ein Teil x der kleineren Yb^{3+} -Ionen durch größere La^{3+} -Ionen substituiert. Für solche statistisch besetzten Gitterpositionen berechneten sie mittlere prozentuale Kationenradien, setzten sie in die Goldschmidtsche Toleranzfaktorenformel ein und errechneten so einen Toleranzfaktor von $0,772 \leq t \leq 0,795$ für die $\text{La}_{1+x}\text{Y}_{1-x}\text{O}_3$ -Phase, unter Zugrundelegung der Ahrens'schen Kationenradien (23). Von diesen Toleranzfaktoren schlossen sie auf die mögliche Darstellbarkeit von LaHoO_3 , LaDyO_3 , CeLuO_3 und NdLuO_3 bei hohen Temperaturen. (CeLuO_3 wurde schon von Roth und Schneider (20) vermutet; bezüglich des Zwischenglieds PrLuO_3 siehe Abschnitt 2.4.).

Rouanet et al. (27) beschrieben das Phasendiagramm zwischen 1300°C und 2400°C. Sie fanden für LaYbO_3 unterhalb 1860°C, diese Temperatur wurde durch Thermoanalyse als Umwandlungspunkt entdeckt, eine orthorhombische Perowskit-Struktur. Bei 1300°C geben sie die Phasenfolge an:

für den A-Typ,	den B-Typ,	Perowskit	und den C-Typ	
0 bis 20	30 bis 31	48 bis 62	99 bis 100	Mol-% $\text{YbO}_{1,5}$.

Tabelle 21: Im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{YbO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [\AA] +) für Phase +++)	Gitterkonstanten [\AA] +)				im Röntgenogramm erkennbare Phasen +++)
			a ++)	b	c	$\sqrt[3]{V_E}$	
1	1250	A	3,932		6,125	4,344	A
2	1250	A	3,926		6,128	4,341	A
3	1250	A	3,928		6,120	4,341	A
10	1250	A	3,926		6,130	4,341	A + P
10	1400	A	3,920		6,115	4,335	A + P
10	1400	A	3,922		6,120	4,336	A + P
10	1550	A	3,921		6,117	4,334	A
15	1400	A	3,922		6,122	4,337	A + P
15	1550	A	3,920		6,113	4,333	A + P
20	1100	A	3,925		6,134	4,342	A + P
20	1400	A	3,918		6,125	4,335	A + P
30	1100	A	3,928		6,133	4,344	A + P
30	1100	P	5,839	6,031	8,404	6,664	A + P
30	1250	P	5,841	6,039	8,406	6,668	A + P
30	1400	P	5,840	6,031	8,423	6,669	A + P
30	1550	P	5,837	6,045	8,419	6,672	A + P
35	1250	A	3,927		6,133	4,343	A + P
35	1250	P	5,839	6,036	8,414	6,669	A + P
45	1250	P	5,841	6,033	8,415	6,668	A + P
45	1400	P	5,840	6,035	8,422	6,671	A + P
48	1550	P	5,833	6,040	8,426	6,671	A + P
50	1100	P	5,839	6,040	8,407	6,668	P
50	1400	P	5,841	6,033	8,409	6,667	P
55	1280	P	5,839	6,032	8,421	6,669	P + C
55	1400	P	5,832	6,031	8,413	6,664	P + C
60	1250	P	5,838	6,028	8,417	6,666	P + C
60	1400	P	5,836	6,030	8,423	6,668	P + C
70	1250	P	5,838	6,037	8,416	6,667	P + C
70	1250	C	5,227				P + C
90	1100	C	5,230				P + C
90	1250	C	5,230				P + C
90	1400	C	5,231				P + C
90	1550	C	5,230				P + C
93	1100	C	5,231				P + C
95	1100	C	5,230				P + C
95	1250	C	5,231				P + C
95	1400	C	5,230				P + C
95	1550	C	5,231				P + C
96	1250	C	5,230				C

Tabelle 21: Fortsetzung

$x_{\text{YbO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] +)				im Röntgenogramm erkennbare Phasen +++)
		für Phase +++)	a ++)	b	c	
96	1400	C	5,230			C
97	1100	C	5,228			C
97	1250	C	5,228			C
98	1100	C	5,226			C
98	1250	C	5,225			C
99	1100	C	5,222			C
99	1250	C	5,222			C
100	1100	C	5,218			C
100	1250	C	5,218			C

+))

Fehlergrenzen:

für A-Typ: $a \pm \leq 0,003 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,004 \text{ \AA}$

für Perowskit: $a \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,006 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,006 \text{ \AA}$

für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,001 \text{ \AA}$

++))

bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ

+++)

P = Perowskit

Zwischen 1400 und 1800°C vereinfacht sich die Phasenfolge:

für den A-Typ Perowskit und den C-Typ

1400°C: 0 bis 21 47 bis 62 99 bis 100

1800°C: 0 bis 25 45 bis 63 99 bis 100 Mol-% $\text{YbO}_{1,5}$.

Sie fanden also eine erheblich breitere A-Phase als Müller-Buschbaum und Teske, weiterhin fanden sie die Löslichkeiten im Perowskit genau umgekehrt (5 % $\text{LaO}_{1,5}$ statt 5 % $\text{YbO}_{1,5}$ bzw. 12 % $\text{LaO}_{1,5}$ statt 12 % $\text{YbO}_{1,5}$) und außerdem eine wesentlich kleiner Löslichkeit von $\text{LaO}_{1,5}$ in $\text{YbO}_{1,5}$.

2.2.10.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit

Unsere Ergebnisse sind in der Tabelle 21 und den Abbildungen 20, 22 und 23 dargestellt. Wir fanden eine mit der Temperatur leicht zunehmende Breite der A-Phase, etwas breiter als Müller-Buschbaum und Teske sie fanden. Eine Phasenbreite der Perowskitverbindung konnten wir im Temperaturbereich von 1250-1550°C nicht feststellen, im Widerspruch zu den Ergebnissen in (27). Die hier ermittelte Löslichkeit von $\text{LaO}_{1,5}$ in $\text{YbO}_{1,5}$ ist in guter Übereinstimmung mit den Werten von Wolf und Schwab bzw. Müller-Buschbaum und Teske.

Um zu kontrollieren, ob unsere Abschrecktechnik wirklich die Gleichgewichte konserviert, haben wir die Grenze der C-Phase mit der Hochtemperaturkamera bei 1100°C gemessen und mit den durch die Abschrecktechnik ermittelten Grenzen verglichen. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet (Tab. 22 und Abb. 22).

Tabelle 22: Zusammensetzung, Reaktionstemperatur, kubische Gitterkonstanten und im Röntgenogramm sichtbare Phasen des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$. Hochtemperaturaufnahme bei 1100°C

$x_{\text{YbO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$\frac{a}{2}$ [\AA] ($\pm 0,001$)	Phasen
90	1080	5,283	C + P
95	1085	5,283	C + P
95	1100	5,285	C + P
97	1100	5,281	C
99	1085	5,273	C
100	1095	5,269	C

2.2.10.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$

Tabelle 23 und Abbildung 11 fassen unsere Ergebnisse zusammen:

Tabelle 23: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Zusammensetzung [Mol-% $\text{YbO}_{1,5}$]		
	der A-Typ- Phase ($\pm 0,4$)	der Perowskit- Phase (± 1)	der C-Typ Phase ($\pm 0,4$)
1100	0-1,5	50	96,2-100
1250	0-2,5	50	96,2-100
1400	0-3,5	50	96,2-100
1550	0-5	50	96,2-100

Im Vergleich zum vorangegangenen System fällt auf, daß die Löslichkeit in der A-Phase weiter abgenommen hat, ebenso die im C-Typ-Mischoxid.

Eine Phasenbreite des Perowskits läßt sich nicht nachweisen. Untersuchungen von Berndt und Keller im ternären System $(\text{La,Sm,Yb})\text{O}_{1,5}$ zeigen jedoch, daß bei niedrigen Gehalten von $\text{SmO}_{1,5}$ der dort auftauchende Perowskit eine mit steigendem $\text{SmO}_{1,5}$ -Gehalt zunehmende Phasenbreite zeigt (29).

Um die von Rouanet, Coutures und Foex unterhalb 1400°C angegebene B-Phase zu suchen, erweiterten wir unsere Untersuchungen auf 1100°C , konnten jedoch keinerlei Hinweise auf $\text{B}-(\text{La,Yb})\text{O}_{1,5}$ entdecken.

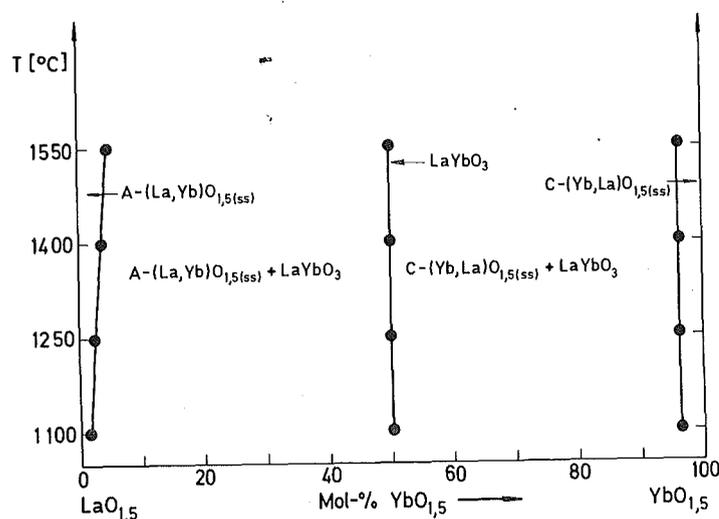


Abbildung 11: Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{YbO}_{1,5}$

2.2.11. Das System $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{LuO}_{1,5}$

2.2.11.1. Einführung

Es ist, außer der Tatsache, daß die Verbindung LaLuO_3 existiert (25), und der Abschätzung von Roth und Schneider (20) für 1650 und 1900°C über dieses System nichts bekannt. Die Autoren vermuten Löslichkeiten von jeweils ca. 1 % der Partner ineinander. Der Perowskit wird ohne Phasenbreite angenommen.

2.2.11.2. Phasengrenzen und Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{LuO}_{1,5}$

Wie aus Tabelle 24 und Abbildung 20 hervorgeht, ist $\text{LuO}_{1,5}$ in $\text{LaO}_{1,5}$ zwischen 1260 und 1560°C völlig oder fast völlig unlöslich. Eine die Fehlergrenze übersteigende Änderung der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung konnte nicht gefunden werden.

Die 1:1-Verbindung zeigt keine Phasenbreite (Tab. 24 und Abb. 23), lediglich im $\text{LuO}_{1,5}$ lösen sich, und zwar unabhängig von der Temperatur 3 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ (Abb. 22 und Tab. 24).

Vergleicht man das Phasendiagramm mit dem des vorangegangenen Systems, so zeigt sich ein folgerichtiger Rückgang der Löslichkeiten.

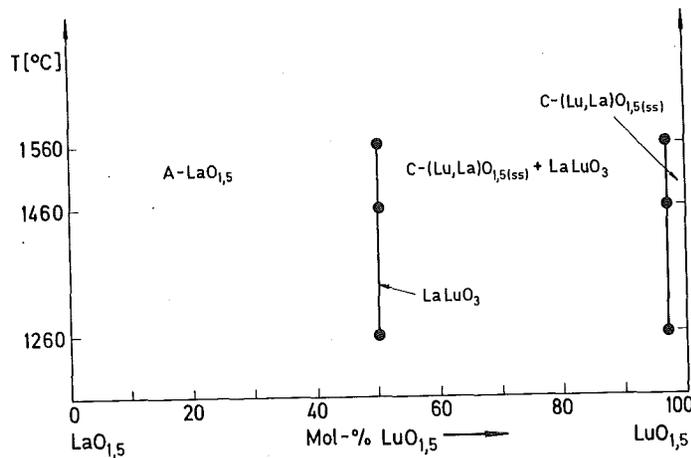


Abbildung 12: Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{LuO}_{1,5}$

Tabelle 24: Im System $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{LuO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{LuO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] +)				im Röntgenogramm erkennbare Phasen +++)	
		für Phase +++)	a ++)	b	c		
0	1560	A	3,937		6,130	4,349	A
1	1260	A	3,931		6,122	4,344	A
1	1460	A	3,934		6,129	4,347	A
1	1560	A	3,938		6,132	4,350	A
2	1260	A	3,925		6,127	4,339	A
2	1460	A	3,934		6,129	4,347	A
2	1560	A	3,932		6,124	4,344	A
3	1260	A	3,933		6,137	4,348	A
3	1460	A	3,931		6,125	4,344	A
10	1260	A	3,927		6,129	4,342	A + P
10	1460	A	3,926		6,130	4,342	A + P
10	1560	A	3,926		6,126	4,341	A + P
20	1260	A	3,929		6,142	4,347	A + P
20	1460	A	3,929		6,136	4,345	A + P
20	1560	A	3,929		6,136	4,345	A + P
30	1260	A	3,933		6,141	4,350	A + P
30	1460	A	3,929		6,126	4,342	A + P
30	1460	P	5,827	6,025	8,379	6,651	A + P
30	1560	A	3,927		6,127	4,341	A + P
30	1560	P	5,824	6,028	8,391	6,654	P + A
40	1260	P	5,832	6,020	8,395	6,656	P + A
40	1460	P	5,834	6,024	8,391	6,655	P + A
46	1460	P	5,821	6,027	8,372	6,647	P + A
48	1460	P	5,822	6,024	8,383	6,649	P + A
50	1260	P	5,832	6,024	8,391	6,655	P
50	1460	P	5,828	6,026	8,388	6,654	P
50	1560	P	5,846	6,043	8,440	6,657	P
52	1460	P	5,821	6,026	8,382	6,649	P + C
54	1460	P	5,822	6,029	8,379	6,650	P + C
60	1260	P	5,826	6,024	8,383	6,651	P + C
70	1260	P	5,827	6,025	8,379	6,651	C + P
70	1260	C	5,206				C + P
70	1460	P	5,826	6,017	8,386	6,649	C + P
70	1560	P	5,834	6,018	8,379	6,651	C + P
80	1260	P	5,817	6,023	8,384	6,647	C + P
95	1260	C	5,207				C + P
95	1460	C	5,206				C + P
95	1560	C	5,207				C + P
97	1260	C	5,206				C

Tabelle 24: Fortsetzung

$x_{\text{LuO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] +)				im Röntgenogramm erkennbare Phasen +++)
		für Phase +++)	a ++)	b	c	
97	1460	C	5,205			C
97	1560	C	5,207			C
98	1260	C	5,203			C
98	1460	C	5,205			C
98	1560	C	5,205			C
99	1260	C	5,200			C
99	1460	C	5,200			C
99	1560	C	5,199			C
100	1260	C	5,197			C

- +) Fehlergrenzen:
für A-Typ: $a \pm \leq 0,006 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,007 \text{ \AA}$
für Perowskit: $a \pm \leq 0,007 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,007 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,008 \text{ \AA}$
für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,001 \text{ \AA}$
- ++) bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ
- +++) P = Perowskit

2.3. Phasenbeziehungen und Gleichgewichte in den Systemen

$MO_{1,5}-YO_{1,5}$ (M = La-Lu)

2.3.1. Das System $LaO_{1,5}-YO_{1,5}$

2.3.1.1. Einführung

Da der Ionenradius des Y^{3+} -Ions zwischen dem des Ho^{3+} - und dem des Er^{3+} -Ions liegt, erwarten wir eine Phasenfolge, die der in einem der Systeme $LaO_{1,5}-HoO_{1,5}$ oder $LaO_{1,5}-ErO_{1,5}$ entspricht. Eine frühe Arbeit von Padurow und Schusterius (30) weist auf eine größere Ähnlichkeit zum letzteren System; die Autoren fanden eine Löslichkeit von 30 Mol-% $YO_{1,5}$ in $LaO_{1,5}$, im Bereich von 40-58 Mol-% $YO_{1,5}$ fanden sie eine Perowskitphase und auf der $YO_{1,5}$ -reichen Seite eine Löslichkeit von 25 Mol-% $LaO_{1,5}$ in $YO_{1,5}$. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß die Autoren bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet hatten als wir.

2.3.1.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit

Wie aus Tabelle 25 und Abbildung 24 hervorgeht, nimmt die Breite der A-Phase erst oberhalb von $1400^{\circ}C$ zu, zwischen 1250 und $1400^{\circ}C$ verläuft sie temperaturunabhängig. Unterhalb von $1470^{\circ}C$ (und hier sehen wir die Ähnlichkeit zum System $LaO_{1,5}-HoO_{1,5}$), existiert bei stöchiometrischer Zusammensetzung die Verbindung $LaYO_3$. Wir konnten ihr jedoch, im Gegensatz zu Padurow und Schusterius keine Phasenbreite zuordnen (s. Tab. 25 und Abb. 23). Die B-Typ-Phase wird mit der Temperatur erheblich breiter und verschiebt sich zur $YO_{1,5}$ -reicheren Seite hin. Die Löslichkeit von $LaO_{1,5}$ in $YO_{1,5}$ ist temperaturunabhängig.

2.3.1.3. Das Phasendiagramm des Systems $LaO_{1,5}-YO_{1,5}$

Die Grenzzusammensetzungen sind in der Tabelle 26 und Abbildung 13 zusammengefaßt:

Tabelle 25: Im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktions-temperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{YbO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] ^{+))} für Phase +++)	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] ^{+))}				$\sqrt[3]{V_E}$	im Röntgenogramm erkennbare Phasen +++)
			a ⁺⁺⁾	b	c	B		
0	1250	A	3,936		6,124		4,347	A
5	1250	A	3,926		6,116		4,338	A
10	1250	A	3,910		6,105		4,323	A
15	1250	A	3,898		6,089		4,312	A
15	1400	A	3,897		6,088		4,310	A
20	1250	A	3,886		6,075		4,299	A + B
20	1400	A	3,897		6,086		4,309	A + B
20	1550	A	3,887		6,080		4,301	A
22	1250	B	14,560	3,706	9,083	100,15	7,843	A + B
22	1400	A	3,887		6,079		4,308	A + B
22	1400	B	14,523	3,720	9,053	100,87	7,831	A + B
22	1550	A	3,876		6,072		4,291	A
24	1250	B	14,554	3,701	9,064	100,16	7,833	A + B
24	1400	A	3,889		6,082		4,302	A + B
24	1400	B	14,550	3,716	9,060	100,10	7,842	A + B
24	1550	A	3,874		6,072		4,290	A + B
26	1400	B	14,554	3,706	9,075	100,23	7,839	B
26	1550	A	3,872		6,069		4,287	A + B
30	1250	B	14,564	3,685	9,037	100,15	7,812	B
30	1550	A	3,872		6,071		4,288	A + B
30	1550	B	14,515	3,688	9,030	100,75	7,802	A + B
35	1250	B	14,460	3,688	9,030	100,99	7,790	B + P
35	1550	B	14,520	3,675	9,024	100,22	7,797	B
40	1250	B	14,498	3,687	9,032	100,87	7,798	B + P
40	1400	B	14,498	3,664	8,983	100,16	7,773	B + P
40	1550	B	14,460	3,662	8,969	100,58	7,757	B
45	1250	P	5,834	6,281	8,527		6,786	B + P
45	1400	B	14,461	3,673	8,986	100,92	7,767	B + P
45	1400	P	5,832	6,267	8,515		6,776	B + P
45	1550	B	14,438	3,652	8,944	100,60	7,739	B
50	1250	P	5,877	6,199	8,538		6,776	P
53	1250	P	5,825	6,283	8,519		6,781	P + C
53	1400	P	5,834	6,260	8,512		6,774	P + C
53	1550	B	14,384	3,625	8,895	100,06	7,701	B
60	1250	P	5,783	6,320	8,506		6,774	P + C
60	1550	B	14,314	3,618	8,887	100,77	7,675	B + C
70	1250	C	5,364					C + P
70	1400	C	5,360					C + P
70	1550	B	14,343	3,612	8,872	100,13	7,677	B + C
70	1550	C	5,365					B + C

Tabelle 25: Fortsetzung

$x_{Y_2O_3}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +)					im Röntgenogramm erkennbare Phasen +++)
		für Phase +++)	a ++)	b	c	B	
80	1250	C	5,362				C + P
80	1400	C	5,363				C + P
80	1550	C	5,364				C + B
90	1250	C	5,364				C + P
90	1400	C	5,339				C
90	1550	C	5,340				C
95	1400	C	5,320				C
100	1250	C	5,300				C

+))

Fehlergrenzen:

für A-Typ: $a \pm \leq 0,002 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,003 \text{ \AA}$

für B-Typ: $a \pm \leq 0,03 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,01 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,02 \text{ \AA}$,
 $B \pm \leq 0,1^\circ$

für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,002 \text{ \AA}$

für Perowskit: $a \pm \leq 0,02 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,02 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,03 \text{ \AA}$

++) bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ

+++) P = Perowskit

Tabelle 26: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Temperatur [°C]	Zusammensetzung [Mol-% $\text{YO}_{1,5}$]			
	der A-Typ- Phase (± 1)	der B-Typ- Phase (± 1)	der Perowskit- Phase (± 2)	der C-Typ- Phase ($\pm 0,5$)
1250	0-19	25-34	50	84 -100
1400	0-19	25-38,5	50	84,6-100
1550	0-23,5	32-57	--	83,7-100

Gegenüber dem Phasendiagramm des $\text{LaO}_{1,5}\text{-HoO}_{1,5}$ -Systems fällt die größere Breite der A-Phase auf, ein Ergebnis, das überrascht. Andererseits ist die Phasenbreite im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-ErO}_{1,5}$, zumindest bei höheren Temperaturen, etwas größer als im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-HoO}_{1,5}$, so daß der Eindruck entsteht, daß es ein kleines Maximum für die Breite der A-Phase bei den Systemen geben könnte, bei denen der Übergang von Mischkristallbildung vom Typ der polymorphen Modifikationen der Sesquioxide zur Verbindungsbildung erfolgt.

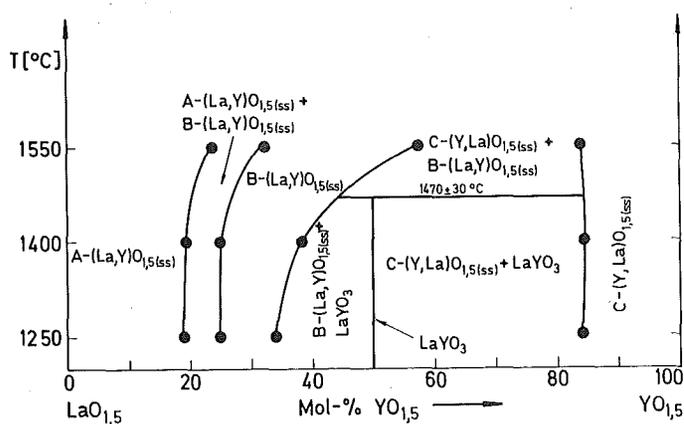


Abbildung 13: Phasendiagramm des Systems $\text{LaO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Tabelle 27: Im System $\text{CeO}_{1,5}\text{-Y}_2\text{O}_3$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ [Mol-%]	Temp. °C	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] ^{+))}						im Röntgenogramm erkennbare Phasen
		für Phase	a ⁺⁺⁾	b	c	β	$\sqrt[3]{V_E}$	
0	1250	A	3,889		6,058		4,297	A
5	1250	A	3,880		6,056		4,290	A
5	1400	A	3,876		6,048		4,285	A
10	1250	A	3,865		6,036		4,274	A + B
10	1400	A	3,861		6,039		4,272	A
10	1550	A	3,867		6,033		4,275	A
11,5	1250	A	3,871		6,044		4,281	A + B
11,5	1250	B	14,434	3,720	9,042	100,64	7,814	A + B
11,5	1400	A	3,864		6,041		4,275	A + B
13	1250	B	14,500	3,701	9,057	100,14	7,822	A + B
13	1400	A	3,861		6,026		4,269	A + B
13	1550	A	3,863		6,027		4,271	A + B
13	1550	B	14,510	3,683	9,040	100,20	7,805	A + B
14,5	1250	B	14,496	3,703	9,042	100,20	7,817	A + B
14,5	1400	B	14,496	3,694	9,056	100,13	7,815	A + B
14,5	1550	A	3,863		6,027		4,271	A + B
14,5	1550	A	3,857		6,012		4,263	A + B
14,5	1550	B	14,491	3,704	9,047	100,78	7,809	A + B
14,5	1550	B	14,519	3,688	9,048	100,75	7,808	A + B
16	1250	B	14,467	3,703	9,020	100,12	7,806	B
16	1250	B	14,473	3,701	9,036	100,66	7,806	B
16	1400	B	14,497	3,680	9,031	100,18	7,798	B + A
16	1400	B	14,514	3,682	9,041	100,20	7,805	B + A
16	1550	B	14,507	3,696	9,041	100,16	7,814	B + A
20	1250	B	14,473	3,678	9,015	100,71	7,783	B
20	1250	B	14,478	3,683	9,015	100,20	7,792	B
20	1400	B	14,458	3,688	9,011	100,73	7,783	B
30	1550	B	14,515	3,687	9,000	99,97	7,799	B
30	1400	B	14,459	3,649	8,961	100,12	7,750	B
30	1550	B	14,475	3,655	8,967	100,02	7,759	B
40	1250	B	14,392	3,631	8,912	100,00	7,712	B
40	1550	B	14,404	3,633	8,928	100,77	7,714	B
50	1250	B	14,360	3,617	8,890	100,69	7,684	B + C
50	1400	B	14,352	3,617	8,876	100,18	7,683	B + C
50	1550	B	14,325	3,603	8,851	100,18	7,661	B
50	1550	B	14,339	3,613	8,863	100,00	7,675	B
55	1400	B	14,331	3,616	8,891	100,32	7,682	B + C
55	1400	B	14,355	3,619	8,888	100,37	7,687	B + C
55	1550	B	14,311	3,599	8,845	100,24	7,654	B + C
55	1550	B	14,310	3,602	8,843	100,06	7,656	B + C

Tabelle 27: Fortsetzung

$x_{Y_2O_3}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +)	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +)					im Röntgenogramm erkennbare Phasen
			für Phase	a ++)	b	c	B	
60	1250	B	14,345	3,633	8,920	100,72	7,701	B + C
60	1250	C	5,407					B + C
60	1400	B	14,356	3,608	8,881	100,38	7,678	B + C
60	1400	C	5,405					B + C
60	1550	B	14,315	3,600	8,839	100,18	7,654	B + C
60	1550	B	14,294	3,600	8,846	100,19	7,652	B + C
65	1250	C	5,403					B + C
65	1550	B	14,310	3,601	8,830	100,11	7,652	B + C
65	1550	B	14,296	3,602	8,859	100,80	7,653	B + C
65	1550	C	5,392					C + B
70	1400	C	5,390					C
70	1550	C	5,394					C
80	1250	C	5,360					C
80	1400	C	5,362					C
90	1550	C	5,333					C
90	1550	C	5,332					C
95	1400	C	5,316					C
100	1250	C	5,300					C

+))

Fehlergrenzen:

für A-Typ: $a \pm \leq 0,003 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$

für B-Typ: $a \pm \leq 0,03 \text{ \AA}$; $b \pm \leq 0,01 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,02 \text{ \AA}$,

$B \pm \leq 0,7^\circ$

für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,002 \text{ \AA}$

++))

bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ

2.3.2. Das System $CeO_{1,5}-YO_{1,5}$

2.3.2.1. Einführung

Systeme mit $CeO_{1,5}$ sind bisher, wahrscheinlich wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Proben, nicht bearbeitet worden. Es existieren lediglich Untersuchungen über Mischkristallbildungen mit vierwertigen Oxiden (HOCH, YOON (31) $CeO_{1,5}-CeO_2-ThO_2$), jedoch wurde die Untersuchung nur im Bereich CeO_x mit $x \geq 1,8$ durchgeführt.

Vom reinen CeO_x wissen wir, daß im Bereich $1,5 < x \leq 1,53$ der A-, $1,53 < x \leq 1,65$ A + C-Typ nebeneinander vorliegen (33 + 34).

2.3.2.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit

Wie im zuerst beschriebenen System $AmO_{1,5}-SmO_{1,5}$ müssen wir auch hier uns vorwiegend an den im Röntgenogramm sichtbaren Phasen orientieren, da die Reflexe auf den Beugungsdiagrammen nicht immer genügend "scharf" ausgebildet sind, soweit die Gitterkonstanten ausmeßbar waren, sind die Werte in Tabelle 27 aufgeführt.

2.3.2.3. Das Phasendiagramm des Systems $CeO_{1,5}-YO_{1,5}$

Die in Tabelle 28 zusammengefaßten Ergebnisse sind in Abbildung 14 dargestellt.

Gegenüber dem vorhergegangenen System $LaO_{1,5}-YO_{1,5}$ fällt auf, daß die Breite der A-Phase außerordentlich schmal geworden ist. Wir deuteten diese Erscheinung als Folge einer nicht vollständigen Reduktion des Ce zur Wertigkeit 3+. Häufig finden wir auch Linien, die dem Fluorittyp zugeordnet werden können, eine unvollständige Reduktion andeutend.

Tabelle 28: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $\text{CeO}_{1,5}\text{-Y}\text{O}_{1,5}$

Temperatur [°C]	Zusammensetzung [Mol-% $\text{Y}\text{O}_{1,5}$]		
	der A-Typ- Phase (± 1)	der B-Typ- Phase ($\pm 1,5$)	der C-Typ- Phase ($\pm 0,5$)
1250	0- 8	14,5-44	65,5-100
1400	0-10	17 -47	66,3-100
1550	0-11	17 -53	70 -100

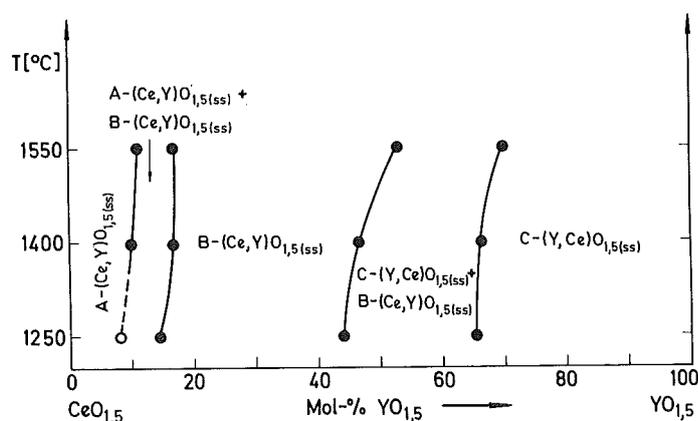


Abbildung 14: Phasendiagramm des Systems $\text{CeO}_{1,5}\text{-Y}\text{O}_{1,5}$

2.3.3. Das System $\text{PrO}_{1,5}\text{-Y}\text{O}_{1,5}$

2.3.3.1. Einführung

Wie das vorangegangene System ist auch dieses oxidationsempfindlich, jedoch bei weitem nicht in dem hohen Maße wie jenes. So ist ein Arbeiten im Wasserstoffstrom zwar notwendig, die fertigen Präparate sind jedoch gegen Luftsauerstoff beständig. Wir fanden deshalb bei keinem Präparat Fremdlinien, die auf eine Oxidation hinweisen.

Tabelle 29: Im System $\text{PrO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{YbO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [\AA] bzw. [Grad] ^{+))}					im Röntgenogramm erkennbare Phasen	
		für Phase	a ⁺⁺⁾	b	c	B		$\sqrt[3]{V_E}$
0	1400	A	3,853		6,003		4,258	A
3	1400	A	3,851		6,004		4,257	A
5	1400	A	3,848		6,001		4,253	A
8	1250	A	3,843		5,996		4,249	A
10	1250	A	3,836		5,974		4,239	A + B
10	1250	B	14,350	3,642	9,057	100,54	7,749	A + B
10	1400	A	3,837		5,988		4,242	A + B
10	1550	A	3,841		6,002		4,248	A
12	1250	A	3,829		5,983		4,235	A + B
12	1250	B	14,320	3,635	9,050	100,58	7,737	A + B
12	1400	A	3,837		5,991		4,243	A + B
12	1550	A	3,829		5,987		4,235	A + B
13,5	1250	B	14,351	3,691	8,970	100,06	7,763	A + B
13,5	1400	A	3,841		5,979		4,243	A + B
13,5	1550	A	3,831		5,988		4,238	A + B
13,5	1400	B	14,350	3,681	8,963	100,46	7,751	B + A
13,5	1550	B	14,310	3,685	8,986	100,22	7,755	B + A
15	1400	B	14,350	3,688	8,954	99,86	7,758	B + A
15	1550	B	14,344	3,690	8,945	99,87	7,756	B + A
17	1400	B	14,342	3,681	8,947	99,91	7,749	B
17	1550	B	14,356	3,689	8,947	99,87	7,758	B
20	1250	B	14,340	3,670	8,942	99,97	7,739	B
20	1400	B	14,326	3,671	8,929	99,94	7,733	B
20	1550	B	14,335	3,667	8,925	99,90	7,731	B
40	1250	B	14,282	3,612	8,848	100,04	7,660	B
40	1400	B	14,285	3,615	8,856	100,01	7,665	B
40	1550	B	14,287	3,615	8,851	100,05	7,664	B
50	1250	B	14,230	3,600	8,819	99,96	7,634	B + C
50	1400	B	14,248	3,600	8,824	100,01	7,639	B
50	1550	B	14,240	3,596	8,814	100,08	7,631	B
55	1250	B	14,207	3,591	8,802	100,01	7,619	B + C
55	1400	B	14,210	3,587	8,796	100,09	7,614	B + C
55	1550	B	14,203	3,588	8,780	100,02	7,610	B + C
60	1250	B	14,210	3,595	8,831	100,69	7,625	B + C
60	1250	C	5,386					B + C
60	1400	B	14,209	3,589	8,803	99,97	7,618	B + C
60	1550	B	14,179	3,583	8,779	100,03	7,601	B + C
65	1400	B	14,202	3,595	8,813	100,65	7,618	B + C
65	1400	C	5,384					C + B
65	1550	B	14,195	3,589	8,794	99,96	7,613	B + C

Tabelle 29: Fortsetzung

$x_{Y_2O_3}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +)					im Röntgenogramm erkennbare Phasen
		für Phase	a ⁺⁺⁾	b	c	B	
70	1250	C	5,385				C
70	1400	C	5,383				C + B
70	1550	C	5,379				C + B
80	1250	C	5,356				C
90	1250	C	5,330				C
100	1250	C	5,300				C

+))

Fehlergrenzen:

für A-Typ: $a \pm \leq 0,002 \text{ Å}$, $c \pm \leq 0,005 \text{ Å}$

für B-Typ: $a \pm \leq 0,02 \text{ Å}$, $b \pm \leq 0,006 \text{ Å}$, $c \pm \leq 0,015 \text{ Å}$,

$B \pm \leq 0,1^\circ$

für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,001 \text{ Å}$

++))

bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ

2.3.3.2. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit

Wegen des kleinen Radienunterschiedes vom Pr^{3+} zum Sm^{3+} bzw. zum Grenzzradius für das Auftreten des B-Typs wird die Änderung der Gitterkonstanten der A-Phase mit der Zusammensetzung so klein, daß die Beachtung der im Röntgenogramm sichtbaren Phasen zur Bestimmung der Phasengrenzen wichtiger wird als die Verfolgung der Gitterparameter. So können wir aus Tabelle 29 für die 1250° -Proben mehr entnehmen als aus dem zu diesem System gehörenden Teil der Abbildung 24, der nach diesem Teil der Tabelle gezeichnet ist. Wir sehen, daß erwartungsgemäß die A-Phase mit der Temperatur breiter wird. Ebenfalls nimmt die Breite der B-Phase mit steigender Temperatur weiterhin zu (Abb. 25) während die der C-Phase abnimmt (Abb. 26).

2.3.3.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{PrO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Tabelle 30 enthält alle Werte, die wir zur Aufstellung des Phasendiagramms des Systems $\text{PrO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ benötigen:

Tabelle 30: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $\text{PrO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Zusammensetzung [Mol-% $\text{YO}_{1,5}$]		
	der A-Typ- Phase (± 1)	der B-Typ- Phase ($\pm 1,5$)	der C-Typ- Phase ($\pm 0,5$)
1250	0- 8	14-48,5	69,5-100
1400	0-10	15-51	70,5-100
1550	0-11,5	16-53,5	72,3-100

In diesem System fällt gegenüber dem vorigen auf, daß die A-Phase nicht schmaler geworden ist, sondern genau die im System $\text{CeO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ gefundene Breite zeigt. Dieses Ergebnis

Tabelle 31: Im System $\text{NdO}_{1,5}\text{-Y}_2\text{O}_3$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] ^{+))}					im Röntgenogramm erkennbare Phasen	
		für Phase	a ⁺⁺⁾	b	c	B		$\sqrt[3]{V_E}$
0	1250	A	3,830		6,000		4,240	A
1	1250	A	3,828		5,997		4,238	A
2	1250	A	3,827		5,996		4,237	A
3	1250	A	3,828		5,986		4,235	A + B
3	1250	B	14,303	3,684	8,946	100,20	7,742	A + B
4	1250	A	3,820		5,983		4,229	A + B
4	1250	B	14,319	3,679	8,956	100,17	7,744	A + B
4	1400	A	3,820		5,987		4,230	A + B
4	1550	A	3,819		5,984		4,227	A
5	1400	A	3,809		5,985		4,221	A + B
5	1400	B	14,278	3,675	8,979	100,23	7,740	A + B
6	1250	B	14,292	3,677	8,940	100,27	7,732	B
6	1400	B	14,279	3,676	8,954	100,27	7,733	A + B
6	1550	A	3,815		5,973		4,222	A + B
8	1550	A	3,815		5,985		4,225	A + B
8	1550	B	14,287	3,674	8,935	100,09	7,729	A + B
10	1250	B	14,286	3,670	8,935	100,31	7,724	B
10	1550	B	14,290	3,671	8,934	100,26	7,726	B
20	1250	B	14,265	3,644	8,904	100,45	7,692	B
30	1250	B	14,246	3,626	8,866	100,59	7,664	B
40	1250	B	14,207	3,602	8,844	100,57	7,634	B
40	1400	B	14,228	3,604	8,833	100,50	7,637	B
50	1250	B	14,208	3,599	8,820	100,67	7,625	B + C
50	1400	B	14,179	3,582	8,810	100,45	7,606	B + C
55	1250	C	5,407					B + C
55	1400	B	14,163	3,577	8,812	100,63	7,599	B + C
55	1550	B	14,152	3,569	8,790	100,47	7,586	B
60	1250	C	5,393					B + C
60	1400	C	5,388					B + C
60	1550	B	14,142	3,576	8,793	100,57	7,589	B + C
60	1550	C	5,382					B + C
65	1400	C	5,383					C + B
65	1550	C	5,379					C + B
70	1250	C	5,373					C
70	1400	C	5,374					C
70	1550	C	5,375					C
80	1250	C	5,350					C
80	1400	C	5,349					C
85	1250	C	5,338					C
85	1400	C	5,337					C

Tabelle 31: Fortsetzung

$x_{Y_0_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +)					im Rönt- genogramm erkennbare Phasen
		für Phase	a ++)	b	c	B	
90	1250	C	5,323				C
94	1250	C	5,316				C
96	1250	C	5,311				C
98	1250	C	5,307				C
99	1250	C	5,304				C
100	1250	C	5,300				C

+)

Fehlergrenzen:

für A-Typ: $a \pm \leq 0,003 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$

für B-Typ: $a \pm \leq 0,010 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,005 \text{ \AA}$,
 $B \pm \leq 0,05^\circ$

für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,002 \text{ \AA}$

++)

bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ

unterstützt unsere Vermutung, daß im $\text{CeO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ -System eine nicht vollständige Reduktion die recht schmale A-Phase verursacht. Die anderen beiden Phasen zeigen die erwarteten Verbreiterungen gegenüber dem vorangegangenen System.

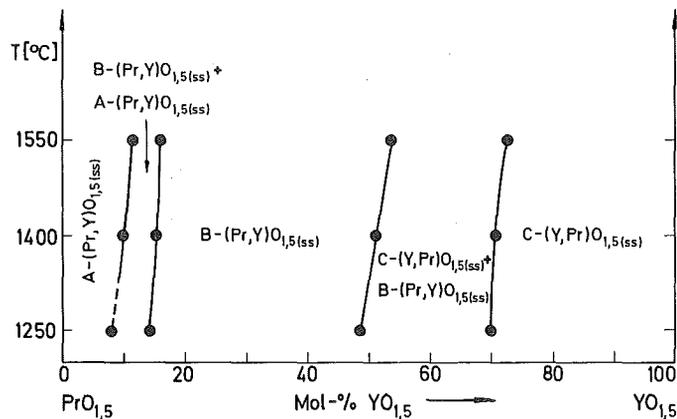


Abbildung 15: Phasendiagramm des Systems $\text{PrO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

2.3.4. Das System $\text{NdO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

2.3.4.1. Die Phasengrenzen und ihre Temperaturabhängigkeit

Das beim System $\text{PrO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ gesagte für den Verlauf der hexagonalen Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung hat auch hier Gültigkeit. Eine recht genaue Bestimmung der Grenzzusammensetzung der A-Phase ist, dank des schmalen Zweiphasengebietes, trotzdem möglich.

Auch hier nimmt erwartungsgemäß die Breite der A-Phase mit der Temperatur zu, wie aus Tabelle 31 und Abbildung 24 hervorgeht.

2.3.4.2. Das Phasendiagramm des Systems $\text{NdO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Tabelle 32 und Abbildung 16 faßt unsere Untersuchung im System $\text{NdO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ zusammen:

Tabelle 32: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $\text{NdO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Temperatur [°C]	Zusammensetzung [Mol-% $\text{YO}_{1,5}$]		
	der A-Typ- Phase ($\pm 0,5$)	der B-Typ- Phase (± 1)	der C-Typ- Phase (± 1)
1250	0-2,2	4,5-43	62,5-100
1400	0-3,6	6,5-49	65,5-100
1550	0-4,5	9-55	67,5-100

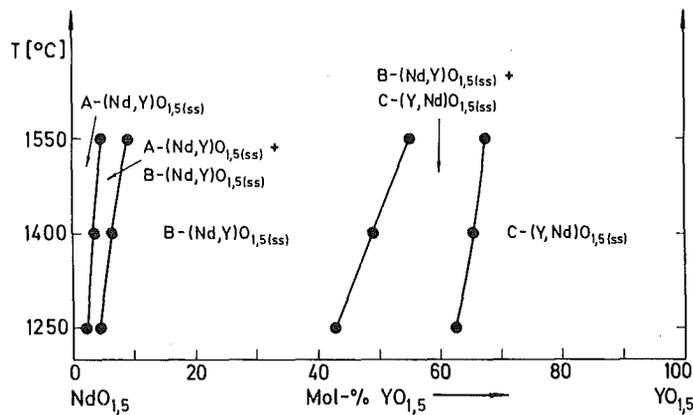


Abbildung 16: Phasendiagramm des Systems $\text{NdO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Gegenüber dem vorigen System hat die Breite der B- und der C-Phase weiter zugenommen.

2.3.5. Die Systeme $\text{SmO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ bis $\text{TbO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

In diesen Systemen liegt keinerlei Besonderheit mehr. Die A-Phase ist verschwunden, die Systeme werden von B- $\text{SEO}_{1,5}$ und C- $\text{YO}_{1,5}$ gebildet. Die Literatur läßt keine Vergleiche zu, da entsprechende Untersuchungen fehlen. Von System zu System nimmt nun die Breite der B-Phasen ab und die der C-Phase zu, bis beim System $\text{TbO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ schließlich lücken-

Tabelle 33: Im System $\text{SmO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{YO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +)						im Röntgenogramm erkennbare Phasen
		für Phase	a ++)	b	c	B	$\frac{3}{\sqrt{V_E}}$	
0	1550	B	14,179	3,615	8,831	99,99	7,640	B
10	1550	B	14,165	3,608	8,817	99,89	7,629	B
20	1250	B	14,140	3,593	8,783	99,97	7,603	B
20	1550	B	14,140	3,594	8,800	100,11	7,608	B
22,5	1250	B	14,139	3,590	8,789	100,16	7,601	B
25	1250	B	14,151	3,586	8,798	100,14	7,603	B + C
27,5	1250	B	14,140	3,588	8,786	100,16	7,599	B + C
27,5	1250	C	5,419					B + C
30	1250	C	5,415					B + C
30	1400	B	14,120	3,581	8,764	100,00	7,585	B
30	1550	B	14,124	3,581	8,780	100,14	7,590	B
32,5	1250	C	5,411					C
32,5	1400	B	14,114	3,571	8,773	100,10	7,584	B
35	1400	B	14,128	3,577	8,757	100,00	7,582	B + C
40	1250	C	5,400					C
40	1400	B	14,102	3,579	8,793	100,30	7,587	B + C
40	1400	C	5,399					B + C
40	1550	B	14,113	3,570	8,759	100,17	7,573	B + C
42,5	1400	C	5,396					C
42,5	1550	B	14,103	3,570	8,747	100,19	7,568	B + C
45	1550	B	14,117	3,577	8,754	100,16	7,578	B + C
45	1550	C	5,388					B + C
47,5	1550	C	5,386					B + C
50	1400	C	5,383					C
50	1550	C	5,382					C
60	1550	C	5,367					C
65	1550	C	5,360					C
70	1550	C	5,351					C
80	1550	C	5,335					C
90	1550	C	5,318					C
100	1250	C	5,300					C

+) Fehlergrenzen:
für B-Typ: $a \pm \leq 0,010 \text{ Å}$, $b \pm \leq 0,005 \text{ Å}$, $c \pm \leq 0,007 \text{ Å}$,
 $B \pm \leq 0,05^\circ$
für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,002 \text{ Å}$

++) bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ

lose Mischkristallbildung auftritt, da nur noch die C-Phase im untersuchten Temperaturintervall existiert. Da die Ionenradienunterschiede immer kleiner werden, werden die Änderungen der Gitterkonstanten der B-Mischoxide mit der Zusammensetzung auch immer kleiner und die Bestimmung der Phasengrenzen aus den Linienmustern der Röntgenogramme immer wichtiger, und wegen der schmalen Zweiphasengebiete, immer genauer.

Tabelle 34: Reaktionstemperatur und Grenzzusammensetzung im System $\text{SmO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Temperatur [°C]	Zusammensetzung [Mol-% $\text{YO}_{1,5}$]	
	der B-Typ- Phase ($\pm 1,5$)	der C-Typ- Phase (± 1)
1250	0-23,5	30 -100
1400	0-33	40,5-100
1550	0-39,5	48 -100

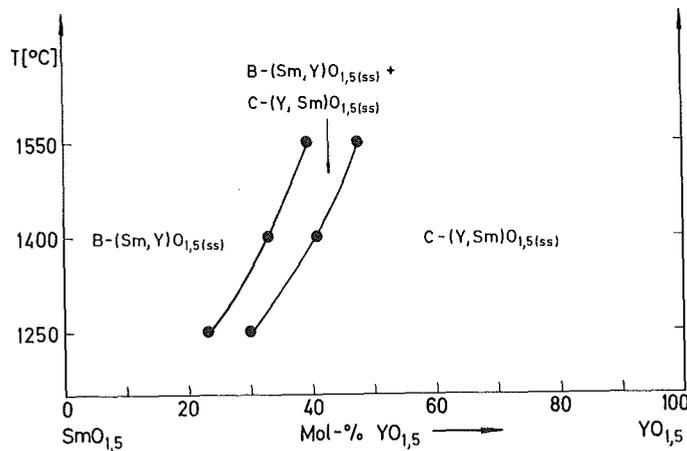


Abbildung 17: Phasendiagramm des Systems $\text{SmO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Tabelle 35: Im System $\text{EuO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{\text{YbO}_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +)						im Röntgenogramm erkennbare Phasen
		für Phase	a ++)	b	c	B	$\sqrt[3]{V_E}$	
5	1550	B	14,090	3,594	8,804	100,08	7,600	B
10	1250	B	14,103	3,592	8,790	100,19	7,596	B
10	1550	B	14,042	3,575	8,779	100,09	7,571	B
12,5	1250	B	14,095	3,588	8,774	100,33	7,586	B + C
12,5	1250	C	5,418					B + C
15	1250	B	14,078	3,581	8,770	100,28	7,577	B + C
15	1250	C	5,411					B + C
15	1550	B	14,080	3,586	8,778	100,19	7,584	B
17,5	1250	C	5,408					C
20	1250	C	5,406					C
20	1400	B	14,076	3,577	8,783	100,21	7,578	B
20	1550	B	14,089	3,577	8,768	100,23	7,572	B
22,5	1400	B	14,063	3,572	8,751	100,41	7,562	B + C
22,5	1400	C	5,399					B + C
25	1400	C	5,398					C
25	1550	B	14,077	3,572	8,758	100,26	7,568	B
27,5	1400	C	5,397					C
27,5	1550	B	14,066	3,568	8,757	100,18	7,563	B
30	1550	B	14,065	3,565	8,748	100,37	7,557	B + C
30	1550	C	5,390					B + C
32,5	1550	B	14,071	3,574	8,739	100,49	7,560	B + C
32,5	1550	C	5,386					B + C
32,5	1550	C	5,388					B + C
35	1550	C	5,385					C
35	1550	C	5,386					C
40	1550	C	5,377					C
50	1550	C	5,366					C
60	1550	C	5,355					C
70	1550	C	5,348					C
80	1550	C	5,327					C
90	1550	C	5,315					C

+) Fehlergrenzen:
für B-Typ: $a \pm \leq 0,010 \text{ \AA}$, $b \pm \leq 0,003 \text{ \AA}$, $c \pm \leq 0,006 \text{ \AA}$,
 $B \pm \leq 0,05^\circ$ für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,002 \text{ \AA}$
++) bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ

Tabelle 36: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $\text{EuO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Temperatur [°C]	Zusammensetzung [Mol-% $\text{YO}_{1,5}$]	
	der B-Typ- Phase ($\pm 1,5$)	der C-Typ- Phase (± 1)
1250	0-11,5	16,5-100
1400	0-21	25,5-100
1550	0-28	33 -100

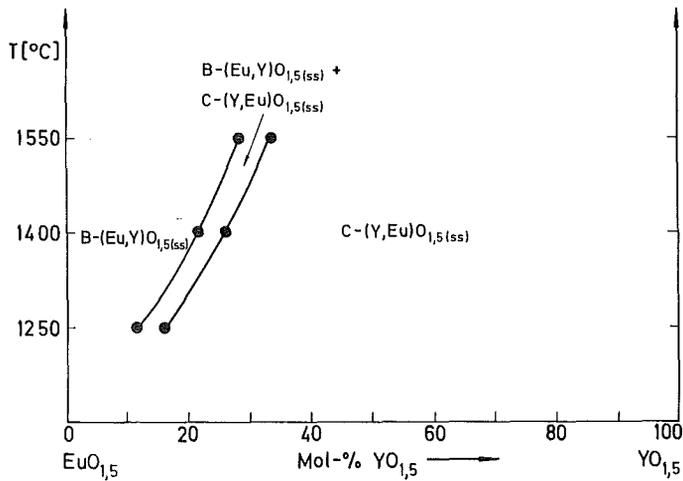


Abbildung 18: Phasendiagramm des Systems $\text{EuO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Tabelle 37: Im System $GdO_{1,5}-Y_2O_3$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{YO_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C]	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] +)	Gitterkonstanten [Å] bzw. [Grad] ++)					im Röntgenogramm erkennbare Phasen
			für Phase	a	b	c	B	
0	1250	B	14,089	3,573	8,756	100,06	7,571	B
2,5	1250	B	14,089	3,573	8,761	100,11	7,572	B + C
2,5	1400	B	14,080	3,569	8,747	100,07	7,564	B
5	1250	B	14,107	3,570	8,748	100,24	7,569	B + C
5	1250	C	5,401					B + C
5	1400	B	14,075	3,572	8,747	100,07	7,565	B
7,5	1250	C	5,399					C
10	1400	B	14,081	3,568	8,747	100,09	7,563	B + C
10	1550	B	14,065	3,571	8,746	100,09	7,563	B
12,5	1400	B	14,092	3,568	8,740	100,18	7,562	B + C
12,5	1550	B	14,066	3,563	8,740	100,05	7,556	B
15	1400	C	5,391					B + C
15	1550	B	14,071	3,560	8,737	100,10	7,553	B
17,5	1400	C	5,389					C
17,5	1550	B	14,071	3,562	8,746	100,11	7,557	B
20	1400	C	5,386					C
20	1550	B	14,075	3,564	8,732	100,11	7,555	B + C
22,5	1550	B	14,041	3,556	8,742	99,99	7,554	B + C
22,5	1550	C	5,383					B + C
25	1550	C	5,381					C
30	1550	C	5,376					C
50	1550	C	5,355					C
70	1550	C	5,334					C
85	1550	C	5,318					C
100	1250	C	5,300					C

+)
Fehlergrenzen:
für B-Typ: $a \pm \leq 0,01 \text{ Å}$, $b \pm \leq 0,003 \text{ Å}$, $c \pm \leq 0,006 \text{ Å}$,
 $B \pm \leq 0,05^\circ$
für C-Typ: $\frac{a}{2} \pm \leq 0,001 \text{ Å}$

++) bzw. $\frac{a}{2}$ für C-Typ

Tabelle 38: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $GdO_{1,5}-YO_{1,5}$

Temperatur [°C]	Zusammensetzung [Mol-% $YO_{1,5}$] der B-Typ-Phase ($\pm 0,5$)	der C-Typ-Phase (± 1)
1250	0- 1	6 -100
1400	0- 9	15,5-100
1550	0-18	23,0-100

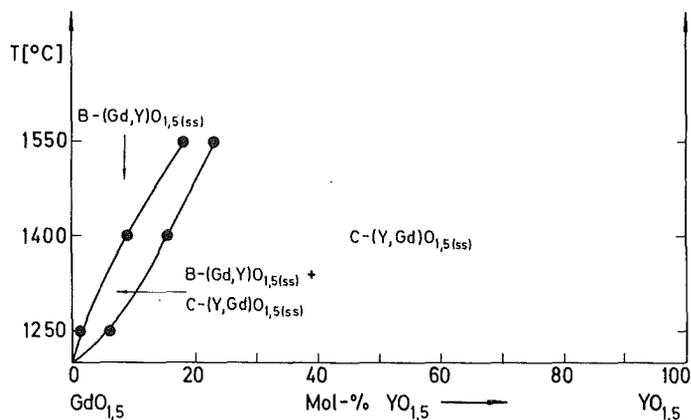


Abbildung 19: Phasendiagramm des Systems $GdO_{1,5}-YO_{1,5}$

Tabelle 39: Im System $TbO_{1,5}-YO_{1,5}$ auftretende Phasen mit ihren Gitterkonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. (Die Gitterkonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur für von den angegebenen Temperaturen abgeschreckte Proben).

$x_{YO_{1,5}}$ [Mol-%]	Temp. [°C] (± 20)	$\frac{a}{2}$ [Å] ($\pm 0,001$)	Phasen
0	1550	5,365	C
6	1400	5,361	C
10	1550	5,359	C
20	1550	5,352	C
40	1550	5,341	C
60	1550	5,327	C
80	1550	5,315	C
100	1250	5,300	C

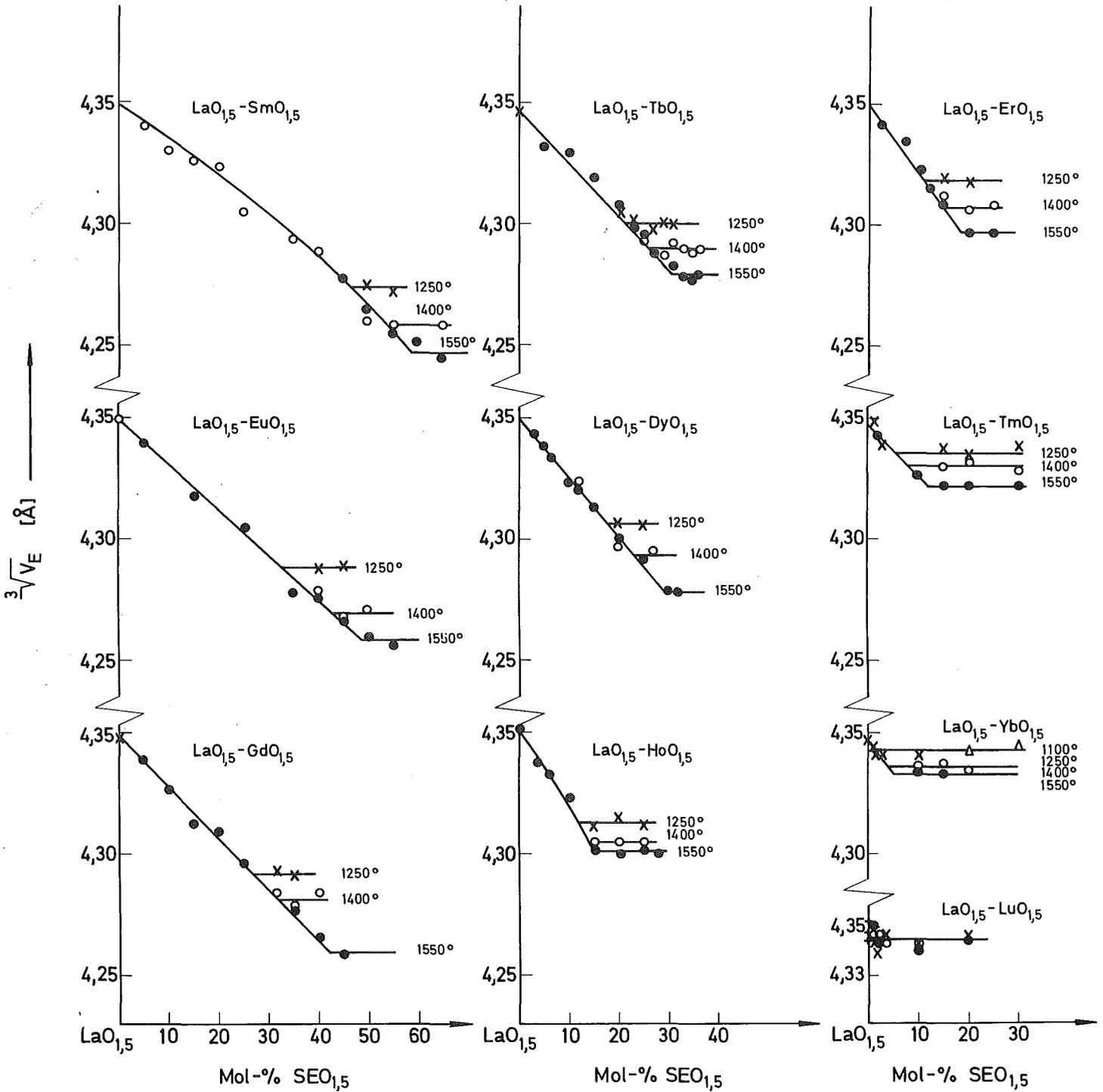


Abbildung 20: Verlauf von $\sqrt[3]{V_E}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in den Systemen $LaO_{1,5}-SmO_{1,5}$ ($EuO_{1,5}$ bis $LuO_{1,5}$) A-Typ-Phase

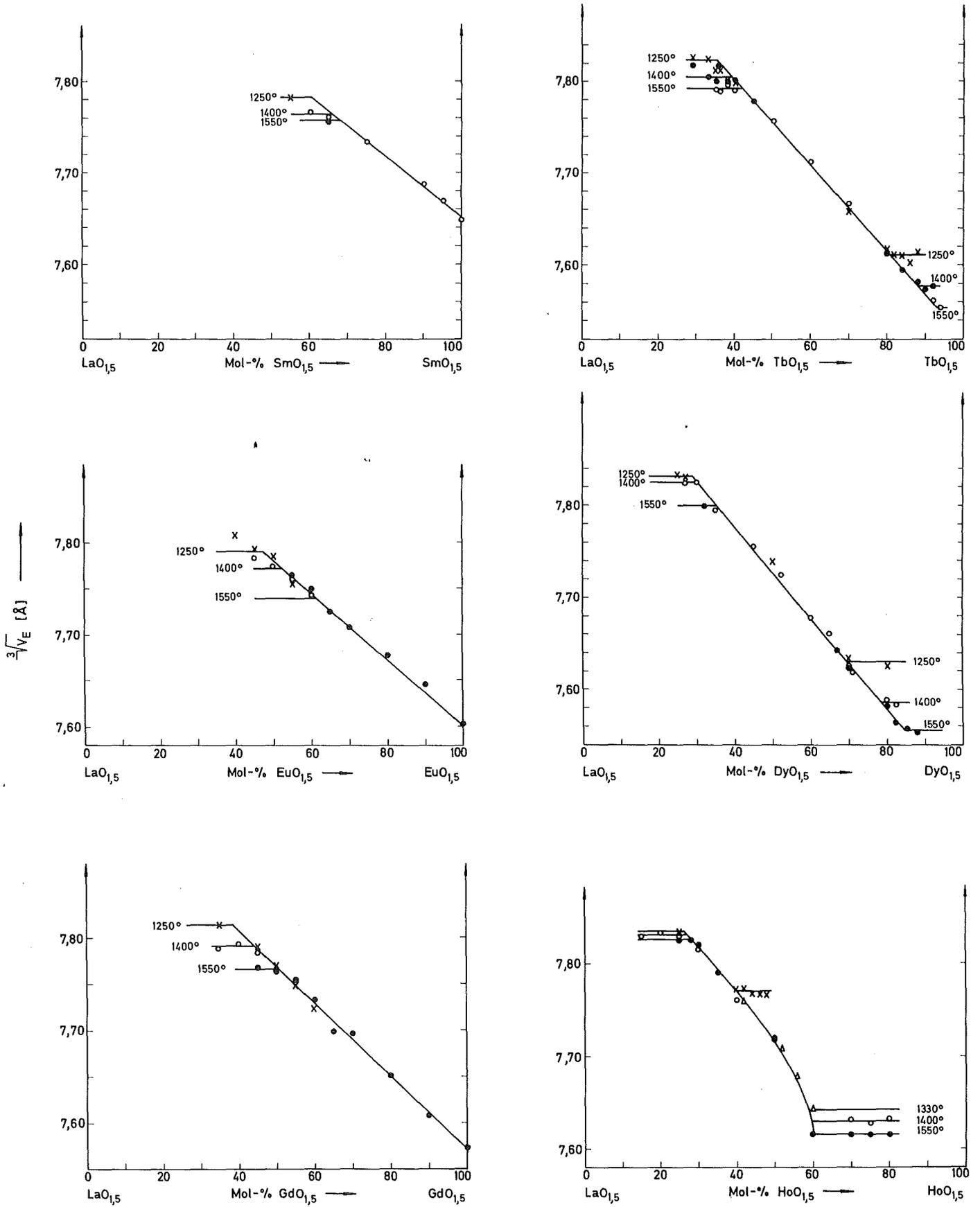


Abbildung 21: Verlauf von $\sqrt[3]{V_E}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in den Systemen LaO_{1,5}-SmO_{1,5} (EuO_{1,5} bis HoO_{1,5}) B-Typ-Phase

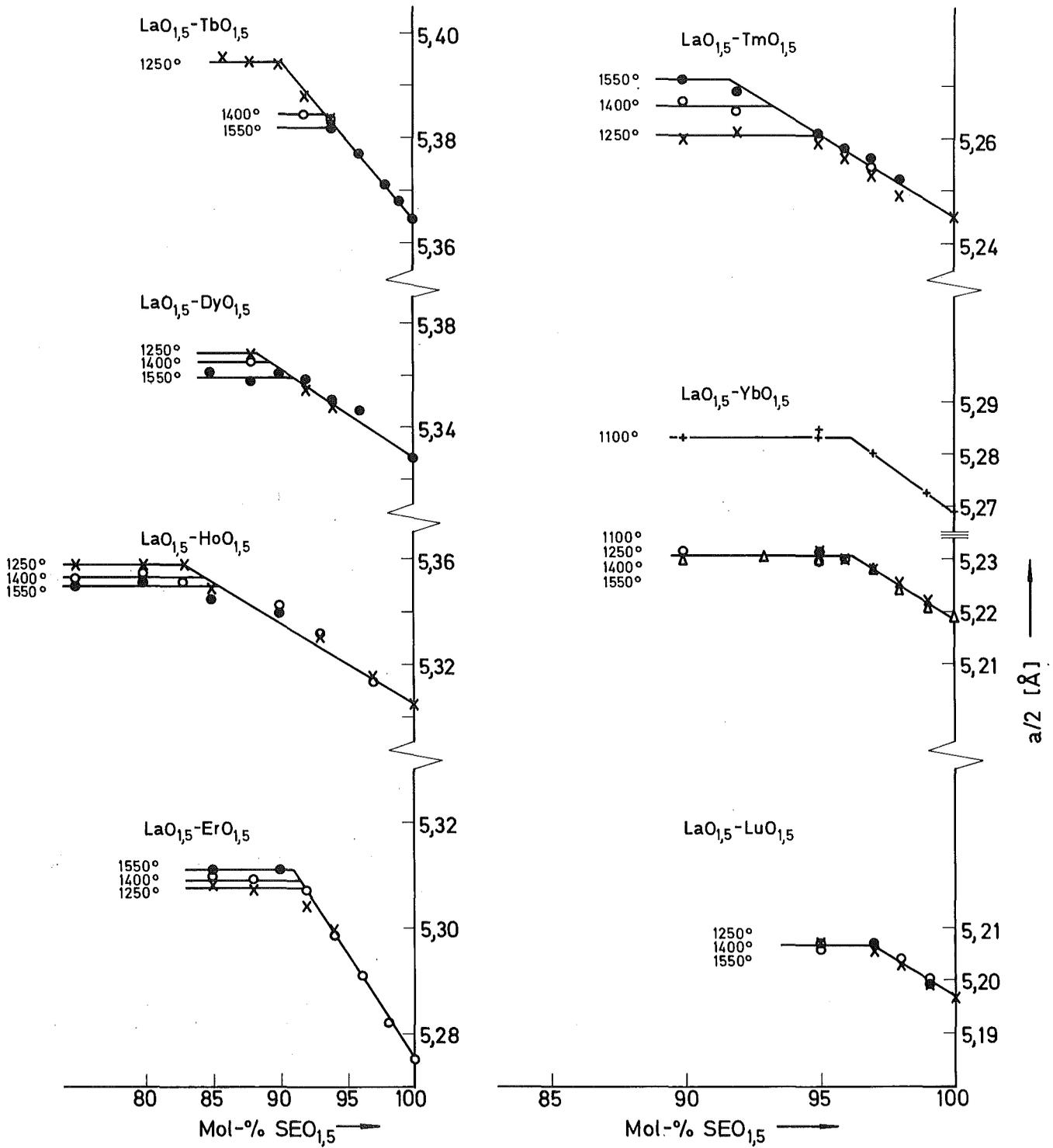


Abbildung 22: Verlauf von $\frac{a}{2}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in den Systemen LaO_{1,5}-TbO_{1,5} (DyO_{1,5} bis LuO_{1,5}) C-Typ-Phase

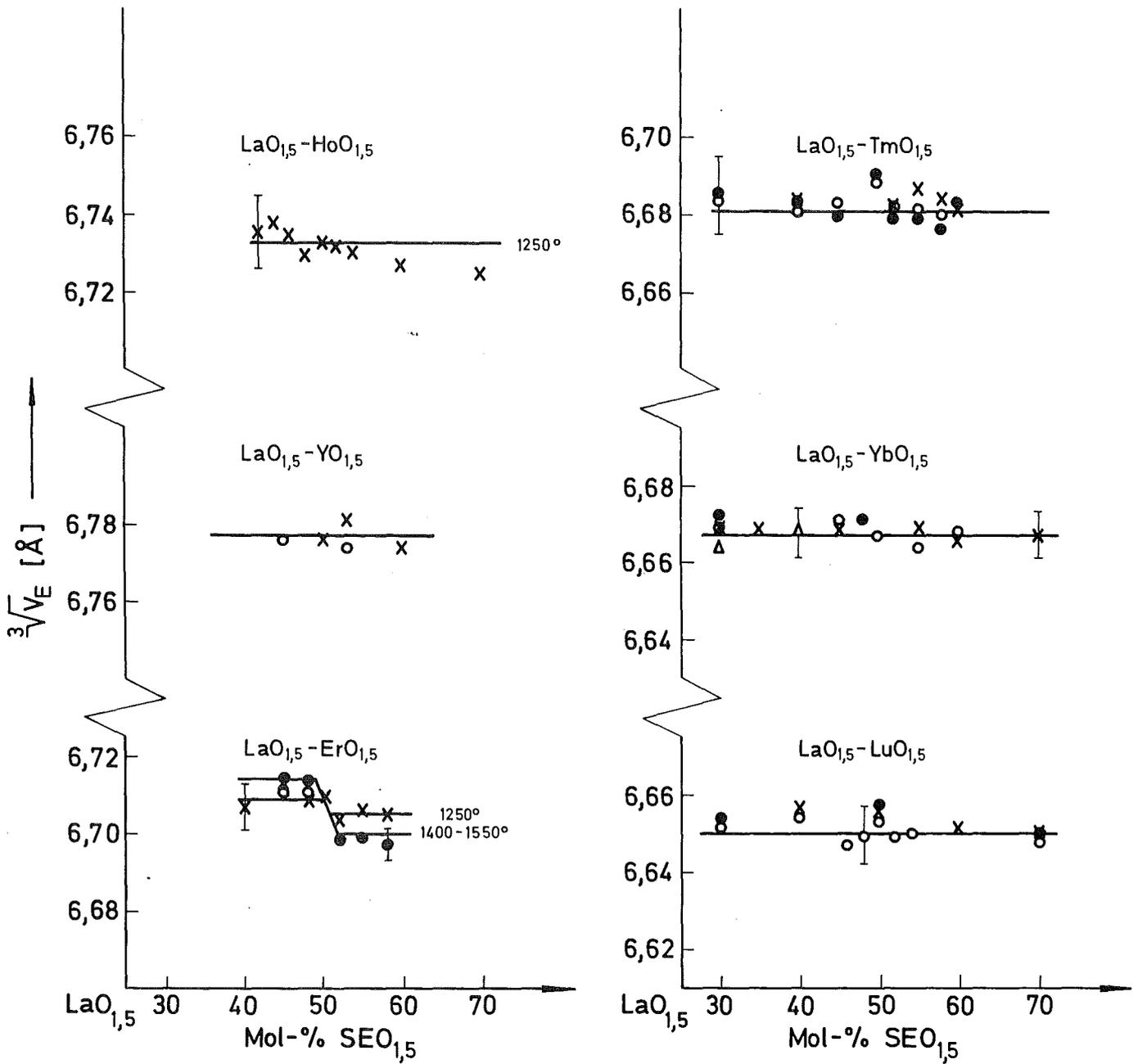


Abbildung 23: Verlauf von $3\sqrt[3]{V_E}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in den Systemen $\text{LaO}_{1,5}-\text{YO}_{1,5}$ ($\text{HoO}_{1,5}$ bis $\text{LuO}_{1,5}$) Perowskit-Phase

2.3.6. Die Systeme $\text{HoO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ bis $\text{LuO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

In diesen Oxidsystemen tritt im untersuchten Temperaturbereich wie schon im System $\text{TbO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ nur noch der kubische C-Typ auf, so daß eine lückenlose Mischkristallbildung zu erwarten ist, wie experimentell für ausgewählte Proben nachgewiesen wurde.

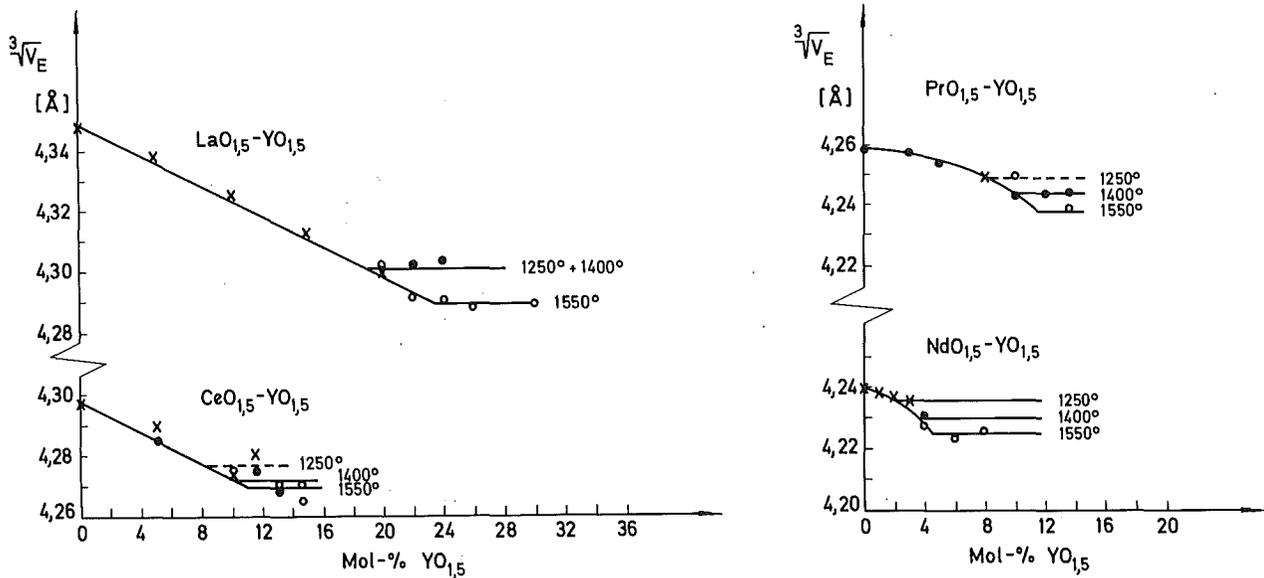


Abbildung 24: Verlauf der $\sqrt[3]{V_E}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in den Systemen $\text{MO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ (M = La, Ce, Pr, Nd) A-Typ-Phase

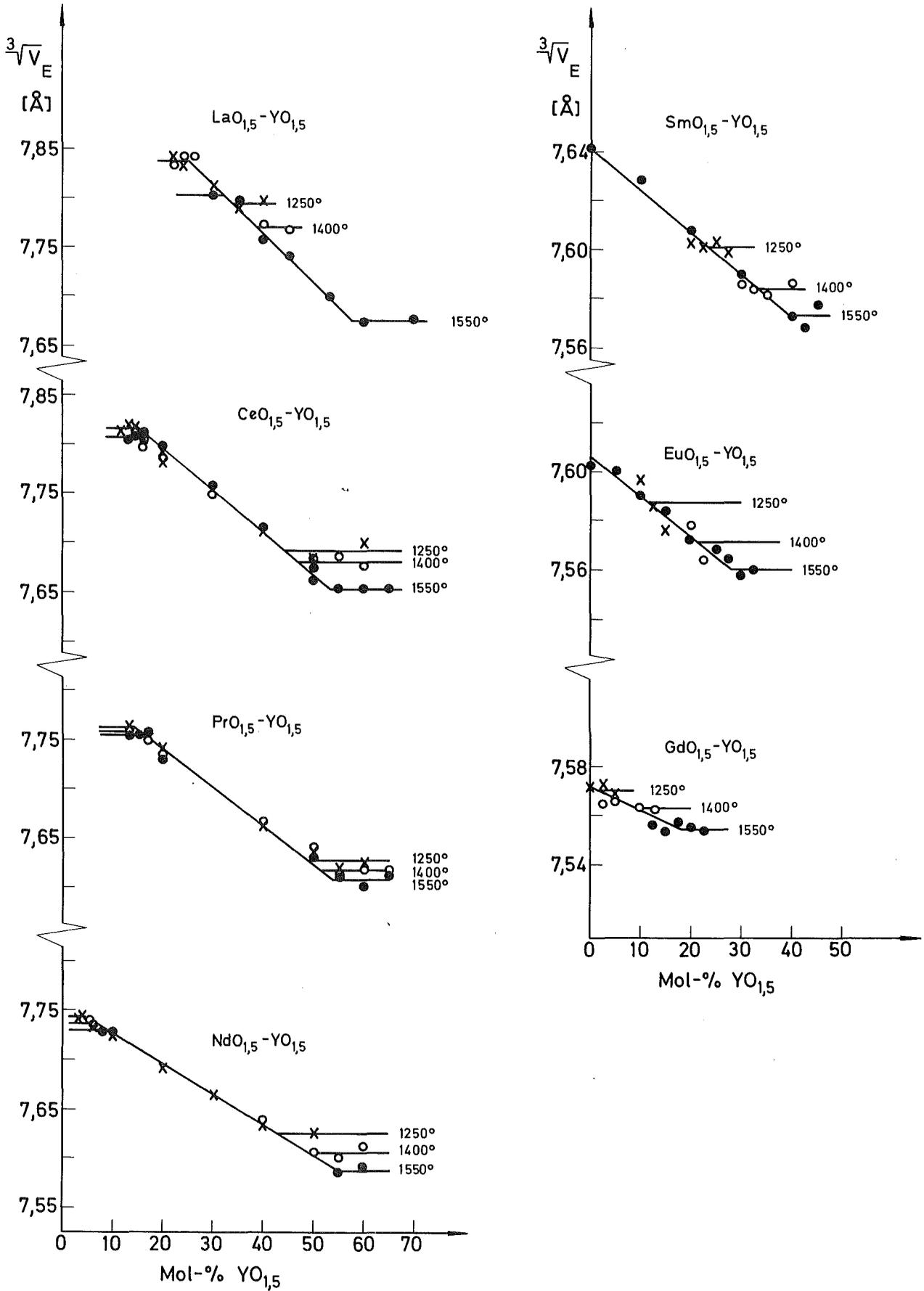


Abbildung 25: Verlauf der $\sqrt[3]{V_E}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in den Systemen $\text{MO}_{1,5}-\text{YO}_{1,5}$ (M = La bis Gd) B-Typ-Phase

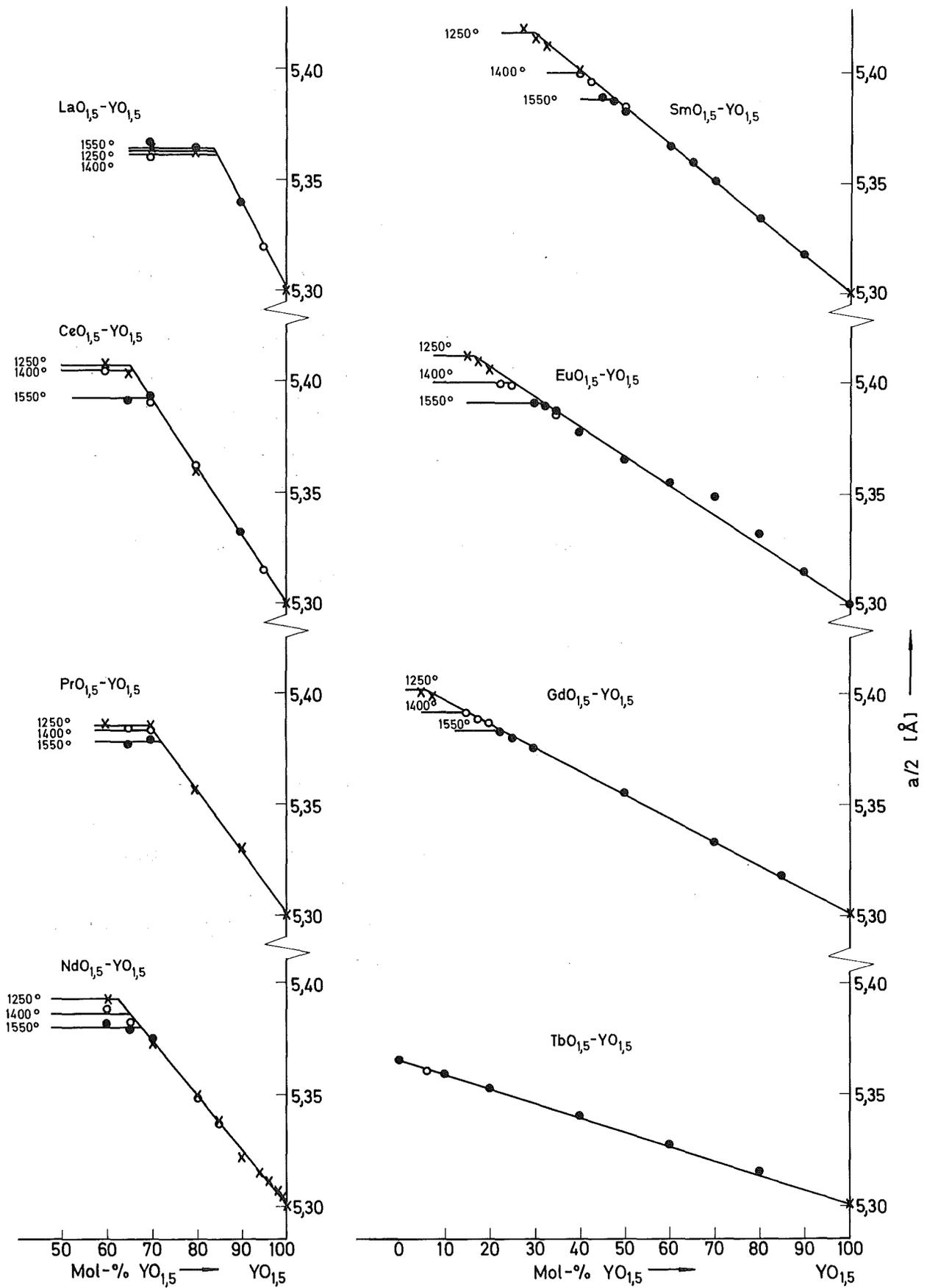


Abbildung 26: Verlauf von $\frac{a}{2}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in den Systemen $MO_{1,5}-YO_{1,5}$ (M = La bis Tb)
C-Typ-Phase

2.4. Zur Existenz der Perowskite PrLuO_3 und NdLuO_3

Darstellung von PrLuO_3

Äquimolare Lösungen von Pr_6O_{11} und $\text{LuO}_{1,5}$ in Salpeter- bzw. Perchlorsäure werden im Verhältnis 1:1 zusammengegeben. Durch Zugabe von carbonatfreiem Ammoniak wird ein Mischhydroxid gefällt, das nach Trocknung im Tiegelofen bei ca. 800°C vorgeglüht wird. Anschließend wird die so erhaltene Substanz verrieben. In einem Iridiumtiegel wird das Mischoxid bei 1550°C einen Tag getempert, danach noch im Wasserstoffstrom abgeschreckt und vollends abgekühlt.

PrLuO_3 ist eine hellgrüne Substanz mit orthorhombischer Perowskitstruktur und den Gitterkonstanten

$$\begin{aligned} a &= 5,754 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 5,986 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 8,319 \pm 0,004 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Ein analoger Versuch zur Darstellung von NdLuO_3 ergab bei einer Reaktionstemperatur von 1550°C ein reines Mischoxid vom B-Typ, bei einer Reaktionstemperatur von 1250°C bzw. 1100°C und einer Reaktionszeit von einer Woche erhielten wir NdLuO_3 neben festen Lösungen vom B- und C-Typ. Vorläufige Werte der Gitterkonstanten von NdLuO_3 sind:

$$\begin{aligned} a &= 5,781 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ b &= 5,964 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ c &= 8,373 \pm 0,01 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

PRAEP.9 LA-HO 1250 GRAD 50 HO 50 LA PEROWSKIT-TYP

CRYSTAL SYSTEM - ORTHORHOMBIC

P=0 Q=0 R=0 W=1 RC=0 LAMBDA AV = 1.54178 ALPHA 1= 1.54050 ALPHA 2= 1.54433

SUMVSQ/(N-K-1)SUMW SUM W
 0.6094535E-08 0.8000000E 01

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
0.	2.	0.	14.67	14.65	0.02	0.06411	0.06397	0.00014	0.	1.00
1.	1.	2.	14.90	14.89	0.02	0.06615	0.06600	0.00015	0.	1.00
2.	0.	0.	15.19	15.19	0.00	0.06866	0.06866	0.00000	0.	1.00
2.	2.	0.	21.36	21.36	0.01	0.13270	0.13263	0.00007	0.	1.00
1.	3.	2.	26.12	26.13	-0.00	0.19387	0.19393	-0.00006	0.	1.00
0.	2.	4.	26.22	26.23	-0.01	0.19525	0.19533	-0.00008	0.	1.00
2.	0.	4.	26.57	26.57	0.01	0.20010	0.20002	0.00008	0.	1.00
3.	1.	2.	26.80	26.80	-0.01	0.20325	0.20332	-0.00007	0.	1.00

LATTICE CONSTANTS		PROBABLE ERRORS	
A	=	5.88385	0.00187
B	=	6.09597	0.00193
C	=	8.50783	0.00270
ALPHA	=	90.000	0.0
BETA	=	90.000	0.0
GAMMA	=	90.000	0.0

DRIFT CONSTANTS

G= 0.0 I= 0.0 J= 0.0

Tabelle 40: Röntgenographische Daten von LaHoO₃. Ausgabe der Berechnung der Gitterkonstanten mit dem Programm B106 an der Rechenanlage IBM 360/365 (s. S. 95)

181

FRLUC3 1550 GRAD

CRYSTAL SYSTEM - ORTHORHOMBIC

F=0 G=0 R=C W=1 RC=C LAMBDA AV = 1.54178 ALPHA 1= 1.5405) ALPHA 2= 1.54433

SUMVSG/(N-K-1)SUMW C.8278835E-08 SLM W C.1400000E 02

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
0.	2.	0.	14.96	14.93	0.04	0.05665	0.06634	0.00031	0.	1.00
1.	1.	2.	15.25	15.22	0.04	0.06923	0.06888	0.00035	0.	1.00
2.	0.	0.	15.56	15.54	0.02	0.07195	0.07181	0.00015	0.	1.00
0.	2.	1.	15.89	15.89	0.00	0.07496	0.07493	0.00004	0.	1.00
0.	2.	2.	18.51	18.50	0.01	0.10084	0.10068	0.00015	0.	1.00
1.	1.	3.	19.54	19.54	0.00	0.11187	0.11182	0.00005	0.	1.00
2.	2.	0.	21.80	21.82	-0.02	0.13791	0.13815	-0.00023	0.	1.00
2.	2.	1.	22.51	22.50	0.01	0.14657	0.14649	0.00008	1.	1.00
1.	3.	2.	26.66	26.65	0.01	0.20133	0.20123	0.00010	1.	1.00
0.	2.	4.	26.80	26.81	-0.00	0.20336	0.20338	-0.00002	1.	1.00
2.	0.	4.	27.19	27.19	0.00	0.20887	0.20884	0.00002	1.	1.00
3.	1.	2.	27.42	27.43	-0.00	0.21214	0.21215	-0.00001	1.	1.00
2.	2.	3.	27.63	27.63	-0.00	0.21500	0.21507	-0.00007	1.	1.00
1.	3.	3.	29.59	29.61	-0.02	0.24383	0.24409	-0.00026	1.	1.00

LATTICE CONSTANTS

PROBABLE ERRORS

A	=	5.75355	0.00276
B	=	5.98602	0.00287
C	=	8.31924	0.00399
ALPHA	=	90.000	0.0
BETA	=	90.000	0.0
GAMMA	=	90.000	0.0

DRIFT CONSTANTS

G= 0.0 I= 0.0 J= 0.0

Tabelle 41: Röntgenographische Daten von PrLuO₃. Ausgabe der Berechnung der Gitterkonstanten mit dem Programm B106 an der Rechenanlage IBM 360/365 (s. S. 95)

NELU03 1250 70 PEROWSKIT +B +C

CRYSTAL SYSTEM - ORTHORHOMBIC

F=0 G=0 R=0 W=1 RC=C LAMBDA AV = 1.54178 ALPHA 1= 1.54051 ALPHA 2= 1.54433

SUMVSG/ (N-K-1)SUMW SUM W
0.7048493E-07 0.7000000E 01

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
0.	2.	0.	14.93	14.98	-0.05	0.06642	0.06683	-0.00040	0.	1.00
1.	1.	2.	15.21	15.16	0.05	0.06888	0.06840	0.00048	0.	1.00
2.	0.	0.	15.48	15.47	0.02	0.07128	0.07114	0.00015	0.	1.00
2.	2.	0.	21.79	21.80	-0.01	0.13785	0.13796	-0.00011	0.	1.00
1.	3.	2.	26.73	26.71	0.02	0.20231	0.20205	0.00026	0.	1.00
0.	2.	4.	26.73	26.74	-0.01	0.20231	0.20247	-0.00016	0.	1.00
3.	1.	2.	27.31	27.32	-0.01	0.21057	0.21067	-0.00010	0.	1.00

LATTICE CONSTANTS

PROBABLE ERRORS

A	=	5.78068	0.00621
B	=	5.96417	0.00641
C	=	8.37255	0.00899
ALPHA	=	90.000	0.0
BETA	=	90.000	0.0
GAMMA	=	90.000	0.0

DRIFT CONSTANTS

G= 0.0 I= 0.0 J= 0.0

Tabelle 42: Röntgenographische Daten von NdLuO₃. Ausgabe der Berechnung der Gitterkonstanten mit dem Programm B106 an der Rechenanlage IBM 360/365 (s. S. 95)

2.5. Ergebnisse der Untersuchungen in den Systemen $\text{LaO}_{1,5}\text{-SEO}_{1,5}$ und $\text{SEO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ (SE = La-Lu)

2.5.1. Verlauf der Phasenbreiten in Abhängigkeit vom Radienunterschied

Tragen wir die Breiten der einzelnen Phasen gegen den Ionenradius der SE^{3+} auf, so ergibt sich ein charakteristisches Bild. Da der Kationenradius mit steigender Ordnungszahl jedoch abnimmt, wurde die folgende Diskussion auf der Basis der Ordnungszahl anstelle des Ionenradius durchgeführt.

2.5.1.1. Verlauf der Phasenbreiten in den Systemen $\text{LaO}_{1,5}\text{-SEO}_{1,5}$

Die Breite der A-Phase nimmt vom System $\text{LaO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$ bis zum System $\text{LaO}_{1,5}\text{-LuO}_{1,5}$ ab und zwar bei allen Temperaturen. Wir haben, um die Übersichtlichkeit zu erhalten, nur die Breiten für die beiden Randtemperaturen in Abbildung 27 eingetragen. In dieser Kurve ist ein Sprung: Bis zum System $\text{LaO}_{1,5}\text{-DyO}_{1,5}$ verläuft sie ziemlich gleichmäßig, um im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-HoO}_{1,5}$ schroff abzufallen. Wie schon oben gesagt wurde, zeigt die A-Phase im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-ErO}_{1,5}$ wieder eine größere Breite, um von dort gleichmäßig kleiner zu werden. Gut passen in diesen Kurvenzug die Werte für das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$, die deshalb hier eingefügt wurden.

Für die Breite der B- und der C-Phasen in Abhängigkeit vom Kationenradius des SE-Partners ergibt sich ein völlig anderes Bild (Abb. 28 u. 29). Die Kurven zeigen ein Maximum, und zwar steigt die Breite der B-Phase vom System $\text{LaO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$ an bis zum System $\text{LaO}_{1,5}\text{-TbO}_{1,5}$, um von dort wieder abzufallen, bis sie im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-ErO}_{1,5}$ verschwunden ist. Die Breite der C-Phase steigt, vom $\text{LaO}_{1,5}\text{-TbO}_{1,5}$ -System aus an, um ihr Maximum im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-HoO}_{1,5}$ zu erreichen. Von da aus wird sie, bis zum System $\text{LaO}_{1,5}\text{-LuO}_{1,5}$, immer kleiner.

2.5.1.2. Verlauf der Phasenbreiten in den Systemen $\text{SEO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Die entsprechenden Darstellungen für die Systeme $\text{SEO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ zeigen (Abb. 30-32):

Die Breite der A-Phase nimmt mit sinkendem Kationenradius (und sinkender Radiendifferenz) ab, während die der B-Phase zunächst zunimmt, im System $\text{NdO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ ein Maximum durchläuft, um dann bis zum System $\text{GdO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ abzunehmen. Die C-Phase wird mit sinkender Radiendifferenz immer breiter, bis im System $\text{TbO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ schließlich lückenlose Mischkristallbildung auftritt.

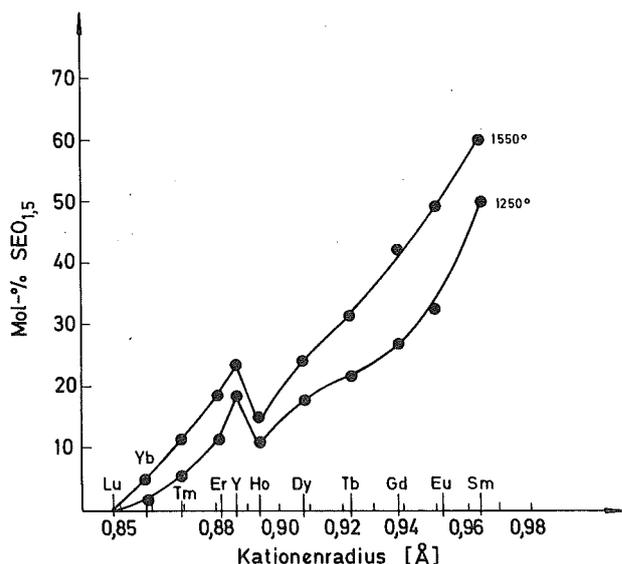


Abbildung 27: Verlauf der Breite der A-Phasen in Abhängigkeit vom Ionenradius in den Systemen $\text{LaO}_{1,5}\text{-SEO}_{1,5}$

In allen drei Darstellungen fällt auf, daß die Breiten der Phasen im System $\text{CeO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ aus einem glatten Kurvenverlauf herausfallen. Wir deuteten diese Erscheinung so:

Die Reduktion von CeO_2 zu $\text{CeO}_{1,5}$ ist quantitativ nur sehr schwer durchführbar, erhaltenes $\text{CeO}_{1,5}$ sogar pyrophor. Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei dem hier beschriebenen $\text{CeO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ -System festgestellt. Dieser Schwierigkeit wurde experimentell insofern Rechnung getragen, als sämtliche Reduktionen mit extrem gereinigtem Wasserstoff ($p(\text{O}_2) \lesssim 10^{-26}$ atm (35)) durchgeführt wurden und die Proben anschließend in einer mit Reinstargon gespülten Handschuhbox weiter verarbeitet wurden.

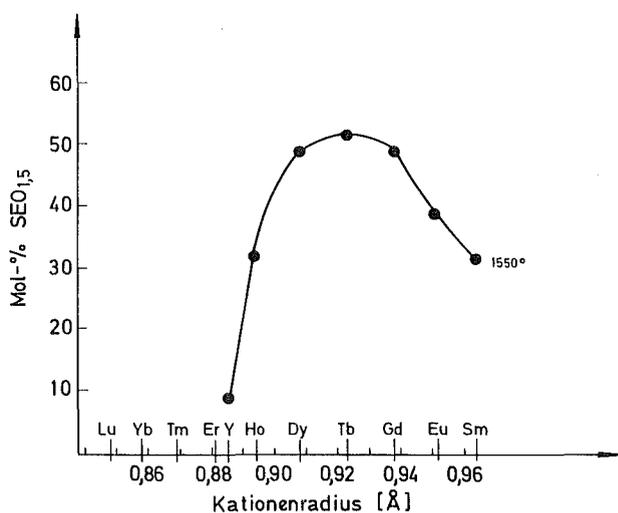


Abbildung 28: Verlauf der Breite der B-Phasen in Abhängigkeit vom Ionenradius in den Systemen $\text{LaO}_{1,5}\text{-SEO}_{1,5}$

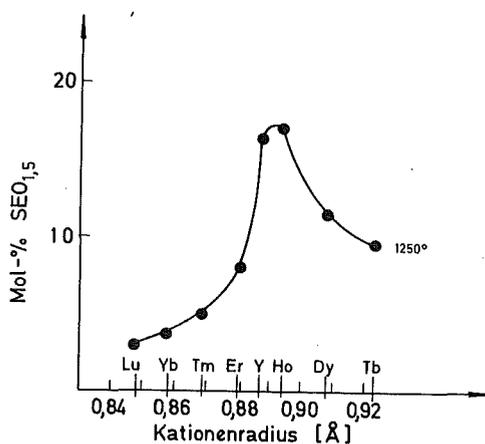


Abbildung 29: Verlauf der Breite der C-Phasen in Abhängigkeit vom Ionenradius in den Systemen $\text{LaO}_{1,5}\text{-SEO}_{1,5}$

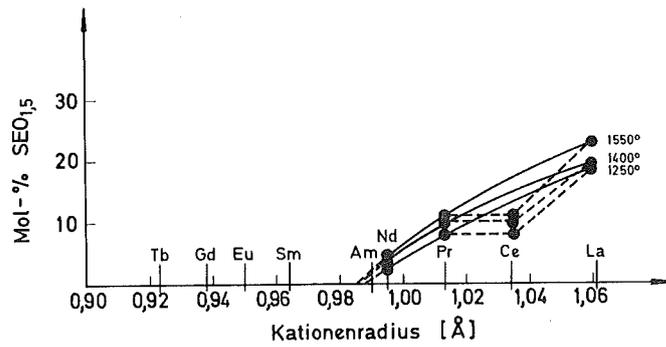


Abbildung 30: Verlauf der Breite der A-Phasen in Abhängigkeit vom Ionenradius in den Systemen $\text{SEO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

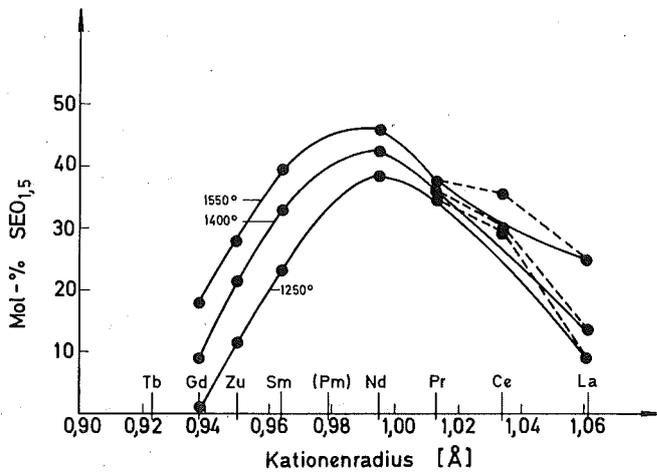


Abbildung 31: Verlauf der Breite der B-Phasen in Abhängigkeit vom Ionenradius in den Systemen $\text{SEO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

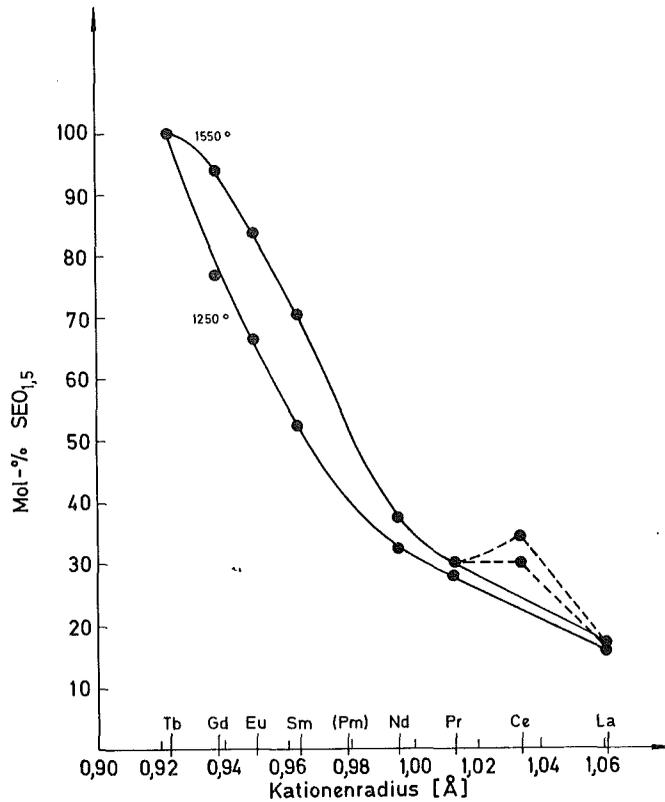


Abbildung 32: Verlauf der Breite der C-Phasen in Abhängigkeit vom Ionenradius in den Systemen $\text{SEO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$

Die in den Abbildungen 30 bis 32 für das System $\text{CeO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ festgestellten Phasengrenzen fallen aus der Reihe, falls man für den Ionenradius für Ce^{3+} den Literaturwert einsetzt.

Die Phasenbreiten entsprechen einem bedeutend kleineren Ionenradius, wie er für eine gemischte Wertigkeitsstufe $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ zutreffen würde. Daher scheinen die in Abschnitt 2.3.2. beschriebenen Untersuchungen eher für ein System $\text{CeO}_{1,5+x}\text{-YO}_{1,5}$ als für ein System $\text{CeO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ charakteristisch zu sein.

Im Falle der reinen A- bzw. C-Phasen kann dieser Befund auch mit den reinen Oxiden vom A- bzw. C-Typ korreliert werden, da beide binären Oxidtypen auch mit geringem Sauerstoff-Überschuß aufzutreten vermögen. Im Falle der Oxide vom monoklinen B-Typ war ein überstöchiometrisches Oxid $\text{B-SEO}_{1,5+x}$ bisher nicht bekannt. Der Verlauf der Kurve in Abbildung 31 deutet jedoch an, daß zumindest in ternären Oxidphasen ein B-Oxid mit Sauerstoffüberschuß $\text{B-(SE,SE')O}_{1,5+x}$ existent sein dürfte.

Eine nach der Präparation erfolgte Oxidation der Mischoxide dürfte auszuschließen sein, da diese Experimentiertechnik bei den ebenfalls extrem oxidationsempfindlichen Fluoritphasen mit U(IV) erfolgreich angewandt wurde. Ferner veränderten die im Wasserstoffstrom abgeschreckten Proben bei der Weiterverarbeitung ihre Farbe nicht. (Eine genauere Untersuchung dieses am Ende der Arbeit aufgetretenen Befundes war wegen eingeschränkter Arbeitsmöglichkeiten infolge eines Laborbrandes nicht mehr möglich).

2.5.2. Verlauf der Grenzzradien mit der Zusammensetzung

Wie schon in der Einleitung erwähnt, versuchten wir, Grenzzradien für die Existenz der polymorphen Modifikationen zu finden, indem wir durch Mischoxiddarstellungen "mittlere Kationenradien" erzeugten.

Nehmen wir die Änderung des mittleren Kationenradius mit der Zusammensetzung linear an, so würde man zunächst erwarten, daß jedesmal, wenn eine Mischoxidphase ihre Grenzzzusammensetzung erreicht hat, auch derselbe Wert für den mittleren Radius auftritt. Wir fanden jedoch eine andere Abhängigkeit.

Wir nahmen eine lineare Änderung des mittleren Kationenradius mit dem Logarithmus der Zusammensetzung an. Trägt man in dieses Diagramm die mittleren Grenzzradien, also die so definierten mittleren Kationenradien einer Grenzzzusammensetzung von Systemen ein, die ein gemeinsames Oxid als Reaktionspartner besitzen, z.B. $\text{LaO}_{1,5}\text{-SEO}_{1,5}$ oder $\text{SEO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$, so lassen sie sich in guter Näherung durch eine Gerade verbinden. Die Steigung dieser Geraden ist, wie nicht anders zu erwarten, temperaturabhängig (Abb. 33). Unter Annahme folgender Näherung: der mittlere Ionenradius \bar{r} eines Mischoxids $(0,99 A, 0,01 B)\text{O}_{1,5}$ ist gleich r_A (r_A = Radius des größeren Kations A), schneiden sich die Verbindungsgeraden der Grenzzradien für verschiedene Temperaturen

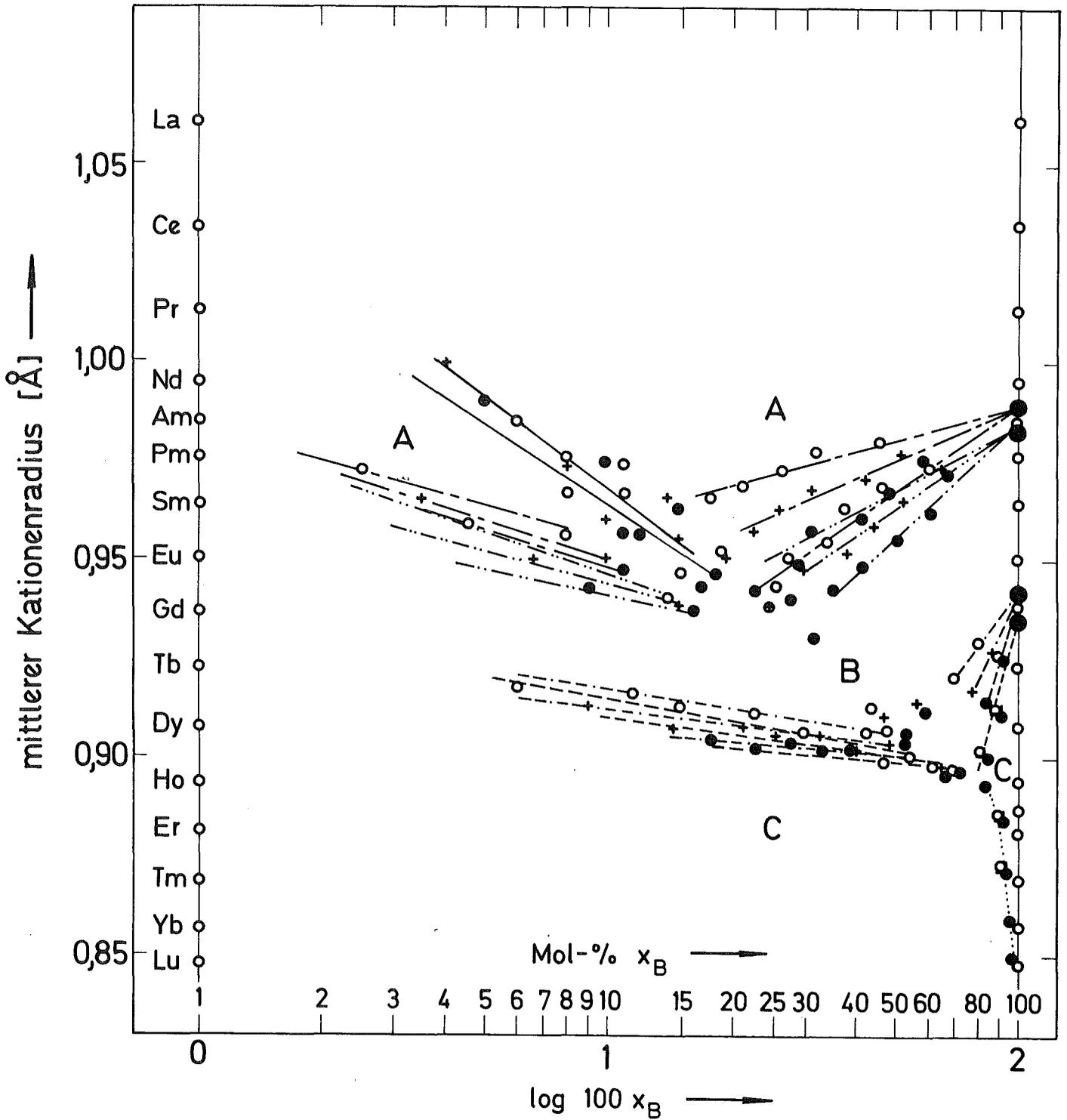


Abbildung 33: Verlauf der mittleren Grenzradien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung:

- : der A-Typ-Phase zum (A+B)-Zweiphasengebiet
- : der B-Typ-Phase zum (A+B)-Zweiphasengebiet
- : der A-Typ-Phase zum (A + Perowskit)-Zweiphasengebiet
- : der B-Typ-Phase zum (B+C)-Zweiphasengebiet
- : der C-Typ-Phase zum (B+C)-Zweiphasengebiet
- : der C-Typ-Phase zum (Perowskit+C)-Zweiphasengebiet

o = 1250°C, + = 1400°C, ● = 1550°C

auf der rechten Ordinate bei einem Wert für einen Grenzzradius, der unserer Erwartung recht gut entspricht. Wir nennen ihn im Folgenden "extrapolierter Grenzzradius".
Voraussetzung: Der größere Radius wird auf der linken Ordinate abgetragen. (M.a.W.: der mittlere Kationenradius werde von links nach rechts kleiner).

Das Diagramm läßt sich nun zur Abschätzung von Grenzzusammensetzungen binärer Lanthanidenmischoxide verwenden.

Beispiel: Es seien für 1400°C die Grenzzusammensetzungen im System $\text{PrO}_{1,5}\text{-TbO}_{1,5}$ gesucht. Wir hatten das System $\text{PrO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$ untersucht, seine mittleren Grenzzradien sind also eingetragen. Wir finden sie auf der Verbindungslinie $r_{\text{Pr}^{3+}} - r_{\text{Y}^{3+}}$. Von den "extrapolierten Grenzzradien" ziehen wir nun Geraden durch diese Punkte für 1400°C : Die Schnittpunkte dieser Geraden mit der Verbindungslinie $r_{\text{Pr}^{3+}} - r_{\text{Tb}^{3+}}$ ergeben die Grenzzusammensetzungen, die auf der Abszisse abgelesen werden. Wir finden so (die experimentellen Ergebnisse von Brauer und Pfeiffer (23) sind darunter eingetragen):

für die A-Typ-Phase, die B-Typ-Phase und die C-Typ-Phase

0-16,5	24,5-78	92-100
0-17	17-80	92-100 .

Daß Brauer und Pfeiffer (entgegen den für solche Systeme zu erwartenden Verhältnisse) kein Zweiphasengebiet zwischen A- und B-Phase angeben (mit Ausnahme einer einzigen zweiphasigen Zusammensetzung bei 15,5 Mol-% $\text{TbO}_{1,5}$ und 1300°C), ist erstaunlich und stört die Übereinstimmung der extrapolierten mit den experimentellen Werten leider erheblich. Bedingung dafür, daß das Diagramm anwendbar ist, ist ein genügend großer Kationenunterschied. Bei der Prüfung mit dem System $\text{AmO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$ versagt es. Allerdings sollte der Kationenunterschied klein genug sein, um keine Verbindungsbildung eintreten zu lassen, also kleiner als $(r_{\text{La}^{3+}} - r_{\text{Ho}^{3+}})$.

Beschreibung des Diagrammes:

Für den Verlauf des "mittleren Ionenradius" mit der Zusammensetzung gilt:

$$\bar{r} = r_A - c \cdot \log x_B; \text{ wobei } c = \frac{1}{2}(r_A - r_B) \quad \begin{array}{l} r_A = \text{Radius des größeren,} \\ r_B = \text{Radius des kleineren} \\ \text{Kations.} \end{array}$$

Der Verlauf der "mittleren Grenzradien" ist für eine Reihe von binären Systemen mit einem gemeinsamen Partneroxid gegeben durch $\bar{r}_{\text{grenz}} = a \log x_{\text{grenz},B} + (r_{o,\text{grenz}} - 2a)$

$r_{o,\text{grenz}}$ = Schnittpunkt der Verbindungsgeraden der Grenzradien für verschiedene Temperaturen auf der rechten Ordinate.

$x_{\text{grenz},B}$ = Grenzzusammensetzung, bezogen auf das Partneroxid mit dem kleineren Kationenradius.

a muß empirisch ermittelt werden, und ist unter anderem eine Funktion der Temperatur.

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich für die Grenzzusammensetzung eines Mischoxids die Gleichung

$$\log x_{\text{grenz},B} = \frac{r_A + 2a - r_{o,\text{grenz}}}{a + c}$$

und für den Grenzradius einer bestimmten Phase:

$$\bar{r}_{\text{grenz}} = r_A - \frac{c}{a+c} (r_A + 2a - r_{o,\text{grenz}}).$$

Die einzige Unbekannte ist also jeweils a .

Sind die Phasengrenzen eines Systems genau ausgemessen, so lassen sich also eine Reihe anderer Systeme mit einem der beiden Reaktionspartner als Komponente bezüglich ihrer Grenzzusammensetzungen abschätzen.

3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

3.1.1. Herstellung der Mischoxidpräparate

Die Herstellung der Präparate erfolgte durch Fällen der Mischhydroxide aus 0,1-molaren Lösungen unter ständigem Rühren in der Hitze mit carbonatfreiem Ammoniak. Die Fällungen wurden, zusammen mit dem dabei veraschenden Filtrierpapier, vorgeglüht. Die so erhaltenen Mischoxide wurden im Sauerstoff- oder Wasserstoffstrom im Silitrohr-Ofen getempert. Dabei befanden sie sich in Platintiegeln oder, bei Temperung im Wasserstoffstrom, in Iridiumtiegeln, die in Keramikschieffchen (Degussit 23) aufgestellt waren. Um eine Gleichgewichtseinstellung zu gewährleisten, waren lange Glühdauern nötig: 1 Woche bei 1100°C, 3 Tage bei 1250°C, bei 1400° und 1550°C je 1 Tag. Die Reaktionszeiten im System $\text{AmO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$ wurden noch länger ausgedehnt: 1 Woche bei 1250°C, 3 Tage bei 1400° und 1,5 Tage bei 1550°C.

Die so eingestellten Phasengleichgewichte wurden durch Abschrecken der Proben konserviert. Bei den unter oxidierenden Bedingungen geglühten Präparaten geschah das durch Herausziehen der Proben aus dem Ofen. Die anderen Proben mußten im Wasserstoffstrom abkühlen. Dazu wurden sie in eine kalte und laufend gekühlte Zone des Reaktionsrohres gezogen. Der Ofen wurde dann abgestellt, und die Proben nach dessen Abkühlen herausgenommen.

Folgende (Misch)oxidsysteme wurden im Wasserstoffstrom geglüht: $\text{AmO}_{1,5}$, $\text{AmO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$, $\text{LaO}_{1,5}\text{-TbO}_{1,5}$, $\text{CeO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$, $\text{PrO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ und $\text{TbO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$. Für alle diese Präparate, mit Ausnahme der cerhaltigen, wurde reinster, im Handel erhältlicher Wasserstoff, für die $\text{CeO}_{1,5}$ -haltigen "extrem gereinigter Wasserstoff" nach Erdmann (35) verwendet.

Alle Arbeiten mit Americium wurden in Glove-Boxen durchge-

führt, um radioaktive Kontamination und Inkorporation des Nuklids zu vermeiden. Zwei Glove-Boxen waren durch eine Schleuse zu einer Arbeitseinheit verbunden.

3.1.2. Herstellung der Ausgangslösungen

Zur Herstellung der 0,1-molaren Ausgangslösungen wurden die Sesquioxide der Seltenen Erden, mit Ausnahme von $\text{LuO}_{1,5}$, in HNO_3 gelöst, nachdem sie vorher auf 0,02 mg genau abgewogen waren. $\text{LuO}_{1,5}$ und $\text{AmO}_{1,5}$ wurden in konzentrierter Perchlorsäure gelöst. Die Konzentrationen der Seltenen Erdoxidlösungen wurden komplexometrisch überprüft.

3.2. Ausgangssubstanzen

Sämtliche Oxide besaßen eine Reinheit von mindestens 99,9 %. Wir bezogen die Lanthanidenoxide und das Yttriumoxid von der Fa. Kurt Rasmus, Hamburg, und Lanthanoxid von der Fa. Fluka. Das von der US-AEC, Oak Ridge, gelieferte AmO_2 wurde bei uns nachgereinigt. Nach einer anschließend durchgeführten spektrographischen Analyse bestand die Hauptverunreinigung aus Eisen mit einem Anteil von weniger als 50 ppm.

3.3. Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Die Mischoxide wurden in Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser eingeschmolzen und diese in eine Röntgenkamera von 114,6 mm Durchmesser eingesetzt. Mit Ni-gefilterter CuK_α -Strahlung wurden dann die Debye-Scherrer-Aufnahmen mit Hilfe des Röntgengerätes Kristalloflex II der Fa. Siemens und Halske auf den Röntgenfilm Agfa-Gevaert Strukturix D 10 gemacht bei einer Belichtungszeit von 1,5 Stunden. Die Aufnahmen wurden dann nach der asymmetrischen Methode von Straumanis (36) ausgemessen und die Gitterkonstanten mit der Extrapolationsmethode nach Nelson und Riley (37) bestimmt.

Dieser Rechengang wurde unter Verwendung des Programmes KUGIKO unseres Institutes auf der Rechenanlage IBM 360/65 des Kernforschungszentrums Karlsruhe ausgeführt.

Von den nicht kubischen Substanzen wurden stets Goniometerdiagramme mit dem Gerät "Kristalloflex IV" der Fa. Siemens und Halske unter Verwendung von hochreinem Gold (99,999 %, Fa. Heraeus) als Eichsubstanz aufgenommen. Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe des abgeänderten Programmes B 106 (38) ebenfalls auf der IBM 360/65 berechnet.

Die Präparation der Proben für die Goniometeraufnahmen in den Systemen $\text{AmO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$ und $\text{CeO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ erfolgte in Glove-Boxen, im Falle der Cer-haltigen Proben unter Argon-Schutzgas, um Oxidationen zu vermeiden bzw. einzuschränken. In beiden Fällen wurden die fein gepulverten Proben mit "UHU plus" zu einem Brei verrührt, der auf die Probenträger aufgebracht und glatt gestrichen wurde. Die Cer-Mischoxide wurden nach 24 h Härtingszeit ausgeschleust und schnellstens geröntgt. Bei den Americium-haltigen Proben mußte, um Kontaminationen zu vermeiden, an den Probenträgern haftender Staub noch mit Plastikspray fixiert werden. Nach Antrocknen wurden diese dann in eine wenig kontaminierte Box überführt und nochmals besprüht. Anschließend wurden sie ausgeschleust, mit Tesaband umklebt, so daß nur noch ein "Fenster" zur Substanz frei war und sofort geröntgt. Durch diese umständliche Prozedur vergingen zwischen Präparation des Mischoxids und Röntgenaufnahme 3 bis 4 Tage.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit waren Untersuchungen zur Polymorphie von $^{241}\text{Am}_2\text{O}_3$. Um Widersprüche zu Literaturangaben aufzuklären, ergaben sich umfangreichere Studien an binären Sesquioxidsystemen von f-Elementen. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt darstellen:

- 4.1. Hexagonales A- $\text{AmO}_{1,5}$ ist im Temperaturbereich 900-1550°C die einzige stabile Modifikation von Americiums Sesquioxid; Hinweise für B- $\text{AmO}_{1,5}$ und C- $\text{AmO}_{1,5}$ wurden nicht beobachtet.
- 4.2. Eine Americiums Sesquioxidphase mit monokliner B-Typ-Struktur der Selten-Erd-Oxide wurde durch Einbau von $\text{SmO}_{1,5}$ erhalten. Im Temperaturbereich 1250 bis 1550°C existiert diese Phase bei einem Einbau von mindestens 27,5 Mol-% $\text{SmO}_{1,5}$ bis hin zu reinem B- $\text{SmO}_{1,5}$. Reflexe von B-(Am,Sm) $\text{O}_{1,5}$ tauchen auf den Röntgendiagrammen schon bei 8-10 Mol-% $\text{SmO}_{1,5}$ auf, so daß die wahrscheinlichste Erklärung für das in der Literatur postulierte B- $\text{AmO}_{1,5}$ die Verwendung eines stark verunreinigten Am-241-Präparats war.
- 4.3. Um ein vollständiges Bild über Phasenbeziehungen in ternären Selten-Erd-Oxid-Systemen zu erhalten und die z.T. erheblich streuenden Literaturangaben besser verstehen zu können, wurden die Phasenbeziehungen in den zwei Reihen $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{SEO}_{1,5}$ (SE = Ce-Lu) und $\text{YO}_{1,5}$ - $\text{SE}'\text{O}_{1,5}$ (SE' = La-Lu) im Temperaturbereich 1250°C bis 1550°C systematisch untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:
 - 4.3.1. In den Systemen $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{CeO}_{1,5}$ ($\text{PrO}_{1,5}$, $\text{NdO}_{1,5}$) liegt eine vollständige Mischbarkeit der Einzeloxide vom hexagonalen A-Typ vor. In den Systemen $\text{LaO}_{1,5}$ - $\text{SmO}_{1,5}$ ($\text{EuO}_{1,5}$, $\text{GdO}_{1,5}$) treten Oxidphasen vom A-Typ sowie

vom monoklinen B-Typ auf, während in den verbleibenden Systemen $\text{LaO}_{1,5}\text{-TbO}_{1,5}$ bis $\text{LaO}_{1,5}\text{-LuO}_{1,5}$ sowohl A-, B- als auch kubische C-Typ-Phasen nebeneinander auftreten. Eine Verbindung LaSEO_3 mit Perowskitstruktur tritt in den Systemen mit $\text{SE} = \text{Ho}$ bis Lu auf.

- 4.3.2. In den Systemen mit $\text{YO}_{1,5}$ als Grenzkomponente im Temperaturbereich 1250 bis 1550°C wurden folgende Phasenbeziehungen festgestellt: In den Systemen $\text{YO}_{1,5}\text{-LaO}_{1,5}$ ($\text{PrO}_{1,5}$, $\text{NdO}_{1,5}$) treten Oxidphasen mit A-, B- und C-Typ-Struktur auf, für $\text{YO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}$ ($\text{EuO}_{1,5}$, $\text{GdO}_{1,5}$) beobachtet man nur B- und C-Typ-Phasen, während bei den restlichen Systemen $\text{YO}_{1,5}\text{-TbO}_{1,5}$ bis $\text{YO}_{1,5}\text{-LuO}_{1,5}$ lückenlose Mischkristallbildung der Grenzkomponenten mit kubischer C-Typ-Struktur zu finden ist.
- 4.3.3. Zwischen der Breite der auftretenden Phasen und den Ionenradien der diese Phase bildenden Einzelkomponenten wurden kontinuierlich verlaufende Beziehungen ermittelt, falls keine Verbindungsbildung festgestellt wurde.
- 4.3.4. Die Verhältnisse im System $\text{CeO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ lassen es als wahrscheinlich erscheinen, daß das monokline $\text{B-SEO}_{1,5}$ auch mit Sauerstoffüberschuß, z.B. $\text{B-(Ce,Y)O}_{1,5+x}$ auftreten kann.
- 4.3.5. Die drei Perowskite LaHoO_3 , PrLuO_3 und NdLuO_3 (letzteres nicht in reiner Form erhalten) mit orthorhombischem Gittertyp werden erstmals beschrieben, wobei LaHoO_3 nur bis 1300°C stabil ist. Für LaYO_3 liegt die Zersetzungstemperatur bei 1470°C. Allgemein läßt sich ableiten, daß die thermische Stabilität der $\text{SESE}'\text{O}_3$ -Perowskite mit steigender Differenz der Ionenradien von SE^{3+} und $(\text{SE}')^{3+}$ zu - jedoch mit steigender Temperatur abnimmt.
- 4.4. Auf der Basis sog. mittlerer Grenzzradien - einer Be-

ziehung, die nicht mit einem aus den Ausgangskomponenten ermittelten mittleren Radius identisch ist - wird eine graphische Beziehung angegeben, die gestattet, Grenzzusammensetzungen von binären Mischoxidsystemen $SeO_{1,5}$ - $Se'O_{1,5}$ zu ermitteln.

5. LITERATUR

1. V.M. Goldschmidt, F. Ulrich,
T. Barth
Geochem. Verteilungsgesetze
der Elemente. Skrifter
Norske Videnskaps-Akademi,
Oslo, Mat.Naturv.Kl.,
1924, 5
2. M.W. Shafer, R. Roy
J. Amer. Ceram. Soc.
42, 563 (1959)
3. R.S. Roth, S.J. Schneider
J. Res. NBS, 64A, 309 (1960)
4. I. Warshaw, R. Roy
J. Phys. Chem. 65, 2048
(1961)
5. M. Foex, J.P. Traverse
Bull. Soc. Fr. Mineral.
Cristallogr. 89, 184 (1966)
6. V.B. Glushkova, A.G. Boganov
Izv. Akad. Nauk. SSR. Ser.
Khim., 7, 1131 (1965)
Ref. in Chem. Abstr. 63,
10774c und Nucl. Science
Abstr. 20, (5536), 694 (1966)
7. F. Queyroux, A. Harari,
R. Collongues
Bull. Soc. Fr. Ceram. 72, 37
(1966)
8. M. Foex, J.P. Traverse
Rev. Int. Hautes Tempér. et
Réfract., 3, 429 (1966)
9. F. Weigel, V. Scherer
Radiochim. Acta 4, 197 (1965)
10. T.D. Chikalla, C.E. McNeilly
BNWL-SA-3818
International Colloquium on
High Temperature Phase Trans-
formations, Odeillo, France,
Sept. 1971
11. J.R. Peterson, B.B.
Cunningham
Inorg. Nucl. Chem. Letters
3, 327 (1967)

12. D.H. Templeton, C.H. Dauben J. Am. Chem. Soc. 76, 5237 (1954)
13. J.C. Wallmann J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 2053 (1964)
14. H.O. Haug J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2753 (1967)
15. W.C. Mosley Abstracts of Papers, 155th Am. Chem. Soc. Natl. Meeting San Francisco, April 1968
16. T.D. Chikalla, L. Eyring J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 133 (1968)
17. C. Sari, E. Zamorani J. Nucl. Mat. 37, 324 (1970)
18. K.H. Walter Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-280 (1965)
19. Hk. Müller-Buschbaum Z. anorg. allg. Chem. 355, 41 (1967)
20. R.S. Roth, S.J. Schneider J. Res. NBS 64A, 317 (1960)
21. G. Brauer, B. Pfeiffer Z. anorg. allg. Chem. 341, 237 (1965)
22. S. Stecura, W.J. Campbell U.S. Bur. Mines Report 5847 (1961)
23. Hk. Müller-Buschbaum, Chr. Teske Z. anorg. allgem. Chem. 369, 249 (1969)
24. L.H. Ahrens Geochim. et Cosmochim. Acta 2, 155 (1952)
25. S.J. Schneider, R.S. Roth J. Am. Ceram. Soc. 43, 115 (1960)

26. L. Wolf, H. Schwab J. Prakt. Chem. 13, 337
(1961)
27. A. Rouanet, J. Coutures,
M. Foex J. Solid State Chem. 4,
219 (1972)
28. Hk. Müller-Buschbaum,
Chr. Teske Z. anorg. allgem. Chem.
369, 255 (1969)
29. U. Berndt, C. Keller private Mitteilung
30. N.N. Padurow, C. Schusterius Ber. deut. Keram. Ges.
32, 292 (1955)
31. M. Hoch, H.S. Yoon Proc. 4th Conf. on Rare
Earth Research, Phoenix
(1964)
Gordon and Breach (1965), 665
32. D.J.M. Bevan, W.W. Parker,
R.L. Martin, T.C. Parks Proc. 4th Conf. on Rare
Earth Research, Phoenix
(1964)
Gordon and Breach (1965), 441
33. G. Brauer, H. Gradinger Z. anorg. allgem. Chem.
277, 89 (1954)
34. D.J.M. Bevan J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 49
(1955)
35. B. Erdmann Dissertation B. Erdmann,
Universität Karlsruhe (1971)
s.a. Kernforschungszentrum
Karlsruhe, Bericht KFK-1444
(1971)
36. M. Straumanis, A. Jevins "Die Präzisionsbestimmung von
Gitterkonstanten nach der
asymmetrischen Methode",
Verlag J. Springer, Berlin
(1940)

37. J.B. Nelson, D.P. Riley Proc. Phys. Soc. (London)
57, 160 (1945)
38. J. Gvildys Programm B106 zur Berechnung
der Gitterkonstanten nach
der Methode der kleinsten
Fehlerquadrate, Argonne Nat.
Lab. 4-29 (1964).
Geändert von H. Haug, Kern-
forschungszentrum Karlsruhe
(1969)