

GEOCHEMISCHE VERTEILUNGSGESETZE DER ELEMENTE

IV

ZUR KRYSTALLSTRUKTUR DER OXYDE
DER SELTENEN ERDMETALLE

VON

V. M. GOLDSCHMIDT,
F. ULRICH UND T. BARTH

MIT 2 TEXTFIGUREN

SKRIFTER UTGIT AV DET NORSKE VIDENSKAPS-AKADEMI I OSLO .
I. MATEM.-NATURVID. KLASSE 1925, No. 5

UTGIT FOR FRIDTJOF NANSENS FOND

OSLO

I KOMMISSION HOS JACOB DYBWAD

1925

Fremlagt i fællesmøtet den 1. mai 1925.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung.....	5
Sesquioxyde der seltenen Erdmetalle.....	6
Krystallart A.....	7
Krystallarten B.....	8
Krystallart C.....	10
Enantiotropie der Krystallarten A, B ₁ , C.....	12
Dioxyde und intermediäre Oxyde der seltenen Erdmetalle.....	12
Ceriumdioxyd.....	13
Thoriumdioxyd.....	14
Schwarzes Praseodymoxyd.....	14
Braunes Terbiumoxyd.....	14
Die krystallochemische Verwandtschaft der Oxyde der seltenen Erdmetalle.....	15
Die Polymorphie der Sesquioxyde, der Unterschied zwischen „Ceriterden“ und „Yttererden“.....	15
Gitterdimensionen der Oxyde und chemische Verwandtschaft der Erdmetalle.....	18

Einleitung.

Die Oxyde der Formel R_2O_3 bieten ein besonderes Interesse für das Studium krystallochemischer Verwandtschaftsbeziehungen. Etwa die Hälfte aller bekannten Grundstoffe vermag Oxyde dieser Formel zu bilden. In einer Reihe von Fällen wird Polymorphie beobachtet, sehr viele der Oxyde können über große Temperaturbereiche untersucht werden, sodaß wohl wenige Verbindungstypen ein so ausgezeichnetes Material bieten, um die Beziehungen zwischen Atombau, chemischen Eigenschaften und Krystalstruktur zu studieren.

Die Frage nach den krystallochemischen Verwandtschaftsbeziehungen dreiwertiger Elemente ist auch vom Standpunkte der Geochemie höchst wichtig. Wie der eine von uns (V. M. GOLDSCHMIDT) zeigen konnte, sind krystallochemische Beziehungen von größter Bedeutung für die geochemische Verteilungsweise der einzelnen Elemente in natürlichen Mehrphasensystemen¹.

Seit mehreren Jahren wurde deshalb im mineralogischen Institut der Universität Oslo (Kristiania) eine umfassende Untersuchungsreihe über die Krystallochemie dreiwertiger Elemente vorbereitet, unter besonderer Berücksichtigung der Oxyde. Mehrere Mitarbeiter haben sich an diesen Untersuchungen beteiligt, deren krystallographischer Teil speziell seit Anfang 1924 systematisch durchgeführt wird.

Der Zweck der Arbeit ist, mittelst krystallographischer (und röntgenographischer) Verfahren die Verwandtschaftsbeziehungen der dreiwertigen Elemente unter besonderer Bezugnahme auf geochemische Probleme zu behandeln, als Teilaufgabe der geochemischen Studien, mit welchen der eine von uns seit einer Reihe von Jahren beschäftigt ist.

Die vorliegende Veröffentlichung soll einige Ergebnisse mitteilen, die an den Oxyden der seltenen Erden gewonnen wurden. Die Untersuchung wurde unter Leitung von V. M. GOLDSCHMIDT ausgeführt; F. ULRICH (aus Prag) hat im mineralogischen Institute der Universität Oslo eine große Anzahl Debye-Scherrer-Diagramme der meisten Erdoxyde aufgenommen, später hat T. BARTH, Assistent am selben Institute, das Material durch zahlreiche weitere Pulveraufnahmen, sowie durch Laue-Diagramme ergänzt. Die präparativen

¹ Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I, II und III, Videnskapsselskaps Skrifter I, Math.-Naturv. Kl. 1923—24.

und kristallographischen Arbeiten wurden größtenteils durch V. M. GOLDSCHMIDT ausgeführt, ebenso die Deutung der Röntgenaufnahmen; an der Darstellung der Präparate hat sich Dr. G. LUNDE, Assistent am Mineralogischen Institut, beteiligt, an der Ausmessung und Berechnung der Diagramme Student W. ZACHARIASEN. Die Bearbeitung und theoretische Deutung der Resultate ist von V. M. GOLDSCHMIDT ausgeführt.

Für Überlassung wertvollen Materials reiner Präparate sind wir einer Reihe von Fachgenossen zu ganz besonderem Danke verpflichtet. Professor Dr. R. J. MEYER in Berlin verdanken wir vollständig reines Scandiumoxyd, daneben wurde ein Präparat rohen Scandiumoxydes untersucht, das Universitätsstipendiat A. RÖDLAND dargestellt hatte. Eine ganz besonders wertvolle Unterstützung erhielten wir durch die Professoren N. BOHR und G. v. HEVESY, Kopenhagen, die uns reinste Sulfate der seltenen Erdmetalle übersandten; diese Sulfate, von Freiherrn AUER v. WELSBACH dargestellt, stammen aus denselben Proben, an welchen D. COSTER die Röntgenspektren der seltenen Erden untersucht hat. Die chemische Fabrik *Germania* in Oranienburg stellte uns in liebenswürdigster Weise sehr reines Lanthan ammoniumnitrat zur Verfügung. Dem *Rockefeller International Education Board* danken wir für einen Zuschuß zu F. ULRICHS Arbeiten in Oslo.

Im Folgenden soll nur eine ganz kurze Übersicht der bisher erzielten Ergebnisse an den Oxyden der seltenen Erden gebracht werden.

Als seltene Erden bezeichnet man gemeinhin die Oxyde der Elemente Yttrium und der Reihe Lanthan-Cassiopeium, sowie das Actiniumoxyd. Meistens wird auch das Scandiumoxyd den seltenen Erden zugezählt, ebenso das Oxyd eines typisch vierwertigen Elementes, des Thoriums, da Scandiumoxyd und Thoriumoxyd in chemischer Beziehung viele Ähnlichkeiten mit den eigentlichen seltenen Erden aufweisen. In einer folgenden Abhandlung wird der eine von uns (V. M. GOLDSCHMIDT) die tieferen Ursachen der kristallographischen Analogie zwischen diesen Elementen behandeln. Für die Elementenreihe Lanthan-Cassiopeium, den seltenen Erden im engeren Sinne, wäre eine besondere Bezeichnung vorteilhaft, wir wollen diese Reihe die Lanthaniden nennen.

Sesquioxyde der seltenen Erdmetalle.

Die Sesquioxyde der seltenen Erden bilden mindestens drei prinzipiell verschiedene Krystallarten, die weiterhin als A, B, C bezeichnet werden sollen. Bereits F. ULRICHS erste Aufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren zeigten, daß die Oxyde der Ceritmetalle eine andere Bauart besitzen als diejenigen der Yttermetalle, und daß bei Samarium mindestens zwei Krystallarten beobachtet werden können, derart daß die Ceritoxyyde und die Ytteroxyyde im Verhältnis der Polymorphie zu einander stehen. Ferner deuteten manche Beobachtungen F. ULRICHS an den Diagrammen der Ceritoxyyde darauf, daß bei diesen Oxyden mehrere Krystallarten auf-

treten. Eine Entwirrung des Materials war aber insofern schwierig, als zunächst nur mikrokristalline und kryptokristalline Aggregate vorlagen. Fortgesetzte systematische Untersuchungen, nachdem F. ULRICH'S Arbeit an den Erden vorläufig beendet war, bestätigten durchaus die oben genannte Auffassung, zumal als es einem von uns gelang, makroskopische Einzelkristalle der einzelnen Modifikationen herzustellen (siehe unten). Hierdurch wurde eine kristallographische Deutung der Röntgenaufnahmen ermöglicht.

Die drei Krystallarten A, B, C zeigen folgende thermische Beziehungen: A ist bei den höchsten Temperaturen beständig, B bei mittleren Temperaturen, C bei den tiefsten Temperaturen. Die Beständigkeitsgebiete verschieben sich in gesetzmäßiger Weise von Element zu Element, derart daß die Umwandlungstemperaturen innerhalb der Reihe Lanthan-Cassiopeium mit steigender Atomnummer steigen. Eine kurze Beschreibung der Darstellungsbedingungen und Eigenschaften der einzelnen Krystallarten soll hier gebracht werden, eine ausführliche Veröffentlichung soll, nach endgültiger Beendigung der umfassenden Berechnungsarbeiten, an anderer Stelle erfolgen.

Krystallart A.

Diese Krystallart ist hexagonal. Die Krystalle spalten ausgezeichnet parallel der Basisfläche, sie sind weicher als irgend eine andere Krystallart der seltenen Erden. Bei Lanthanesquioxid ist diese Krystallart farblos, bei Cer tief grünlichgelb, bei Praseodym gelb, bei Neodym blau mit einem Stich ins violette. Die Krystalle sind bei allen untersuchten Ceritmetallen optisch negativ, einaxig, mit schwacher Doppelbrechung. Bei Neodym ist ausgezeichneter Pleochroismus wahrnehmbar: ω blau, ϵ blauviolett.

Bei Lanthanoxyd wurde die Krystallart A bei 550° C¹, 1100° , 1300° , und beim Schmelzpunkte erhalten. Zur Herstellung großer Krystalle erwies sich bei den Oxyden der seltenen Erden, ebenso wie bei andern schwer schmelzbaren Stoffen, beispielsweise In_2O_3 , das folgende Verfahren (nach V. M. GOLDSCHMIDT) als sehr geeignet. Aus den feinkörnigen Oxyden werden, eventuell unter Beifügung von etwas Nitrat als Bindemittel, in einer hydraulischen Presse Pastillen oder Stäbchen gepreßt. Die Pastillen oder Stäbchen werden mittelst einer gewöhnlichen Metallpinzette in den Rand einer Acetylen-Sauerstoff-Gebläseflamme gehalten. Auf diese Weise kann man große einheitliche Krystalltropfen erzielen, die auf dem ungeschmolzenen Rest des Probekörpers aufsitzen. Die Abkühlungsgeschwindigkeit des Tropfens kann nach Belieben geregelt werden. Es ist besonders vorteilhaft, daß selbst bei den schwerst schmelzbaren Oxyden jede Verunreinigung durch irgendwelches Tiegelmateriale vermieden wird, daß man mit sehr kleinen Stoffmengen auskommt, und daß man in oxydierender Atmosphäre arbeiten

¹ Bei der Temperatur 550° wurden zwei Krystallisationsversuche mit verschiedener Erhitzungsdauer ausgeführt, um die Beständigkeit der Krystallart A bei dieser Temperatur festzustellen. Sowohl bei einer Erhitzungsdauer von $2\frac{1}{2}$ Stunden, wie bei einer Dauer von 76 Stunden wurde nur die Krystallart A erhalten.

kann. Es gelang auf diese Weise, selbst Indiums sesquioxyd zu schmelzen. Die Temperatur des Schmelzpunktes kann, unter Berücksichtigung der Eigenfarbe, durch ein optisches Pyrometer gemessen werden. Bei Lanthanoxyd erhält man nach diesem Verfahren mit Leichtigkeit Krystalle von mehreren Millimetern Größe. Reines, farbloses Lanthanoxyd der Fabrik *Germania* in Oranienburg, sowie ein unreines bräunliches Präparat einer anderen Firma erwiesen sich identisch in bezug auf Krystallform und Krystallstruktur.

Das Ceres sesquioxyd Ce_2O_3 wurde (von Dr. G. LUNDE) durch Glühen des Cerdioxydes im Wasserstoffstrom dargestellt. Entsprechend der Vorschrift von E. FRIEDERICH und L. SITTIG¹ wurde in reinem Wasserstoffe auf $1250^\circ C$ erhitzt. Nach einer Erhitzungsdauer von 30 Minuten wurde ein tief grünlichgelbes Produkt erhalten, das beim Glühen um 4,49 % an Gewicht zunahm. Das Debye-Scherrer-Diagramm ergab, daß es sich um die Krystallart A handelte. Gegenüber dem Lanthan zeigt sich eine Abnahme der Gitterdimensionen.

Bei Praseodymoxyd wurde die Krystallart A beim Schmelzen des Superoxydes im Acetylenegebläse erhalten, indem offenbar bei sehr hoher Temperatur das gewöhnliche schwarze Praseodymoxyd Pr_6O_{11} Sauerstoff abspaltet².

Bei Neodym wurde die Krystallart A beim Schmelzpunkte und bei $1755^\circ C$ erhalten; dieselbe Krystallart erhält man bei 1—2 stündigen Erhitzen des Hydroxyds oder Nitrats auf 1100° oder 1300° . Nach *kurzem* Erhitzen (5 Minuten) des Hydroxyds auf 1300° zeigt das Debye-Scherrer-Diagramm die Krystallart B_1 .

Bei Samarium konnte die Krystallart A zunächst nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt werden; doch deutete die Struktur der Erstarrungsprodukte darauf, daß beim Schmelzpunkte A stabil ist und erst in fester Phase in B übergeht. Später gelang es, Reste der Krystallart A in schnell gekühlten Tropfen von Samariumoxyd nachzuweisen.

Krystallarten B.

In dem mit B bezeichneten Intervall erhält man Krystallarten, deren Debye-Scherrer-Diagramme wesentlich verschieden von denen der Krystallarten A und C sind. Es ist nach unserm bis jetzt vorliegenden Material wahrscheinlich, daß in diesem Intervall zwei verschiedene Krystallarten, B_1 und B_2 auftreten, doch sind die diesbezüglichen Verhältnisse noch nicht völlig geklärt. Im oberen Teile des Temperaturintervalles entsteht die Krystallart B_1 , bei tieferen Temperaturen scheint sich daneben B_2 zu bilden, doch wurde B_2 in einigermaßen reinem Zustande bis jetzt nur bei Gadoliniumsesquioxyd erhalten.

Daß die beiden Krystallarten mit B_1 und B_2 bezeichnet wurden, soll nicht bedeuten, daß diese beiden Krystallarten untereinander besonders

¹ Zeitschrift für anorganische Chemie, Bd. 143, 1925, p. 316.

² Auch im oxydierenden Teil der Flamme bildet sich A beim Schmelzen; die Bildung von A zeigt sich schon bei 1755° in schwach reduzierender Atmosphäre.

nahe strukturell verwandt seien, sondern bezieht sich vorerst nur auf die Ungeklärtheit der Bildungsbedingungen innerhalb des Feldes B (Fig. 1).

Die Krystallart B_1 ist anscheinend pseudotrigonal, zweiachsig; die Doppelbrechung ist viel stärker als bei A. Diese Krystallart konnte besonders beim Samariumoxyd studiert werden, da von diesem Elemente ein größeres Material vorlag, nämlich außer dem Präparate von AUER v. WELSBACH einige Gramm Sulfat, das von der Firma *Poulenc Frères* bezogen war. Aus geschmolzenem Samariumoxyd erhält man kompliziert verzwilligte Aggregate relativ großer (bis 1 mm.) Individuen, die sich als zweiachsig negativ erwiesen und wohl rhombisch oder monoklin sein dürften.

Die Krystallart B_1 wurde bei den Elementen Praseodym (?), Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium beobachtet. Bei Cerium ist sie noch nicht bekannt, könnte aber wahrscheinlich durch mehrtägiges Tempern des Sesquioxides im Wasserstoffstrom bei etwa 600° erhalten werden.

Das Praseodymsesquioxid in der Modifikation B_1 wurde durch Glühen von entwässertem Praseodymsulfat (AUER v. WELSBACH) in reinem Wasserstoff darzustellen versucht. Zwei Präparate wurden dargestellt (durch Dr. G. LUNDE), das eine bei 900° C (17 Minuten), das andere bei 1300° (30 Minuten). Beide Präparate zeigten hellgelbe Farbe, die Debye-Scherrer-Aufnahmen waren identisch. Die Linien der Krystallart B_1 dürften wahrscheinlich vertreten sein, daneben möglicherweise auch die Hauptlinien von A. Die stärksten Linien der Diagramme gehörten aber weder zu A, B oder C, sodaß die Möglichkeit noch einer weiteren Krystallart erwogen werden muß. Wahrscheinlich stammen diese Linien aber von Praseodymsulfit, welches in den Präparaten nachgewiesen werden konnte.

Bei Neodymsesquioxid ist die Krystallart B_1 über ein großes Temperaturgebiet beständig, B_1 konnte nach kurzem oder mehrtägigem Erhitzen auf 420° , 640° , 750° , 870° festgestellt werden, auch bei einstündigem Erhitzen auf 1000° , sowie nach kurzem Erhitzen (5 Minuten) auf 1300° .

Es hat den Anschein, als wenn einige Linien, welche der Krystallart B_2 zukommen, bei tieferen Temperaturen gegenüber den Linien von B_1 an Intensität zunehmen.

Bei Samarium wurde, ebenso wie bei Praseodym und Neodym, außer den reinen Präparaten AUER v. WELSBACHS auch weniger reine käufliche Präparate (*Poulenc Frères*) untersucht. Beide Arten von Samariumpräparaten zeigten in kristallographischer Beziehung übereinstimmende Ergebnisse. Ebenso wie bei Gadolinium und wohl auch Neodym ergaben sich Anzeichen dafür, daß in dem mit B bezeichneten Intervall zwei Krystallarten B_1 und B_2 auftreten. Die Krystallart B_1 tritt (offenbar sekundär aus A entstanden) in geschmolzenen Präparaten auf, ferner in Präparaten die bei 1100° und bei 1300° geglüht waren. Es gelang nicht, die Modifikation B_1 durch mehrtägiges Erhitzen auf 800° , 700° oder 600° in C umzuwandeln. Bei 735° entsteht bei mehrtägigem Erhitzen des Hydroxydes schon etwas B_1 neben überwiegendem C. Das geschmolzene Samariumoxyd ist gelb, das nur geglühte ist schwach gelblichweiß.

Bei Europiumoxyd¹, von welchem leider nur eine sehr geringe Stoffmenge vorlag, wurde bei 1100° ebenfalls die Krystallart B₁ erhalten.

Gadoliniumoxyd lieferte die Krystallart B₁ bei 1300°. Ein Diagramm von Gadoliniumoxyd, das auf 800—900° erhitzt war, zeigte stark die Linien der Krystallart B₂, anscheinend mit relativ hoher Krystallsymmetrie.

Krystallart C.

Die Krystallart C ist regulär. Das Debye-Scherrer-Diagramm ist ungewöhnlich linienreich, entsprechend einem sehr großen Elementarkörper. Der Elementarkörper hat eine Seitenlänge von etwa $10 \cdot 10^{-8}$ cm, er enthält 16 Moleküle R₂O₃. Der Raumgruppe liegt das körperzentrierte Raumgitter zugrunde, die Raumgruppe ist O_h 10 (O₁₀^h); die allerstärksten Linien entsprechen einem flächenzentrierten Raumgitter mit der Kantenlänge $\frac{a}{2}$.

Die Krystallart C ist für Scandiumoxyd, Yttriumoxyd und die Erden der Ytterreihe überhaupt, charakteristisch. Makroskopische Krystalle wurden bei Scandiumoxyd durch Schmelzen im Acetylsauerstoffgebläse dargestellt, ebenso von einem Präparate roher Yttererden aus dem Mineral Thalenit, letzteres Material lieferte dieselbe Krystallart bei schnellem² Schmelzen im elektrischen Graphitrohrfen. Die Krystalle dieser Modifikation sind völlig isotrop, sie zeigen deutliche oktaedrische Spaltbarkeit³.

Es mag hier bemerkt werden, daß die Krystallart C auch bei den Sesquioxiden von Indium und von Thallium auftritt. Bei Indiumoxyd wurde diese Krystallart als stabil mindestens im Intervall zwischen 200° C und dem Schmelzpunkte erkannt, bei Thalliumoxyd entsprechend zwischen 100° und dem Schmelzpunkte. Das Galliumoxyd zeigt hingegen ganz andere Krystallarten; bei niedrigerer Temperatur (etwa 400°) ist eine Korund-analoge trigonale Form beständig, von etwa 500° bis zum Schmelzpunkte eine rhombische oder monokline Krystallart. Wir benutzen schon hier die Gelegenheit Herrn Prof. Dr. W. BILTZ, Hannover und Herrn Dr. F. G. Mc. CLUTCHEON, Bartlesville, Oklahoma für die gütige Überlassung reiner Indiumpräparate zu danken, Herrn Dr. Mc. CLUTCHEON auch für reines Gallium; die ausführliche Beschreibung der Oxyde der Gallium-Thallium-Reihe soll in einer späteren Abhandlung veröffentlicht werden.

Bei den Elementen der seltenen Erden wurden folgende Beobachtungen über das Existenzgebiet der Krystallart C gemacht.

Scandiumoxyd (ein von Prof. Dr. R. J. MEYER dargestelltes reinstes Präparat) liefert in dem ganzen von uns untersuchten Temperaturgebiet nur die Krystallart C. Diese wurde erhalten durch achtzehnstündiges Erhitzen des

¹ Das Europiumoxyd war gelblichweiß. Eine röntgenspektrographische Analyse ergab, daß neben Europium noch kleine Mengen (von der Größenordnung 1 0/0) Samarium und Gadolinium zugegen waren.

² Um Karbidbildung zu vermeiden.

³ A. DUBOIN hat bereits reguläre Krystalle von Yttriumoxyd beschrieben (Compt. rend. 107, 1888, p. 99).

Hydroxydes auf $400-440^{\circ}$, durch halbstündiges Erhitzen auf 1100° , 1200° , 1350° , sowie durch Krystallisation aus dem Schmelzflusse. Das aus dem Schmelzflusse krystallisierte reine Scandiumoxyd ist farblos durchsichtig. Ein Präparat rohen Scandiumoxydes aus Thortveitit (A. RÖDLAND) ergab bei 1100° C ebenfalls die Krystallart C.

Yttriumoxyd ergab ebenfalls nur die Krystallart C. Wir erhielten diese durch Erhitzen reinen Yttriumnitrats (AUER v. WELSBACH) auf 1100° , sowie von rohem Yttriumoxyd aus Thalenit (mit etwa 30 % Molekularprozenten höherer Yttererden), letzteres Präparat lieferte diese Krystallart von $420-440^{\circ}$ bis zum Schmelzpunkte. Das geschmolzene rohe Oxydgemisch ist (durch einen kleinen Terbiumgehalt) gelblichbraun gefärbt. Das geglühte reine Yttriumoxyd ist weiß.

Folgende Beobachtungen über die Krystallart C wurden bei den Erden der Lanthanidenreihe gemacht.

Die Krystallart C gelangt erstmalig bei Samariumoxyd zum Nachweis (Versuche dieselbe Krystallart durch langes Erhitzen von Neodymoxyd auf etwa 400° zu erhalten, waren bisher erfolglos). Bei Samariumoxyd ist die Krystallart C bei 620° , 640° , 730° bestandfähig¹. Nach zweitägigem Erhitzen auf 735° findet man bereits Gemenge der Krystallarten B_1 und C. Die Krystallart C kann auch durch zweistündiges Erhitzen des Samariumnitrats auf 900° erhalten werden (neben B_1).

Bei Europiumoxyd wurde die Krystallart C durch 16 stündiges Erhitzen auf 735° erhalten, ebenso auch bei 750° .

Bei Gadoliniumoxyd ist die Krystallart C bei 600° und bei 750° bestandfähig.

Terbiumsesquioxyd, dargestellt durch Erhitzen des höheren braunen Oxydes im Wasserstoffstrom auf 900° C, zeigte ebenfalls dieselbe Krystallart.

Bei Dysprosium ist die Krystallart C bereits bei 1100° C bestandfähig, ebenso bei Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Cassiopeium. Bei Ytterbium wurde untersucht, ob bei tieferen Temperaturen eventuell eine weitere Krystallart D auftreten würde. Tagelanges Erhitzen des Ytterbiumhydroxydes auf 540° lieferte jedoch nur die Krystallart C. Ebenfalls nur C wurde aus Erbiumoxyd und aus Cassiopeiumoxyd bei 1300° erhalten. Erbiumoxyd ergab beim Platinschmelzpunkt (1755°) deutliche reguläre Krystalle der Modifikation C. Dysprosiumoxyd lieferte nach Erhitzen zum Platinschmelzpunkte ebenfalls die Modifikation C, möglicherweise pseudomorph nach B.

Die Gitterdimensionen der Krystallart C wurden durch Debye-Scherrer-Aufnahmen bestimmt. Die Aufnahmen, teils mit Kupfer-, teils mit Eisenstrahlung, wurden in Cameras von etwa 58 mm Durchmesser ausgeführt. Um eine möglichst genaue Bestimmung der absoluten Gitterdimensionen zu erhalten, wurden noch Aufnahmen nach dem von R. W. G. WYCKOFF

¹ Hergestellt durch Erhitzen des Hydroxydes auf die betreffende Temperatur.

zuerst angewandten Verfahren hergestellt¹, bei welchem das Probestäbchen aus einer Gemenge des betreffenden Oxydes mit 50 % Chlornatrium bestand.

Die Gitterdimensionen wurden derart mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 % bestimmt. Die erhaltenen Zahlen werden in einem der folgenden Kapitel mitgeteilt.

Enantiotropie der Krystallarten A, B₁, C.

Folgende Beobachtungen betreffen speziell die Umwandlungserscheinungen zwischen den verschiedenen Krystallarten der Sesquioxyde.

Durch Erhitzen kann C in B₁ umgewandelt werden. Dies ergibt sich aus Versuchen an Samarium, Europium, Gadolinium.

Durch Erhitzen sowie durch Schmelzen kann B₁ in A umgewandelt werden. Dies ergibt sich aus Beobachtungen an Neodym.

Umwandlungen in der Reihenfolge A → B können durch andauerndes Tempern bei Temperaturen unterhalb der Umwandlungspunkte erzielt werden. So liefert die Modifikation A des Neodyms durch mehrstündiges Erhitzen auf 800° die Modifikation B₁. Die Umwandlung A → B₁ bei Samarium vermag selbst bei schnellem Kühlen des Schmelzproduktes vollständig zu verlaufen, offenbar wegen der relativ hohen Lage des Umwandlungspunktes.

Die Umwandlung B₁ → C konnte bei Samarium selbst durch mehrtägiges Tempern bei 800°, 700° oder 600° nicht erzielt werden, bei Dysprosium scheint diese Umwandlung jedoch spontan zu verlaufen.

Die Umwandlungserscheinungen zwischen den Modifikationen A, B₁ entsprechen somit der Enantiotropie. Ob B₁ und C enantiotrop sind konnten wir nicht mit Bestimmtheit feststellen, da wir nur über eine sehr kleine Menge Dysprosium verfügten. Bei Samarium könnte die Umwandlung C → B₁ vielleicht monotrop sein.

Dioxyde und intermediäre Oxyde der seltenen Erdmetalle.

Vor einigen Jahren hat der eine von uns (V. M. GOLDSCHMIDT) gemeinsam mit L. THOMASSEN die Krystallstruktur einiger Dioxyde untersucht². Das Cerdioxyd, ebenso wie das Thoriumdioxyd erwiesen sich als regulär; die Atomanordnung entspricht dem Fluorit-Typus. Wir hatten Gelegenheit durch einige Aufnahmen mittelst größerer Cameras (Durchmesser ca. 58 mm) die damaligen Ergebnisse zu bestätigen und die Gitterkonstanten mit größerer Genauigkeit festzustellen.

¹ Von den Oxyden Sc₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Tb₂O₃, Er₂O₃, Cp₂O₃.

² V. M. GOLDSCHMIDT und L. THOMASSEN, Über die Krystallstruktur natürlicher und synthetischer Oxyde von Uran, Thorium und Cerium, Videnskapselskabet's Skrifter, I, Math.-Naturv. Kl. 1923, No. 2. Für die Gitterkonstanten wurden damals folgende Zahlen ermittelt: CeO₂, a = 5,41, ThO₂, a = 5,61.

Unsere neuen Aufnahmen bestätigen durchaus den Fluorittypus als einzig mögliche Anordnung der Atome in Ceriumdioxid und Thoriumdioxid. Ausgezeichnete Diagramme ergaben nur die Linien des Fluorit-Typus mit den für diesen Typus berechneten Intensitätsverhältnissen.

Weiterhin untersuchten wir das schwarze Praseodymoxyd und das braune Terbiumoxyd. Trotzdem diese beiden Oxyde nicht der Formel RO_2 entsprechen, sondern etwas Sauerstoff-ärmer sind, zeigen die Debye-Scherrer-Aufnahmen sehr große Ähnlichkeit mit den Aufnahmen von CeO_2 und ThO_2 . Alle Linien des Fluorit-Typus¹ treten auf mit demselben Intensitätsverhältnis wie bei CeO_2 , daneben auch ganz schwach Linien, welche einem Gitter zweifacher Kantenlänge entsprechen würden.

Die dunkeln Oxyde des Praseodyms und des Terbiums zeigen somit kristallgeometrische Beziehungen sowohl zu den Dioxiden der Erdmetalle, wie auch zur C-Modifikation der Sesquioxyde.

Gemeinsam mit den Sesquioxyden ist die Kantenlänge des dunkeln Praseodymoxyds und Terbiumoxyds, ähnlich dem Cerdioxid ist der Achteckwürfel gebaut.

Es könnte sich entweder um Mischkristalle zwischen RO_2 und der C-Modifikation des R_2O_3 handeln, oder aber um Doppeloxyde $n \cdot RO_2 \cdot m R_2O_3$. Die Intensitätsverhältnisse der schwächeren Diagrammlinien deuten nicht auf *gewöhnliche* Mischkristalle, denn die Intensitäten entsprechen nicht einer einfachen Superposition von RO_2 und C- R_2O_3 .

Ceriumdioxid.

Das Cerdioxid wurde aus Ceronitrat, *Kahlbaum* durch Glühen dargestellt, es ist hellgelblich gefärbt. Das Dioxid wurde im Acetylsauerstoffgebläse geschmolzen, wobei große grobkristalline Tropfen erhalten werden konnten. Das Dioxid ist teils ganz isotrop, teils zeigte es sehr schwache Anisotropie, wohl durch Spannungserscheinungen der schnell gekühlten Tropfen. Das geschmolzene Dioxid ist teils mit gelber Farbe durchsichtig, teils mit blauer. Die blauen Partien sind unregelmässig verteilt, es scheint sich um lokale Bildung niederer Oxyde durch Acetylenüberschuß zu handeln, diese niedern Oxyde sind offenbar in fester Lösung im Dioxid enthalten. Die blauen Partien sind in bezug auf optische Isotropie und Spaltbarkeit nicht von den gelben verschieden. Debye-Scherrer-Diagramme wurden außer an dem geschmolzenen Cerdioxid auch von einem Präparat derselben Herkunft, welches 30 Minuten bei 1300° geglüht war, sowie von einem weniger reinen geglühten Präparat anderer Herkunft angenommen.

Es ergaben sich folgende Zahlen für die Gitterkonstante:

Cerdioxid, <i>Kahlbaum</i> , geschmolzen	$a = 5,387.$
Cerdioxid, <i>Kahlbaum</i> , geglüht bei	
$1300^\circ C$, Aufnahme mit Zusatz von NaCl	$a = 5,402.$
Unreines, geglühtes Cerdioxid	$a = 5,422.$

¹ Die stärksten Linien der Krystallart C sind ebenfalls dieselben wie beim Fluorittypus, wenn wir die Würfelkante von C halbieren.

Die Aufnahmen wurden teils von T. BARTH, teils von F. ULRICH hergestellt, die Berechnungen teils von V. M. GOLDSCHMIDT, teils von W. ZACHARIASEN ausgeführt. Der genaueste Wert für reines CeO_2 ist $a = 5,402$.

Thoriumdioxyd.

Das Thoriumoxyd (aus Thoriumkarbonat, *Kahlbaum*) wurde im Acetylen-Sauerstoff-Gebläse in makroskopischen Krystallen erhalten. Die Krystalle sind isotrop, die oktaedrische Spaltbarkeit ist viel undeutlicher als beim Ceriumdioxyd; meistens beobachtet man nur unregelmäßige Bruchflächen. Es gelang uns nicht, das Thoriumdioxyd zu schmelzen, nur schwaches Zusammensintern der Krystallmasse konnte erzielt werden.

Die Gitterkonstante des bei 1300° geglühten ThO_2 ergab sich zu $a = 5,573$.

Schwarzes Praseodymoxyd.

Die Zusammensetzung des schwarzen Praseodymoxydes entspricht nach R. J. MEYER der Formel Pr_6O_{11} , welche auch durch die neuesten Untersuchungen von W. PRANDTL und K. HUTTNER¹ als festgestellt angesehen werden kann.

Zwei verschiedene Präparate von Praseodymsuperoxyd wurden untersucht. Eine erste Aufnahme wurde durch F. ULRICH an einem nicht absolut reinen Präparate von bräunlichschwarzer Farbe aufgenommen, welches durch starkes Glühen von käuflichem Nitrat (*Poulenc Frères*) dargestellt worden war. Bereits dieses Diagramm ergab unzweifelhaft die strukturelle Verwandtschaft mit Cerdioxyd.

Ein reines Praseodymsuperoxyd von tiefschwarzer Farbe wurde erhalten, indem das bei 1300° dargestellte Pr_2O_3 (siehe p. 9) in Salpetersäure gelöst, eingedampft und erst über dem Bunsenbrenner, dann in der Gebläseflamme (bei 1300°) geglüht wurde (Dr. G. LUNDE).

Die Diagramme wurden von W. ZACHARIASEN ausgemessen,

Pr_6O_{11} , unrein, $a = 5,492$, respektive 10,98.

Pr_6O_{11} , rein, $a = 5,488$, respektive 10,98.

Das Diagramm zeigt nur Spuren der $2a$ -Linien neben den herrschenden CeO_2 -Linien.

Bemerkenswert ist das Ansteigen der Gitterdimensionen verglichen mit Cerdioxyd. Diese Vergrößerung des Gitters ist offenbar darin begründet, daß die geringere Anzahl von Sauerstoffionen eine weniger starke elektrostatische Anziehung auf die Ionen des Metalls ausübt als die normale Sauerstoffmenge eines Dioxydes.

Braunes Terbiumoxyd.

Die Zusammensetzung des braunen Terbiumoxydes soll, nach den vorliegenden Angaben, zwischen Tb_4O_7 und TbO_2 liegen, und dürfte jedenfalls nicht sehr von der Formel des schwarzen Praseodymoxydes verschieden

¹ W. PRANDTL und K. HUTTNER, Zeitschrift für anorganische Chemie, 1924, Bd. 136 p. 289.

sein. Eine Aufnahme des braunen Terbiumoxydes (Präparat von AUER v. WELSBACH) durch T. BARTH, berechnet durch W. ZACHARIASEN, ergab wiederum den Gittertypus der Erdendioxyde herrschend,

$$a = 5,278, \text{ respektive } 10,55,$$

mit schwachen Linien des 2 a-Gitters.

Wir können die Strukturdimensionen des Cerdioxydtypus (inclusive Pr_6O_{11} und Tb_4O_7) mit den Dimensionen der C-Krystallart der Sesquioxyde direkt vergleichen, wenn wir die Würfelkante des Dioxydtypus mit 2 multiplizieren. Dann erhalten wir im Dioxydtypus 32 Metallatome (8×4 Metallatome); bei der Krystallart C enthält der Elementarwürfel ebenfalls 32 Metallatome (16 Moleküle R_2O_3).

Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 sind, wie oben erwähnt, in krystallogometrischer Beziehung entweder als Mischkrystalle oder als Doppelverbindungen von RO_2 und R_2O_3 aufzufassen. Es entsprechen die Formeln dem Mengenverhältnis $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ PrO}_2$ und $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ TbO}_2$. Es wäre denkbar daß sowohl Mischkrystalle als auch Doppeloxyde zwischen den strukturell nahestehenden Komponenten RO_2 und C- R_2O_3 gebildet werden können. Die Struktur der Oxyde Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 soll nach Abschluß der Berechnungen an anderer Stelle behandelt werden.

Die krystallochemische Verwandtschaft der Oxyde der seltenen Erdmetalle.

Die Polymorphie der Sesquioxyde, der Unterschied zwischen „Ceriterden“ und „Yttererden“.

Die folgende schematische Darstellung (Fig. 1) mag die Polymorphiebeziehungen der Sesquioxyde erläutern.

Die Temperaturen¹, bei welchen die betreffenden Oxydproben hergestellt wurden, sind auf dem Diagramme durch Punkte dargestellt. Die Oxyde wurden durch Erhitzen teils der Hydroxyde, teils der Nitrate auf die betreffende Temperatur dargestellt², bei den höchsten Temperaturen (1100° und darüber) konnten auch Sulfate angewandt werden.

Das Diagramm soll eine erste Übersicht über die Polymorphiebeziehungen der Sesquioxyde der Lanthaniden geben. Die Grenzlinien zwischen den Feldern der einzelnen Krystallarten sind nur ganz schematisch eingezeichnet. Bei einer exakten Darstellung würden diese Grenzlinien aus einzelnen geraden Linienstücken bestehen.

¹ Bei Temperaturen unter 1000° wurden in der Regel sehr lange Erhitzungsdauern angewandt, um stabile Zustände zu erreichen, meistens 16–48 Stunden.

² Mit Ausnahme der Sesquioxyde von Cerium, Praseodym, Terbium, deren Darstellung oben (p. 8, 9, 11) beschrieben ist.

Unser Material war leider nicht ausreichend zu einer genaueren Bestimmung der einzelnen Umwandlungspunkte. Von den reinen Material der Lanthaniden Europium bis Cassiopeium besaßen wir nur wenige Centigramme per Element; zudem wird die genaue Festlegung der Umwandlungspunkte durch Verzögerungserscheinungen bedeutend erschwert. Bei manchen Elementen wie Cerium, Praseodym und Terbium tritt noch die Oxydierbarkeit der Sesquioxyde sehr störend in Erscheinung. Unser Dia-

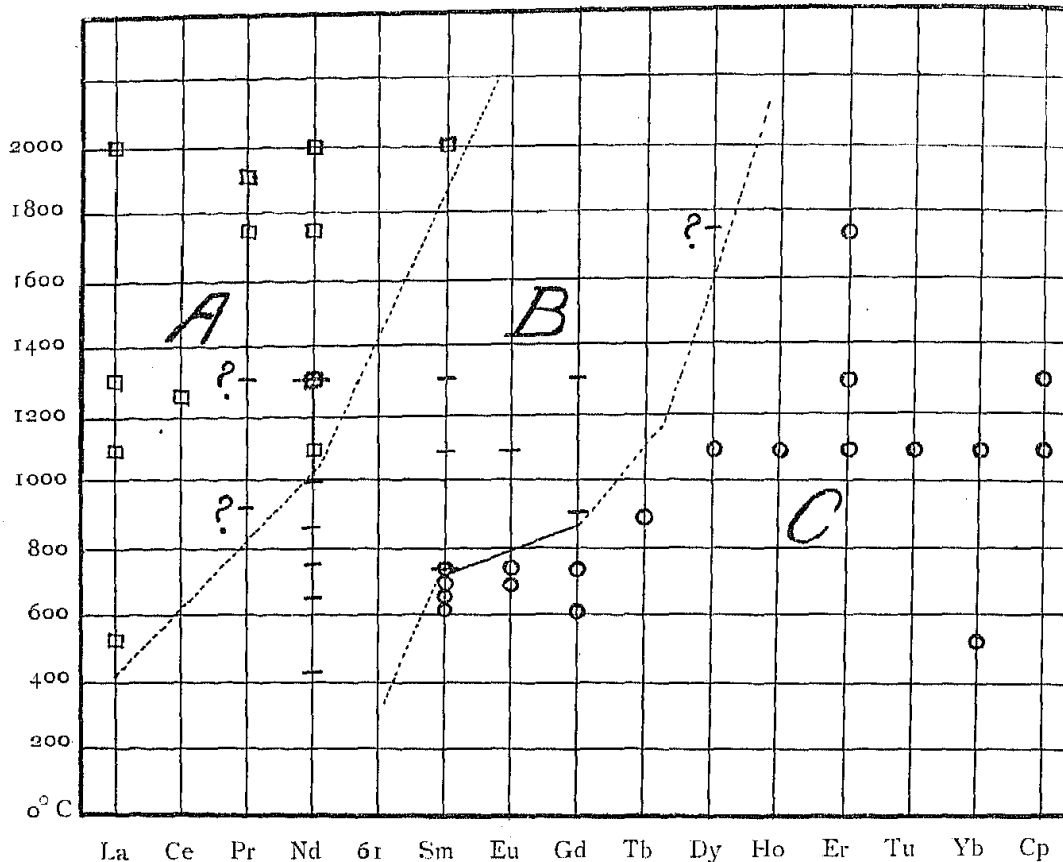


Fig. 1.

Darstellungstemperaturen der Krystallarten A, B, C. □ A, — B, ○ C.

gramm soll nur die Hauptzüge der Umwandlungskurven, nämlich den Anstieg mit steigender Atomnummer, in Bezugnahme auf die angestellten Versuche zeigen.

Das Diagramm ist in kristallochemischer Beziehung von besonderem Interesse. Unsere Resultate führen zu der Annahme, daß es in kristallochemischer Beziehung keine absolut *scharfe* Grenze zwischen Ceritoxiden und Ytteroxiden gibt. Es wäre eine müßige Frage, ob man etwa Europium oder Gadolinium als ein Ceritmetall oder als ein Yttermetall bezeichnen sollte. Nach unsern Ergebnissen wären Samarium, Europium und Gadolinium bei tiefen Temperaturen den Yttermetallen zuzuordnen, bei hohen Temperaturen hingegen den Ceritmetallen. Die Grenze zwischen beiden Gruppen verschiebt sich mit der Temperatur. Diese kristallochemischen Beziehungen

zwischen den beiden Hauptgruppen der seltenen Erdmetalle sind sicherlich nicht auf die Sesquioxyde allein beschränkt; aber die absolute Lage der Umwandlungspunkte wird von der speziellen Art der vorliegenden Verbindung abhängig sein.

Die analytischen Untersuchungen über den Erdenbestand zahlreicher Minerale, welche der eine von uns (V. M. GOLDSCHMIDT) vor einem Jahre mit L. THOMASSEN veröffentlicht hat¹, zeigen deutlich, daß auch bei den Mineralen der seltenen Erden ein krystallochemisches Grenzgebiet zwischen Ceriterden und Yttererden besteht. Nach unserer jetzigen Kenntnis der krystallochemischen Beziehungen innerhalb der Erdenreihe können wir voraussagen, daß bei hohen Temperaturen die Grenze in der Richtung steigender Atomnummern verschoben wird, bei sinkender Temperatur in der Richtung fallender Atomnummern.

Die Grenze zwischen „Ceriterden“ und „Yttererden“ ist also als eine Grenze zwischen zwei „Zuständen“ der betreffenden Verbindung aufzufassen. Zwischen welchen Elementen diese Grenze jeweilig liegt, hängt von der Art der betreffenden Verbindung und von der Temperatur ab. Bei den meisten löslichen Salzen der seltenen Erden liegt diese B-C-Grenze bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Europium und Gadolinium. Daß die A-B-Grenze bei präparativen Arbeiten über die seltenen Erden bisher anscheinend nicht beobachtet worden ist, dürfte darin begründet sein, daß im gewöhnlichen Temperaturgebiet präparativer und analytischer Arbeiten über seltene Erden (20–100° C) bei den üblichen Salzen der Erden der A-Zustand nicht in Erscheinung tritt. Es wäre von Interesse zu untersuchen, ob bei erhöhter Temperatur, etwa im Intervalle 300–800°, eine leichtere Trennbarkeit von Lanthan und Praseodym eintritt. Letzteres natürlich nur unter der vorläufig ganz hypothetischen Voraussetzung, daß die A-B₁-Umwandlung der Sesquioxyde der seltenen Erdmetalle auf einem Unterschied zweier Atomzustände beruht und nicht etwa auf zwei verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten derselben Atomart in Sesquioxydgittern. Es ist indessen bemerkenswert, daß Krystallart B₁ eine niedrige Symmetrie besitzt, welche verlangt, daß die drei Sauerstoffatome der Formel R₂O₃ (oder eines beliebigen Multiplums dieser Formel) untereinander nicht geometrisch gleichwertig sein können. Diese geometrische Ungleichwertigkeit der drei Sauerstoffatome gilt natürlich in analoger Art für die monoklinen und rhombischen Krystallarten anderer Sesquioxyde (wie Sb₂O₃).

Zufügung während der Korrektur:

In einer eben veröffentlichten wichtigen Untersuchung von B. CABRERA werden die magnetischen Eigenschaften der Lanthaniden mitgeteilt (Les terres rares et la question des magnétons, Compt. rend. 180,

¹ Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente III, V. M. GOLDSCHMIDT und L. THOMASSEN, Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralen, Videnskapsselskapets Skrifter, I, Math.-Naturv. Kl. 1924, No. 5. Vid.-Akad. Skrifter. I. M.-N. Kl. 1925. No. 5.

1925, p. 668). CABRERA hält es nach seinen Resultaten für wahrscheinlich, daß die Atome des Samariums und des Europiums in je zwei Zuständen existieren, deren magnetische Eigenschaften verschieden sind. In dem einen Zustande sollen die beiden Elemente sich der Ceriterden-Reihe anschließen, in dem andern der Ytter-Reihe. Auch bei Gadolinium machen die Messungen die Existenz zweier magnetischer Zustände wahrscheinlich. Diese Ergebnisse scheinen uns von besonderem Interesse in Beziehung zu unsern Resultaten über den Verlauf der Modifikationsgrenze B-C der Sesquioxyde. Wir dürfen jetzt vielleicht die Voraussage wagen, daß Samarium in der C-Krystallart des Sesquioxydes eine geringere Magnetonenzahl besitzt als in der B₁-Krystallart.

Gitterdimensionen der Oxyde und chemische Verwandtschaft der Erdmetalle.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse unserer röntgenographischen Untersuchungen an den Oxyden der seltenen Erdmetalle erlauben nicht nur Schlüsse über die kristallochemischen Beziehungen der verschiedenen Strukturarten, sondern lassen auch schon wichtige Gesetzmäßigkeiten in den Strukturdimensionen erkennen.

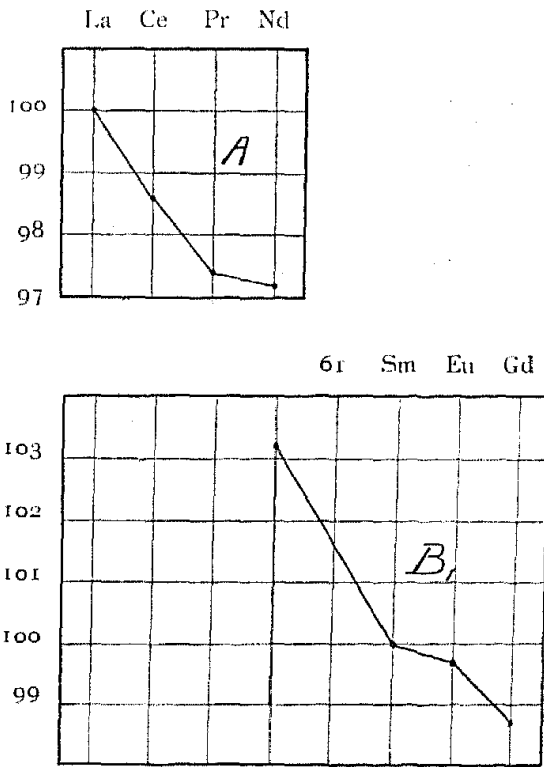
Die Berechnungen unserer Röntgenaufnahmen sind zwar noch nicht zum Abschluß gelangt, insbesondere sind noch umfassende Ausgleichsberechnungen im Gange, um für die einzelnen Oxyde möglichst genaue Strukturdimensionen zu gewinnen; aber bereits die vorläufige Berechnung, unter Zugrundelegung der Hauptlinien der Diagramme, gestattet einen zahlenmäßigen Überblick über die Strukturdimensionen der einzelnen Erdoxyde und über deren gegenseitige Beziehungen.

Im folgenden soll eine schematische Übersicht über die bisher vorliegenden Ergebnisse betreffend Strukturdimensionen gebracht werden, unter Bezugnahme auf die Beziehungen zwischen Strukturdimensionen und chemischen Eigenschaften.

Am einfachsten gestalten sich die Verhältnisse bei der regulären Krystallart C, deren Würfelkantenlänge bei den verschiedenen Oxyden unmittelbar vergleichbar ist.

Da die endgültige Berechnung der Aufnahmen noch nicht abgeschlossen ist, seien die Gitterkonstanten hier nur mit zwei Dezimalen angeführt. Die Fehlergrenze dürfte wahrscheinlich eine Einheit der zweiten Dezimale nicht überschreiten, zumal bei einer größeren Anzahl der Oxyde Präzisionsmessungen unter Zufügung von Chlornatrium ausgeführt worden sind (vergl. p. 11, Anm. 2).

Die erhaltenen Zahlen sind folgende:



Änderung der linearen Gitterdimensionen bei den Oxyden der seltenen Erdmetalle; für A und B₁ sind die relativen Dimensionen eingetragen, für C die absoluten Dimensionen.

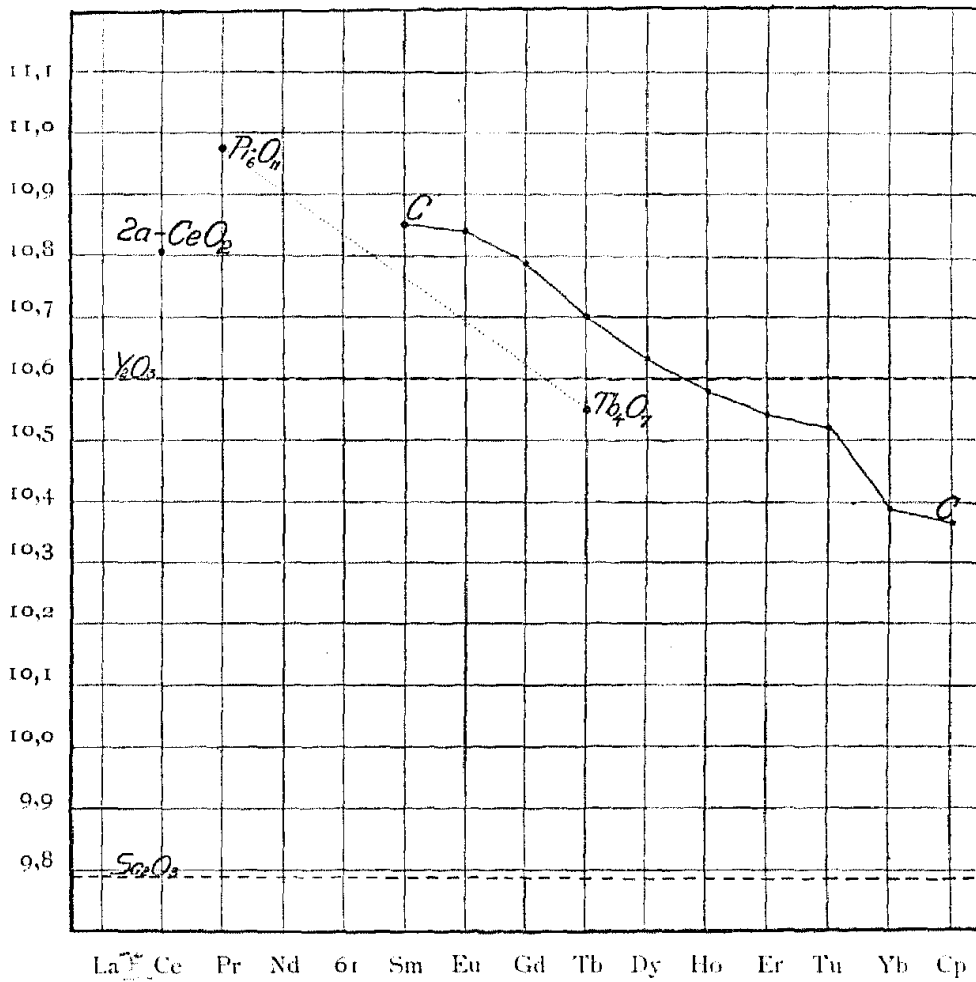


Fig. 2.

Länge der Würfelkante a in $\text{cm } 10^{-8}$, 16 Moleküle R_2O_3 im Elementarwürfel, Krystallart C, als Funktion der Atomnummer Z .

Z...	21	39	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	Mischkryst.
	Sc	Y	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Cp	ausThalenit
a...	9,79	10,60	10,85	10,84	10,79	10,70	10,63	10,58	10,54	10,52	10,39	10,37	10,56

Aus diesen Zahlen können wir Folgendes ersehen, besonders deutlich wenn wir die Ergebnisse graphisch darstellen (Fig. 2 C). Innerhalb einer *Vertikalkolonne* des periodischen Systems nimmt die Gitterkonstante mit steigender Atomnummer des Elementes stark *zu*, entsprechend dem Einbau je einer neuen Edelgasschale. Innerhalb der *Horizontalreihe* der Lanthaniden nimmt mit steigender Atomnummer des Metalls die Gitterkonstante hingegen *ab*. Dies Verhalten ist in Übereinstimmung mit den von W. L. BRAGG, H. GRIMM, P. NIGGLI hervorgehobenen Gesetzmäßigkeiten über die Änderung der Atomvolumina, respektive Ionenvolumina als periodische Funktion der Atomnummer. Die Horizontalreihe der seltenen Erden, die Lanthanidenreihe, gibt uns jedoch eine ganz einzigartige Gelegenheit, die Abnahme des Volumens mit steigender Atomnummer bei *konstanter Valenz* durch eine sehr große Anzahl von Elementen quantitativ zu verfolgen. Die Abnahme der Gitterdimensionen mit steigender Atomnummer ist hier so regelmäßig, daß wir mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit die Gitterkonstante der bisher noch nicht dargestellten, offenbar nur bei tiefer Temperatur bestandfähigen C-Modifikation des Lanthanoxydes extrapolieren können, und zwar zu 11—12 $\text{cm. } 10^{-8}$.

In der Vertikalkolonne des periodischen Systems ergeben sich demnach die Gitterkonstanten der Erdoxyde R_2O_3 in der C-Krystallart:

Sc	Y	La
9,79	10,60	11—12

Es scheint nun der *Grad der chemischen Ähnlichkeit* zwischen den einzelnen Elementen der seltenen Erden dem Verlaufe der *Gitterkonstanten* (bei analogen Modifikationen) *parallel* zu verlaufen. Hierfür sprechen folgende Tatsachen.

1. Das Scandium ist in chemischer Beziehung dem Yttrium ähnlicher als dem Lanthan. Dies zeigt sich sowohl bei der Fraktionierung der Erden im Laboratorium, als auch besonders deutlich in der Assoziation des Scandiums in Mineralen mit Yttrium und Yttererden, als dem Ergebnis natürlicher Fraktionierungsvorgänge¹.

¹ Herr Prof. Dr. G. EBERHARD in Potsdam hat uns liebenswürdigst mitgeteilt, daß auch im Wolframit das Scandium mit den Yttererden vergesellschaftet ist.

2. Die Reihenfolge der Gitterkonstanten innerhalb der Lanthanidenreihe ist parallel der Reihenfolge derselben Elemente bei chemischer Fraktionierung, beispielsweise nach der Methode der fraktionierten Ammoniakfällung. Wir können dies an den Gitterkonstanten der Lanthaniden in der C-Modifikation von Samarium bis Cassiopeium zeigen, und wie weiter unten gezeigt wird in der B₁-Modifikation von Neodym bis Europium, in der A-Modifikation von Lanthan bis Neodym.

3. Unter den Lanthaniden gibt es bekanntlich einige Paare¹ von Elementen, welche sich durch besonders hohen Grad von chemischer Ähnlichkeit auszeichnen. Solche Paare sind: Samarium-Europium, Erbium-Thulium, Ytterbium-Cassiopeium. Eben diese Paare zeigen auch in Bezug auf Gitterkonstanten eine besonders nahe Verwandtschaft.

4. Sowohl bezüglich der Stellung in der Fraktionierungsreihenfolge, wie auch in bezug auf Gitterkonstante steht das Yttrium dem Holmium am allernächsten. Bekanntlich gehört die Trennung von Yttrium und dem Lanthanidenelement Holmium zu den allerschwierigsten Aufgaben der Erdenchemie, trotz des sehr großen Unterschiedes im Atomgewichte.

5. In den Mineralen der seltenen Erden finden wir als ständige Begleiter des Yttriums die Elementenreihe Samarium-Cassiopeium, respektive Gadolinium-Cassiopeium, hingegen nur untergeordnet die Elemente Lanthan-Neodym, welche dem Yttrium krystallochemisch fern stehen. Eben deshalb nennt man ja die Elemente Gadolinium-Cassiopeium „Yttererden“, weil dieselben chemisch und geochemisch dem Yttrium viel näher verwandt sind als dem Cerium.

6. Das Scandium steht, wie oben erwähnt, dem Yttrium krystallochemisch näher als dem Lanthan. Untersuchen wir nun die krystallochemischen Beziehungen des Scandiums zur Lanthanidenreihe, so finden wir, daß die Gitterkonstante des Scandiumoxydes außerhalb der Variationsbreite der ganzen Lanthanidenreihe steht, aber dem Ytterbium-Cassiopeium-Ende der Lanthanidenreihe relativ noch am nächsten ist. Dies stimmt sowohl mit der Erfahrung bei der chemischen Fraktionierung der Erden im Laboratorium, wie mit den Ergebnissen der Geochemie. Bei der fraktionierten Fällung oder Krystallisation seltener Erden ist der Platz des Scandiums noch jenseits des Cassiopeiums. Beispielsweise ist die Reihenfolge bei der successiven Fällung der Erden mit Ammoniak: Scandium, Cassiopeium, Ytterbium, Thulium, Dysprosium u. s. w. Entsprechend sollte man in geochemischer Beziehung erwarten, daß solche Minerale, in welchen Scandium stark angereichert ist, daneben auch relativ viel Cassiopeium und Ytterbium enthalten sollten, verglichen mit den üblichen Lanthanidenbeständen. Dies stimmt mit der Erfahrung; wie der eine von uns (V. M. GOLDSCHMIDT) zusammen mit L. THOMASSEN gezeigt hat², findet man in dem Scandium-Mineral Thor-

¹ Siehe R. J. MEYER, Die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System, Naturwissenschaften 1914, Heft 32.

² Geochemische Verteilungsgesetze III, 1924.

teilt eine ganz außerordentliche relative Anreicherung des Ytterbiums und des Cassiopeiiums. Eben diese Art des Erdenbestandes, die durch so auffällige Anreicherung der höchsten Lanthaniden gekennzeichnet ist, haben wir damals als eigenen Typus, den Thortveittypus, hervorgehoben, ohne daß uns damals der kristallochemische Grund der Vergesellschaftung von Scandium mit Ytterbium und Cassiopeium bekannt war. Inzwischen haben G. v. HEVESY und V. THAL JANTZEN¹ an Thortveit eines andern Fundortes dieselbe Eigentümlichkeit beobachtet, ehe ihnen unser Befund bekannt war.

Wir können also zusammenfassend aussagen:

Die chemischen (incl. geochemischen) Eigenschaften der seltenen Erdmetalle und die Gitterdimensionen der C-Modifikation der Sesquioxyde zeigen einen gleichartigen Verlauf, der durch eine gemeinsame Ursache bedingt sein muß.

Diese Erkenntnis ist von Bedeutung für das tiefere Verständnis der Chemie und der Geochemie der seltenen Erden.

Wir können nun eine Kontrolle dieser Beziehungen auch an den andern Krystallarten der seltenen Erdoxyde vornehmen, wiewohl diese Modifikationen nicht so zahlreiche Elemente umfassen, wie die Krystallart C, sondern auf die erste Hälfte der Lanthanidenreihe beschränkt sind.

Aus einigen der stärksten Linien der Debye-Scherrer-Diagramme wurde für die A- und B₁-Modifikationen der Sesquioxyde die mittlere relative Änderung der Gitterkonstanten berechnet. Diese Berechnung kann insofern nur in erster Näherung richtig sein, als bei diesen, nicht regulären Krystallarten, die Gitteränderungen in verschiedenen Richtungen des Raumes verschieden stark sein müssen. Die folgenden, vorläufigen Zahlen dürfen daher nur als näherungsweise richtige Mittelwerte betrachtet werden, welche das Vorzeichen und die Größenordnung der linearen Gitterveränderung anschaulich machen sollen.

Relative Gitterdimensionen der Krystallart A der Oxyde R₂O₃ (Lanthan willkürlich gleich 100 gesetzt).

Atomnummer:	57	58	59	60
	La	Ce	Pr	Nd
	100,0	98,6	97,4	97,2

Relative Dimensionen der Krystallart B₁ der Oxyde R₂O₃ (Samarium willkürlich gleich 100 gesetzt).

Atomnummer:	60	61	62	63	64
	Nd		Sm	Eu	Gd
	103,2	?	100,0	99,7	98,7

¹ G. v. HEVESY und V. THAL JANTZEN, Über den Hafniumgehalt von Zirkon-Mineralien II, Zeitschr. f. anorganische Chemie, Bd. 136, 1924, p. 387.

Die regelmäßige Abnahme der Gitterdimensionen mit steigender Atomnummer innerhalb der Lanthanidenreihe äußert sich somit auch bei den Krystallarten A und B₁, ebenso wie bei der Krystallart C. Auch hier treffen wir ein Paar besonders ähnlicher Elemente, nämlich Samarium und Europium. Parallel mit der chemischen Ähnlichkeit von Samarium und Europium geht eine sehr große Ähnlichkeit der Gitterkonstanten sowohl in der Krystallart B₁, wie in der Krystallart C (vergl. p. 18).

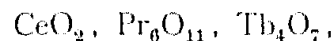
In Fig. 2, A, B und C wird die Änderung der Gitterdimensionen der Sesquioxyde mit steigender Atomnummer der betreffenden Lanthaniden gezeigt. Die durchschnittliche Neigung der Kurven gibt uns ein Maß für die mittlere Kontraktion der Krystallstruktur per Element. Berechnet man die durchschnittliche Kontraktion zwischen je zwei benachbarten Elementen, so findet man folgende Werte:

Krystallart	A	B ₁	C
Untersuchtes Intervall der Atomnummern	57—60	60—64	62—71
Abnahme der linearen Dimensionen per Element	0,9 0/0	1,1 0/0	0,5 0/0

Dieses Resultat zeigt uns, daß die Kontraktion mit steigender Kernladungszahl innerhalb der Lanthanidenreihe abnimmt¹. Dies Resultat dürfte für das Verständnis des Atombaus in der Lanthanidenreihe von Bedeutung sein.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse über die krystallochemischen Dimensionen der seltenen Erdmetalle finden eine Bestätigung und Ergänzung in unsern Ergebnissen an den Dioxiden und den intermediären Oxyden der seltenen Erdmetalle.

Die Gitterdimensionen der regulär krystallisierenden Oxyde



werden vergleichbar mit den Dimensionen der Krystallart C, wenn wir die Würfelkante der ersteren Oxyde verdoppeln. Dann sind in beiden Reihen je 32 Metallatome im Elementärwürfel enthalten (vergl. p. 15). Die Dimensionen dieser Oxyde sind neben der Krystallart C in Fig. 2 eingetragen. Es zeigt sich, daß dem CeO₂ ein geringeres Gittervolumen zukommt, als dem CeO_{1,6}; offenbar muß der höhere Sauerstoffgehalt eine größere elektrostatische Anziehung auf die Metallatome ausüben. Die Oxyde Pr₆O₁₁ und Tb₄O₇ nehmen dementsprechend eine mittlere Stellung zwischen Dioxiden und Sesquioxyden ein. Zwar sind auch Pr₆O₁₁ und Tb₄O₇ chemisch nicht direkt vergleichbar, aber stehn einander immerhin so nahe, daß sie in größter Annäherung zu einer Berechnung der Kontraktion verwandt werden können. Die Kontraktion zwischen Praseodym und Terbium beträgt bei diesen Oxyden 0,7 0/0 per Element. Jedenfalls aber bestätigen die

¹ Die Resultate an der Krystallart B₁ sind weniger genau als an der Krystallart A.

Dioxyde und intermediären Oxyde unser Ergebnis an den Sesquioxyden, daß in der Lanthanidenreihe, also zwischen den Elementen Lanthan und Cassiopeium, eine ständige Kontraktion des Atombaus mit steigender Atomnummer beobachtet wird. Von Ceriumdioxyd zum Thoriumdioxyd findet hingegen wieder eine Zunahme der Gitterdimensionen statt. Diese Zunahme beträgt (linear) 3,2⁰/₀.

In einer folgenden Abhandlung wird der eine von uns (V. M. GOLDSCHMIDT) zeigen, wie die regelmäßigen Änderungen der Umwandlungspunkte und der Gitterdimensionen in zahlreichen Fällen für das krystallochemische und das geochemische Verhalten der Elemente entscheidend sind.

Mineralogisches Institut der Universität.

Oslo, den 16. April 1925.

