



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Nuklearchemie

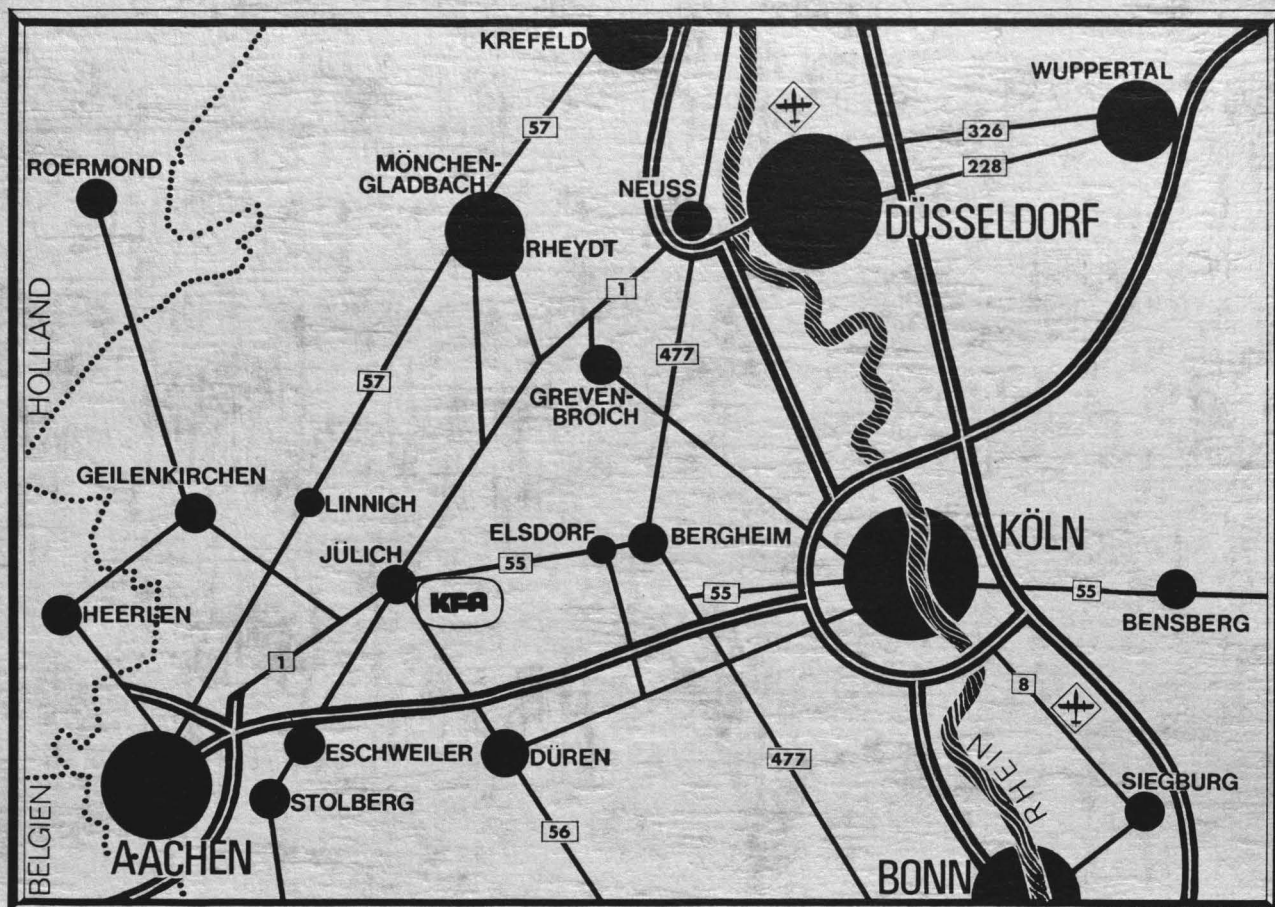
**Röntgenographische Untersuchungen
über die Mischkristallbildung
im System SrO-EuO
mit der Debye-Scherrer-Pulvertechnik**

von

D. J. Guggi und H. Rützel

Jül - 1151 - NC
Dezember 1974

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1151
 Institut für Nuklearchemie Jül - 1151 - NC

Dok.: SrO-EuO System
 Europium Monoxide
 Mixed Crystal
 Debye-Scherrer-Powder Method

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Röntgenographische Untersuchungen
über die Mischkristallbildung
im System SrO-EuO
mit der Debye-Scherrer-Pulvertechnik**

von

D. J. Guggi und H. Rützel

ABSTRACT

Im binären System SrO-EuO wurde die Mischkristallbildung röntgenographisch untersucht. Die Mischkristallpräparate wurden aus feingepulverten und verdichteten Mischungen der reinen Ausgangsphasen durch mehrstündiges Tempern bei Temperaturen um 1150°C in Mikroautoklaven unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit hergestellt. Die Gitterparameter der gebildeten Mischphasen wurden durch Ausmessen der Rückstrahlbereiche von Debye-Scherrer-Pulver-Aufnahmen ermittelt.

Die Untersuchungen ergaben, daß die Bildung von Mischkristallen über den gesamten Zusammensetzungsbereich erfolgt. Die experimentell gefundenen Gitterparameter der Mischphase sind etwas kleiner als sie dem Grenzzgesetz für ideale feste Lösungen (Vegard'sche Regel) entsprechen würden.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten sollten Hinweise für die Möglichkeit einer Stabilisierung von Ytterbium-(II)-Oxid in Calciumoxid als Wirtsgitter geben.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG	1
2.	DISKUSSION ÜBER DIE ANWENDBARKEIT DES DEBYE-SCHERRER-VERFAHRENS ZUR LÖSUNG DES PROBLEMS	3
3.	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG DER ARBEITEN	9
3.1.	<u>Apparaturen</u>	9
3.1.1.	Die Röntgenapparatur	9
3.1.2.	Der Vakuumofen	9
3.1.3.	Die Inertgasanlage	12
3.2.	<u>Präparation der Ausgangsphasen und der Mischkristalle</u>	12
3.2.1.	Darstellung des Europiummonoxides	13
3.2.2.	Darstellung von Strontiumoxid	16
3.2.3.	Darstellung der Mischkristalle	19
4.	AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE	24
5.	ZUSAMMENFASSUNG	26
	LITERATURVERZEICHNIS	27
	ANHANG	28

1. EINLEITUNG

Die Existenz zweiwertiger Oxide aus der Reihe der Lanthanidelemente gilt bis jetzt lediglich für den Fall des Europiummonoxides als eindeutig gesichert.

Durch DE POUS und ACHARD [1] wurde eine YbO-Phase röntgenographisch nachgewiesen, die sich durch Oxidation von metallischem Ytterbium als Oberflächenfilm gebildet hatte.

BRAUER et al. [2,3,4] beschrieb als erster 1953 die Darstellung des Europiummonoxides in fester Lösung mit Strontiumoxid. EICK et al. [5] gelang erstmals 1956 die Darstellung der reinen Phase.

Durch Substituierung zweiwertiger Lanthanidelementen in eine Kristallmatrix isomorpher Oxidgitter (SrO, CaO) auf Gitterplätze, die von zweiwertigen Erdalkalitionen besetzt sind, läßt durch den Effekt einer kristallchemischen Stabilisierung die Präparation weiterer Monoxide (YbO, SmO) der Lanthanidelemente - zumindest als Mischkristall - erhoffen [6]. Es konnte bereits durch reflexionsspektrometrische Untersuchungsmethoden nachgewiesen werden, daß durch Reduktion von Yb_2O_3 mit Ca-Dampf Yb^{2+} -Ionen in das sich während der Reaktion bildende CaO-Gitter eingebaut werden [7].

Die vorliegende Untersuchung sollte zunächst im Hinblick auf spätere Arbeiten, die sich mit diesem Problemkreis beschäftigen sollten, anhand stabiler und definierter Phasen (EuO, SrO) den Einbau zweifach positiv geladener Lanthanidelementen in ein isomorphes Oxidgitter der Erdalkalielemente durch präzise Ermittlung der Gitterparameter der Mischphasen bestätigen.

Darüber hinaus kann die gewählte Analysenmethode (röntgenographische Debye-Scherrer-Pulveraufnahme-Technik) auf ihre Nachweisgenauigkeit und Anwendbarkeit beurteilt werden, da sich die Gitterparameter der reinen Phasen (EuO und SrO) nur um ca. 0,3 % unterscheiden. EuO und SrO bilden kristallographisch kubisch-flächenzentrierte Phasen (Steinsalzgittertypus, Raumgruppe $\text{O}_h^5\text{-Fm}\bar{3}\text{m}$). Die Gitterparameter von YbO [1] und CaO unterscheiden sich hingegen um ca. 1,3 %.

Der für das Strontiumoxid in der ASTM-Kartei (ASTM-Kartei-Nr. 6-0520) angeführte Wert für den Gitterparameter ($5,160 \text{ \AA}$) bezieht sich auf Messungen von SWANSON et al. [8]. Demnach wurde

er mit 5,1602 als Durchschnittswert der aus den 5 letzten Linien im Rückstrahlbereich ermittelten Gitterparameter angegeben.

Der Wert für den Gitterparameter des Europiummonoxides ist in der ASTM-Kartei (ASTM-Kartei-Nr. 15-0886) mit 5,1439 Å angeführt. Diesem Wert liegen Untersuchungen von EICK et al. [3] zugrunde.

Unter der Annahme einer uneingeschränkten, isomorphen Vertretbarkeit beider Ionen im Kationenteilgitter des Oxides ist bei statistischer Verteilung auf gittergeometrisch identischen Punktlagen in kubischen Systemen ein empirischer Zusammenhang zwischen dem Molenbruch und dem Gitterparameter einer Mischphase erstmals durch VEGARD und DALE [9] angegeben worden. Später wurde u.a. die Gültigkeit dieser empirischen Regel auch auf einige nicht im kubischen Kristallsystem kristallisierende Mischkristallsysteme übertragen [10,11].

Nach VEGARD hängt der Gitterparameter a vom Molenbruch der festen Lösung wie folgt ab :

$$a = x_1 \cdot a_1 + x_2 \cdot a_2$$

Dieser Regel liegt die Annahme einer idealen, athermischen Mischung zugrunde, wobei die Atome bzw. Ionen als starre Kugeln betrachtet werden. Unter Berücksichtigung der wechselweisen Polarisationsbeziehungen zwischen den verschiedenen Gitterbausteinen erscheint die Vegard'sche Regel als Grenzgesetz.

Für die Abschätzung zu erwartender Meßgrößen stellt diese Regel jedoch ein brauchbares Konzept dar. Experimentelle Ergebnisse können hingegen auf ihre Übereinstimmung mit der Vegard'schen Mischungsregel hin überprüft werden. Aus Art und Größe der Abweichung lassen sich Schlüsse auf die dabei auftretenden Mischungswärmen ziehen.

2. DISKUSSION ÜBER DIE ANWENDBARKEIT DES DEBYE-SCHERRER-VERFAHRENS ZUR LÖSUNG DES PROBLEMS

Der Unterschied der Gitterparameter der reinen Ausgangsphasen (EuO, SrO) beträgt nach den Literaturangaben nur 0,0166 Å.

Um zwei Mischphasen in diesem System, deren Zusammensetzung nur um ein Molprozent verschieden ist, voneinander röntgenographisch unterscheiden zu können, müssen - optimale Kristallisations-eigenschaften und ideale Mischung vorausgesetzt - Unterschiede des Gitterparameters von zumindest $1,6 \cdot 10^{-4}$ Å-Einheiten methodisch nachweisbar sein.

Der Unterschied der Durchmesser $S'(\lambda)_{hkl}$ zusammengehöriger Interferenzringe zwischen einer mechanischen, ungetemperten Mischung der beiden reinen Phasen ist für den Rückstrahlbereich $[45^\circ < \theta < 90^\circ]$:

$$\Delta S'(\lambda)_{hkl} = 4 \left[\arcsin \left(\frac{\lambda \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a_o(\text{EuO})} \right) - \arcsin \left(\frac{\lambda \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a_o(\text{SrO})} \right) \right] \quad (1)$$

(Verwendung einer Kammer mit 360 mm Innenumfang $\approx 114,8$ mm ϕ)

Rechnet man mit $\lambda = 1,54180$ Å (Kupfer-K α -Strahlung) die Differenz der Interferenzringdurchmesser ($\Delta S'$) für die "(220)-Linien" (Vorstrahlbereich), so erhält man als meßbare Auftrennung zwischen den Reflexen der beiden reinen Phasen einen Wert von 0,33 mm. Für die "(533)-Linien" im Rückstrahlbereich hingegen einen von 3,56 mm. Da bei der Filmauswertung stets mit einem Standardfehler von $\pm 0,1$ bis $\pm 0,2$ mm gerechnet werden muß, sind im Prinzip nur Reflexe im Rückstrahlbereich zur Berechnung heranzuziehen. Dadurch können Unterschiede der Gitterparameter am genauesten festgestellt werden.

Abb. 1 zeigt schematisch die theoretisch zu erwartenden Interferenzlinienauftrennungen im Rückstrahlbereich ($\Delta S'/2$ in mm) in Abhängigkeit vom Molenbruch. Hierbei wurde im Modell ideales Mischungsverhalten vorausgesetzt. Die Angaben beziehen sich auf die $\text{CuK}\alpha_1$ -Reflexe.

Der absolute Fehler der aus einem einzelnen Interferenzring ermittelbaren Gitterkonstanten läßt sich in Abhängigkeit von der Ungenauigkeit der Ablesung (d.h. vom Fehler bei der Angabe des Winkeln θ_{hkl}) und vom Absolutwert des Glanzwinkels wie folgt angeben :

$$da = \frac{\lambda}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \frac{-\cos\theta_{hkl}}{\sin^2\theta_{hkl}} \cdot d\theta \quad (2)$$

Mit $\Delta\theta \ll 1^\circ$ wird nach Ersatz der Differentialquotienten durch Differenzenquotienten der absolute Fehler des Gitterparameters:

$$|\Delta a| = \frac{\lambda}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \frac{\cos\theta_{hkl}}{\sin^2\theta_{hkl}} \cdot \Delta\theta \quad (3)$$

Damit ist unter Berücksichtigung eines bei der Ablesung der Interferenzringdurchmesser auftretenden Meßfehlers der korrespondierende Bereich abgegrenzt, innerhalb dessen der aus einem Reflex ermittelte Wert für den Gitterparameter schwanken kann.

Abb. 2 zeigt bei Annahme einer konstanten Standardabweichung von $\pm 0,2$ mm (Kammer mit 114,8 mm Durchmesser) bei der Ausmessung der Interferenzringe den daraus resultierenden absoluten Fehler bei der Ermittlung des Gitterparameters.

Es ist zu erkennen, daß sich der absolute Fehler der Gitterkonstanten Δa mit zunehmendem Glanzwinkel θ_{hkl} verringert. Für die Berechnung wurde ein zwischen den beiden Werten für die Gitterparameter der reinen Phasen (EuO und SrO) liegender, mittlerer Wert von $a = 5,15 \text{ \AA}$ für den Gitterparameter benutzt.

Abb. 1 Aufspaltung der Interferenzen (Rückstrahlbereich)

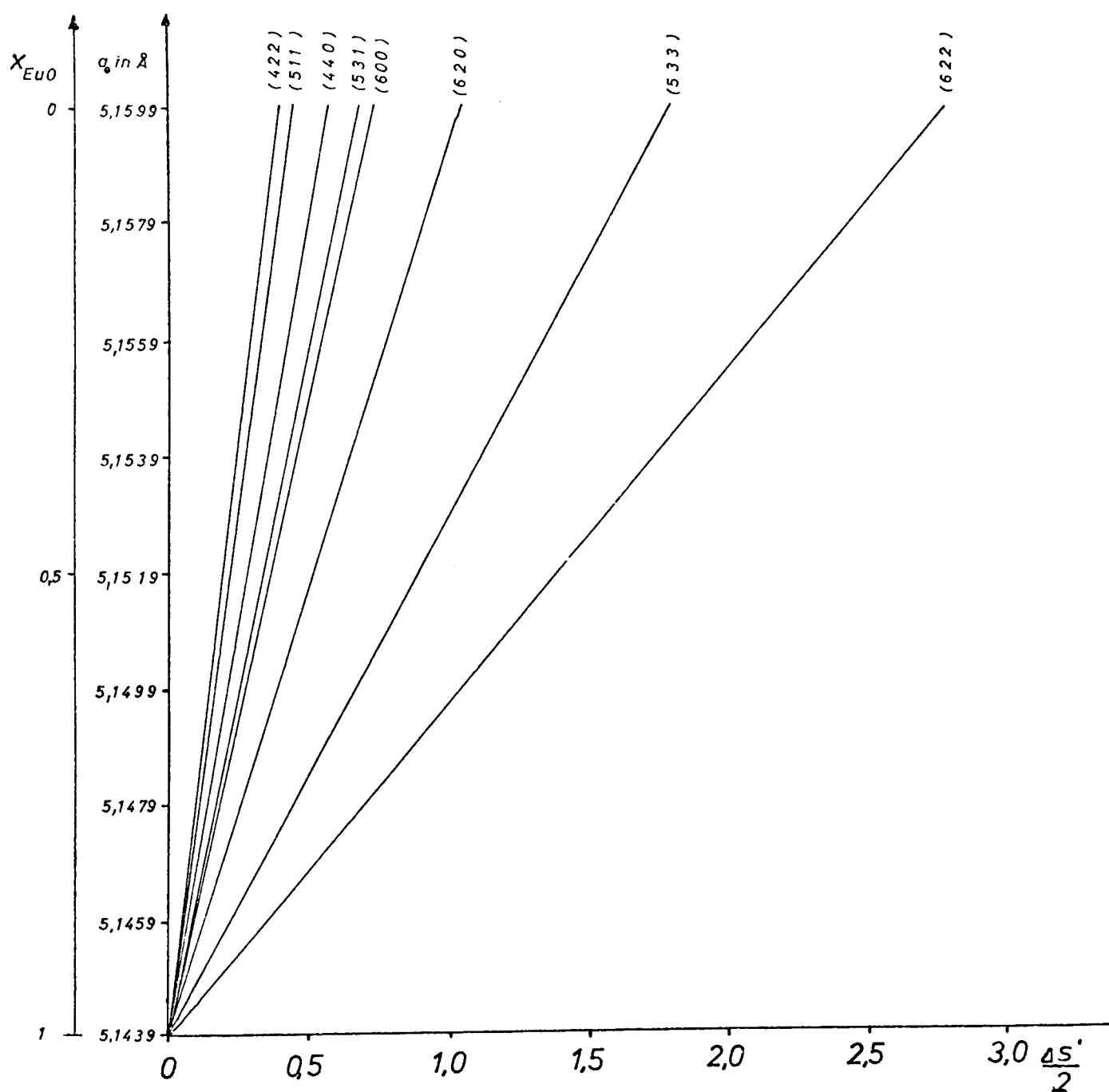
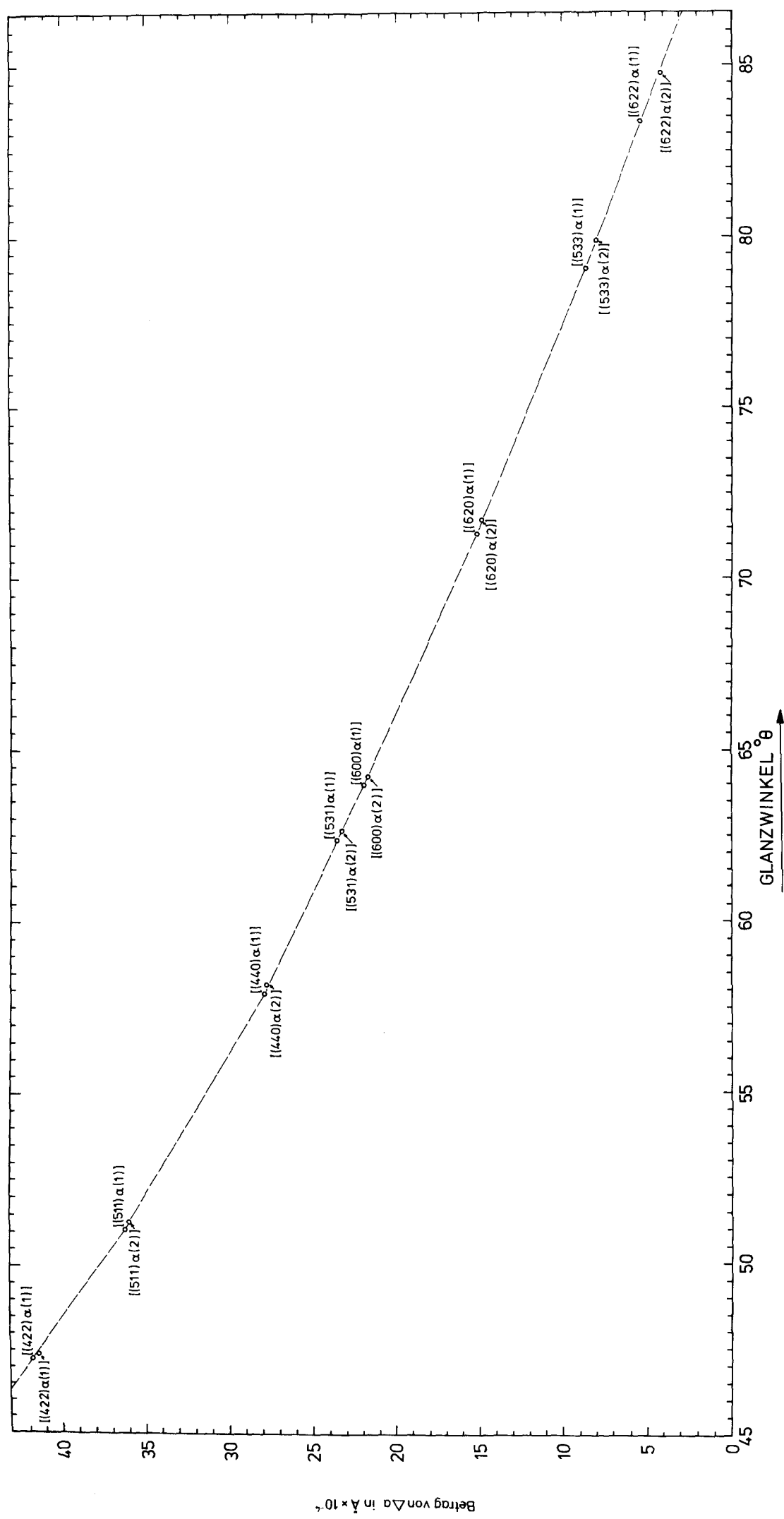


Abb. 2



Eine mit der größeren Dispersion bei größeren Glanzwinkeln einhergehende Linienverbreiterung und Erhöhung der Untergrundschwärzung wirkt sich praktisch nur beim letzten Reflexdoublett [(622)-Ebene] aus (s. Abb. 10).

Infolge der $\alpha_1 - \alpha_2$ -Doubletttaufspaltung können jedoch im Rückstrahlbereich mehr Linien zur Berechnung herangezogen werden.

Um zwei Mischphasen, deren Zusammensetzung um ein Molprozent verschieden sei, voneinander unterscheiden zu können, wurde eingangs eine Auflösung von $< \pm 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ gefordert.

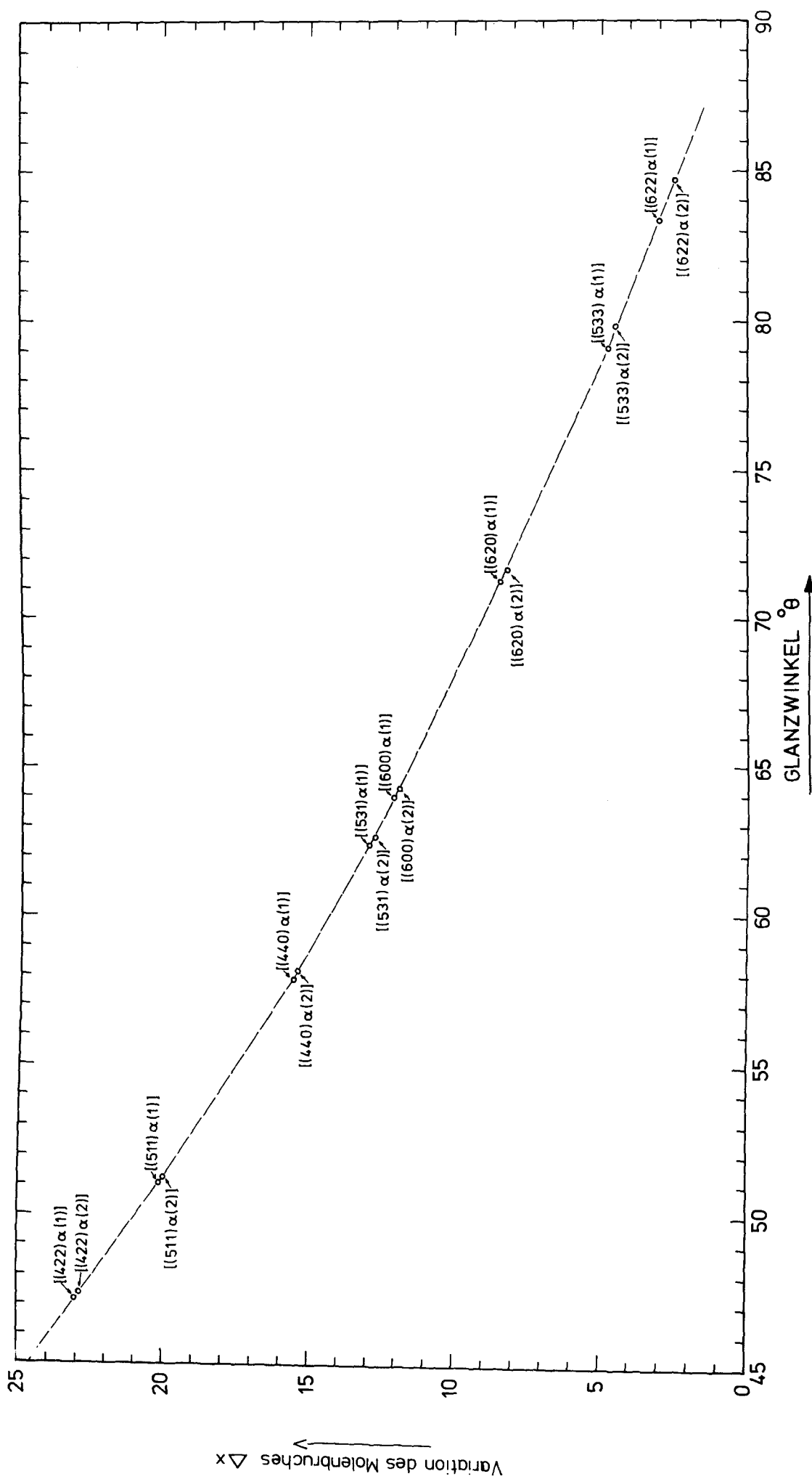
Unter Zugrundelegung der in Abb. 2 dargestellten Formalgenauigkeit des Gitterparameters in Abhängigkeit vom Glanzwinkel θ ergibt sich die in Abb. 3 angezeigte Variation des Molenbruches Δx einer der beiden Phasen der Zusammensetzung SrO-EuO in Abhängigkeit vom Glanzwinkel.

Es ist diesem Diagramm z.B. zu entnehmen, daß zwischen einer reinen Phase und einer 10%igen Lösung nach diesem Verfahren nicht mehr eindeutig unterschieden werden kann, falls man die Reflexdoubletten der 3 letzten Netzebenen nicht ausmessen kann.

Die Festlegung einer konstanten Standardabweichung (von z.B. $\pm 0,2 \text{ mm}$) bei der Ausmessung der Glanzwinkel ist eine vernünftige Annahme, die sich aus der Ausmessung zahlreicher Debye-Scherrer-Aufnahmen ergibt. Mit anderen Methoden (z.B. Guiniertechnik) lassen sich prinzipiell bessere Auflösungen erzielen, doch stand zur Zeit der Durchführung der Experimente nur eine Debye-Scherrer-Anlage zur Verfügung.

Die in dieser Arbeit bestimmten Gitterparameter wurden als arithmetische Mittel der aus den letzten 5 Reflexdoubletten ermittelten Werte für die Gitterparameter errechnet. Nach dieser Methode werden auch durch das National Bureau of Standards die meisten Werte für die Gitterparameter hergeleitet.

Abb. 3



3. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG DER ARBEITEN

3.1. Apparaturen

3.1.1. Die Röntgenapparatur

Die röntgenographischen Arbeiten wurden mit einer Debye-Scherrer-Vakuumkammer (114,8 mm innerer Durchmesser, 360 mm Innenumfang) der Fa. Richard Seifert, Röntgenwerk, Ahrensburg/BRD durchgeführt. Die Röntgenstrahlung wurde von einem Röntgengenerator ("Iso-Debyeflex 2000") derselben Firma erzeugt. Das Gerät war mit einer wassergekühlten Siemens-Feinfokusröhre - "F 50/21 " - (Punktfokus 0,8 x 0,4 mm) mit Kupferanode ausgerüstet. Es wurde ein Nickelfilter verwendet. Die charakteristischen Wellenlängen dieser Strahlung werden für $\text{CuK}\alpha_1$ mit 1,5405 Å und für $\text{CuK}\alpha_2$ mit 1,54434 Å angegeben.

3.1.2. Der Vakuumofen

Es wurde ein mit Hochfrequenzinduktionsheizung beheizbarer Mikroofen aus Quarz verwendet, der im verschlossenem Zustand aus einer Inertgasbox ausgeschleust und direkt an eine Hochvakuumapparatur angekoppelt werden konnte.

Das Bauprinzip dieses Mikroofens ist Abb. 4 entnehmbar. Der am HF-Sender und an der Hochvakuumapparatur angekoppelte Quarzofen ist auf Abb. 5 abgebildet.

Das untere Ende des oben zugeschmolzenen Quarzzylinders (Durchmesser 35 mm, Länge 200 mm) ist mit einer wassergekühlten Schliffhülse versehen. Der zugehörige Schliffkern trägt im Zentrum ein oben verschmolzenes, nach außen zu offenes Quarzrohr, auf das beim Experiment der als Reaktionsgefäß dienende Mikroautoklav gesteckt wird. In das Innere dieses Quarzrohres wird von außen ein Thermoelement geschoben, das auf diese Weise bis in die mittlere Höhe der Reaktionsgefäße vorgeschoben werden kann. Im zylindrischen Teil des Ofens befindet sich ein Suszeptor (Durchmesser 12 mm) aus Tantal, der von 3 geschlitzten Strahlenschildern aus demselben Metall konzentrisch umgeben wird.

Abb. 4

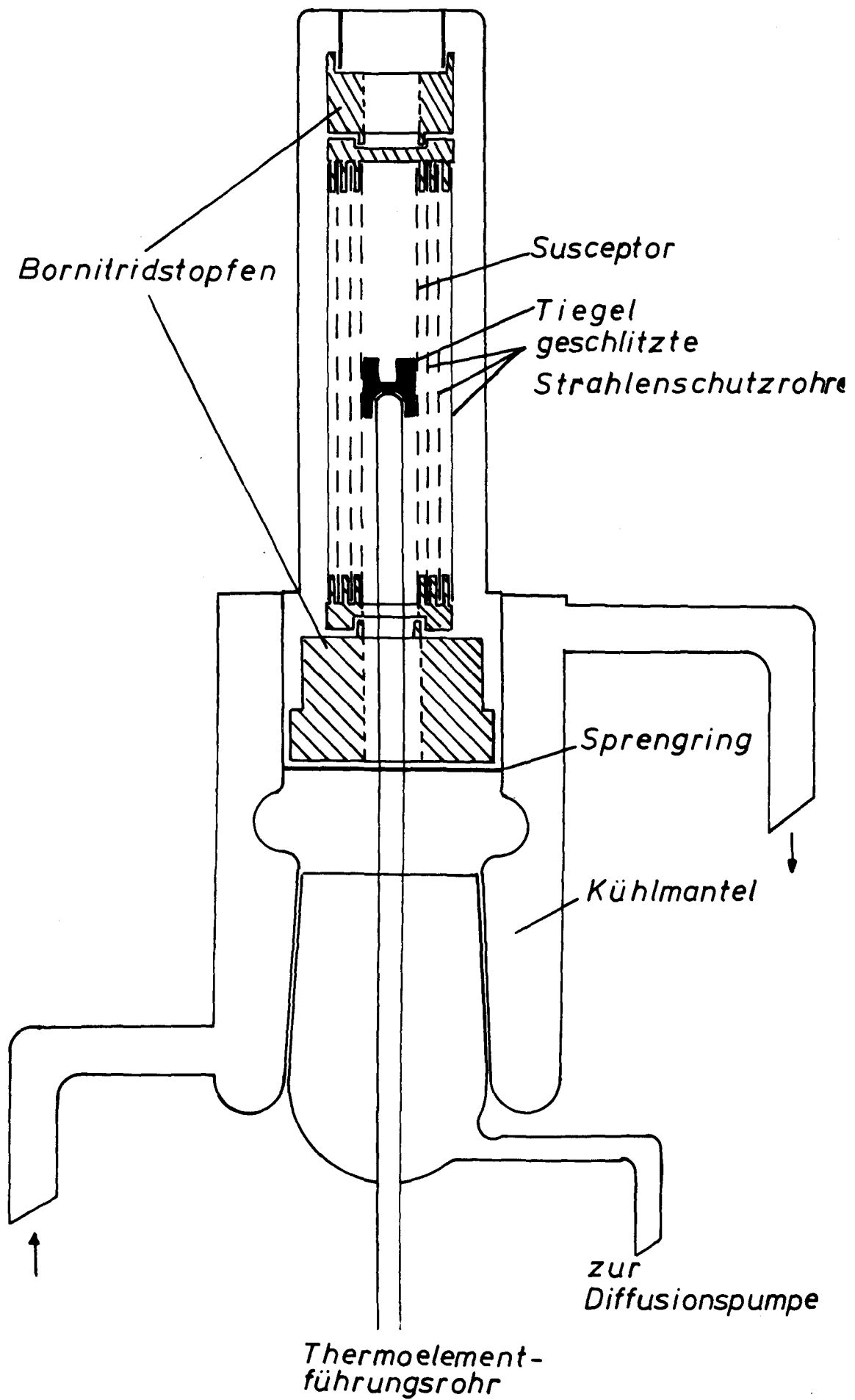
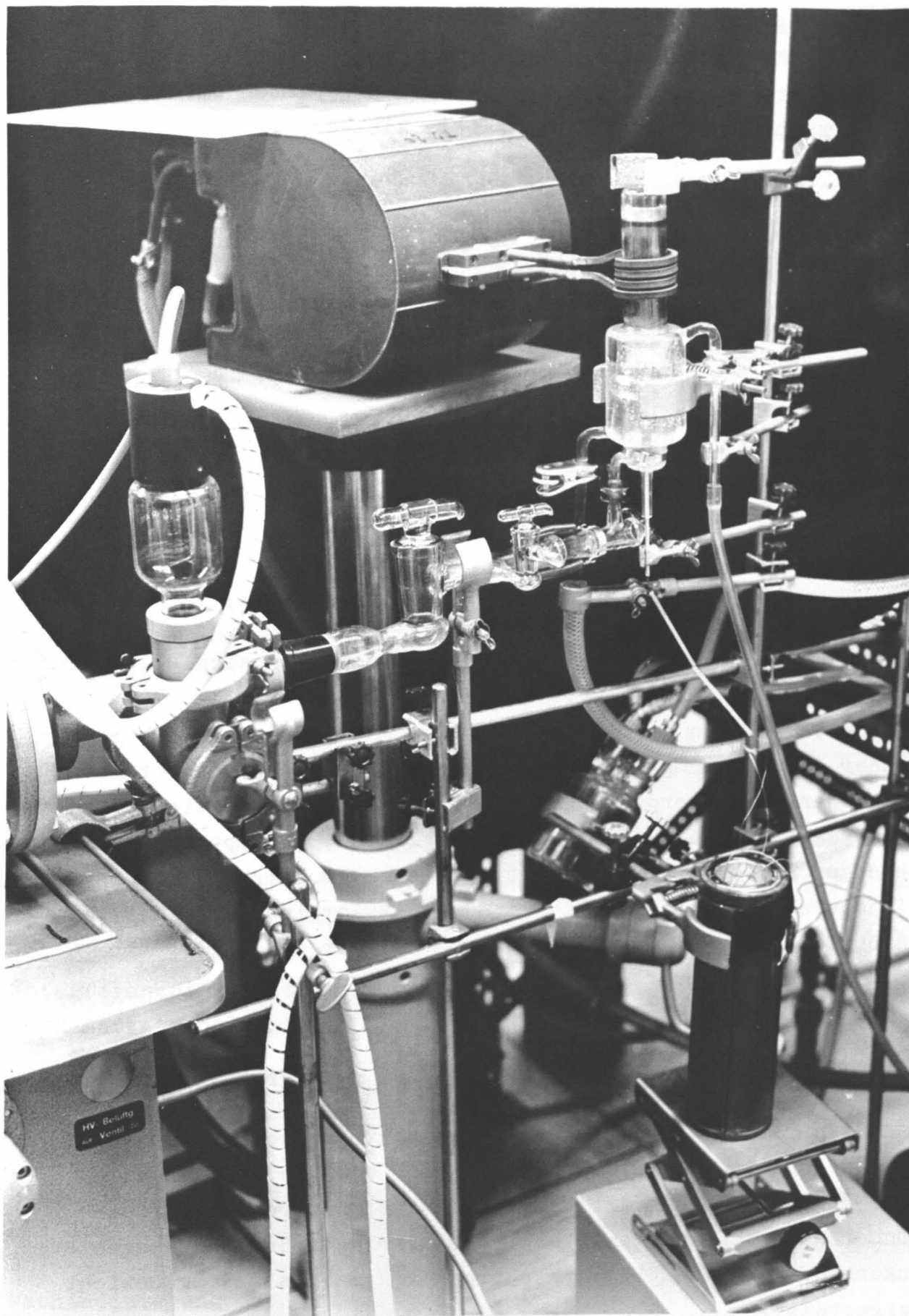


Abb. 5



Als Führung und Zentrierung dienen zwei mit eingefrästen Nuten versehene Molybdänscheiben, die ihrerseits wieder von zwei Bornitridstopfen geführt werden, die den gesamten Ofeneinbau im Quarzrohr führen und gleichzeitig als Wärmeisolatoren wirken.

Der Hochfrequenzgenerator ist für eine Ausgangsleistung von 1,5 kW ausgelegt (Fa. AEG Elotherm, Typ RGI 1,5/0,5 spez.). Über den aufrecht angebrachten Quarzzylinder des Ofens wurde eine wassergeschützte Kupferspule mit vier Schleifen als Sekundärspule geschoben. Es konnten Temperaturen bis etwa 125°C erreicht werden. Zur Kühlung der Außenoberfläche des Ofens wurde das Gerät von außen her mit Preßluft umspült.

Das erforderliche Hochvakuum wurde von einer doppelstufigen Quecksilberdiffusionspumpe mit einer Öldrehschieberpumpe als Vorpumpe erzeugt. Erreichbares Vakuum : etwa $1 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ Torr.

3.1.3. Die Inertgasanlage

Alle Arbeiten mit den Präparaten wurden unter Ausschluß von Luft-sauerstoff und Feuchtigkeit ausgeführt.

Zu diesen Zwecken stand eine Argonbox mit kontinuierlich arbeitender Gasumwälzung zur Verfügung. Das Reinargon wurde zunächst zur Sauerstoffabsorption durch einen Turm mit erhitztem "Kupferkatalysator R 3-11" (Fa. BASF/Ludwigshafen) gepumpt und anschließend zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren durch einen Absorptionsturm geleitet, der mit einem Molekularsieb ("4A" der Fa. Union Carbide) gefüllt war, bevor es wieder in die Argonbox zurückgeführt wurde.

3.2. Präparation der Ausgangsphasen und der Mischkristalle

Das Präparationsverfahren wurde als Mikromethode konzipiert. Im Hinblick auf weitere Arbeiten unter eventuellem Einschluß von Verbindungen der Aktinidenelementreihe wurde darauf besonderen Wert gelegt, mit möglichst geringen Substanzmengen auszukommen. So wurden Präparatchargen von maximal 5 mg Gewicht hergestellt.

3.2.1. Darstellung des Europiummonoxides

Es wurde ein von SHAFER [12] beschriebenes Präparationsverfahren verwendet.

In Argonatmosphäre wurde Europiums sesquioxid (Eu_2O_3) (Fa. Koch-Light Laboratories Ltd. Colnbrook/England, Reinheit 99,999 %) mit einem etwa 10 - 25%igen Überschuß von feinen Europiummetallspänen (Europiummetall in Drahtform von Koch-Light, Reinheit 99,9 %) gemischt und in einen vorher im Hochvakuum ausgeheizten Mikroautoklaven aus Tantal gefüllt. Dieser bestand aus einem Tantaltiegel mit Deckel, wobei Tiegel und Deckel durch einen Kegelschliff Sitz verbunden waren, die durch ein zusätzlich angebrachtes Gewinde zusammengepreßt werden konnten.

Der gefüllte Mikroautoklav wurde im Hochvakuum jeweils vier Stunden lang auf einer Temperatur von 950 bis 1000 °C gehalten.

Das Reaktionsprodukt wurde in einem Achatmörser (Mikroachatkugelmörser unter Verwendung des Misch- und Mahlgerätes "Mixer-Mill" der Fa. Spex Industries GmbH), der in der Schutzgasbox in ein dicht schließendes und mit Argon gefülltes Gefäß geschoben wurde, gemahlen.

Das so zerkleinerte Produkt wurde hierauf in der Knudsen-Effusionszelle aus Tantal gefüllt und im Hochvakuum mehrere Stunden lang auf etwa 1150 °C erhitzt. Diese thermische Nachbehandlung hat den Zweck, den Überschuß von metallischem Europium durch Abdampfen zu entfernen.

Das wie beschrieben hergestellte Europiummonoxid erwies sich nach Vergleich der durch Debye-Scherrer-Aufnahmen ermittelten Werte für die Netzebenenabstände und der relativen Intensitäten der Interferenzringe mit denjenigen für das Europiummonoxid in der ASTM-Kartei angeführten Daten als nahezu identisch.

Auf Tabelle 1 sind die Netzebenenabstände d_{hkl} und die relativen Intensitäten ($I/I_0 \times 100$) des Europiummonoxides angeführt. Zum Vergleich wurden die in der ASTM-Kartei zitierten Werte für die einzelnen Reflexe mitangegeben.

Der deutlich erkennbare Reflex für die (622)-Ebene ist in der ASTM-Kartei nicht aufgeführt. Dieser Interferenzlinie wurde durch Nachindizierung das Indextrippel (622) zugewiesen.

Der Reflex für die (422)-Ebene konnte aus aufnahmetechnischen Gründen nicht ausgewertet werden (Straumanis-Technik).

T A B E L L E 1

EuO (lt. ASTM-Kartei)			EuO (dargestelltes Präparat)	
(hkl)	d(Å)	I/I ₁ ·100	d(Å)	I/I ₁ ·100 (visuell)
(111)	2,97	100	2,97	85
(200)	2,572	75	2,568	100
(220)	1,819	45	1,816	75
(311)	1,551	35	1,551	50
(222)	1,485	16	1,483	30
(400)	1,286	6	1,283	20
(331)	1,180	14	1,181	25
(420)	1,150	18	1,150	25
(422)	1,050	14	-	-
(511)	0,990	12	0,990	15
(440)	0,909	6	0,909	10
(531)	0,860	16	0,8693	20
(600)	0,857	12	0,8572	15
(620)	0,813	12	0,8131	15
(533)	0,784	10	0,7843	10
(622)	-	-	0,7753	15

Abb. 6 zeigt ein Densitometerdiagramm von Europiummonoxid.

Die aus verschiedenen Präparatchargen und Aufnahmen gemittelten Meßwerte ergeben für das Europiummonoxid einen Gitterparameter von $a = 5,1429 \pm 0,001 \text{ Å}$, der mit dem in der ASTM-Kartei angegebenen Wert von $a = 5,1439 \text{ Å}$ innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

3.2.2. Darstellung von Strontiumoxid

Für die Darstellung von Strontiumoxid werden in der Literatur mehrere Verfahren angeführt [13,14].

In nahezu allen Fällen ist eine thermische Behandlung der Präparate im Temperaturbereich 1300 bis 1600 °C erforderlich. Ein zur Reindarstellung empfohlenes Verfahren setzt u.a. einen Glühprozeß im Wasserstoffstrom voraus [14]. Wegen des verhältnismäßig großen apparativen Aufwandes und des Fehlens geeigneter technischer Mittel wurde für die vorliegende Arbeit ein Handelspräparat (Strontiumoxid von der Firma Schuchardt, München, Reinheit 99 %) verwendet.

Dieses Präparat wurde bei etwa 1150 °C im Hochvakuum über 4 Stunden lang geglüht. Das so nachbehandelte Präparat zeigte bei Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen Interferenzen, die mit den in der ASTM-Kartei für Strontiumoxid angeführten Angaben, sowohl Lagen und relative Intensitäten betreffend, gut übereinstimmten. Das gelieferte Präparat war höchstwahrscheinlich durch Feuchtigkeit und Luftkohlendensäure angegriffen und zeigte zunächst (d.h. ohne thermische Nachbehandlung) ein anderes Röntgenbeugungsdiagramm.

Auf Tabelle 2 sind die Netzebenenabstände d_{hkl} und die relativen Intensitäten ($I/I_0 \times 100$) des Strontiumoxides angeführt. Zum Vergleich wurden die in der ASTM-Kartei zitierten Werte für die einzelnen Reflexe mitangegeben.

Wie im Falle des Europiummonoxides ist auch beim Strontiumoxid der Reflex für die (622)-Ebene deutlich erkennbar. Dieser Interferenzlinie wurde ebenfalls durch Nachindizierung das Indextripel (622) zugewiesen. Der Reflex für die (422)-Ebene konnte auch hier nicht ausgemessen werden, da alle Aufnahmen nach der asymmetrischen Straumanismethode durchgeführt wurden.

T a b e l l e 2

SrO (lt. ASTM-Kartei)			SrO (Schuchardt, 4 Std. bei 1150 °C und ca. $5 \cdot 10^{-6}$ Torr getempert)	
(hkl)	d(Å)	I/I ₁ ·100	d in Å	I/I ₁ ·100 (visuell)
(111)	2,980	90	2,980	90
(200)	2,581	100	2,583	100
(220)	1,825	80	1,827	90
(311)	1,556	50	1,556	80
(222)	1,490	25	1,491	50
(400)	1,2901	14	1,290	25
(331)	1,1841	20	1,184	45
(420)	1,1540	30	1,155	50
(422)	1,0535	20	-	-
(511)	0,9932	16	0,9932	35
(440)	0,9122	10	0,9123	25
(531)	0,8723	20	0,8722	40
(600)	0,8600	18	0,8602	35
(620)	0,8159	18	0,8162	35
(533)	0,7869	10	0,7873	25
(622)	-	-	0,7782	40

Abb. 7 zeigt ein Densitometerdiagramm von Strontiumoxid. Die aus verschiedenen Präparatchargen und Aufnahmen gemittelten Meßwerte ergeben für das Strontiumoxid einen Gitterparameter von $a = 5,1610 \text{ Å}$.

Daher wird für den Gitterparameter des hergestellten Strontiumoxides ein Mittelwert erhalten, der gegenüber dem Literaturwert um $8 \cdot 10^{-4} \text{ Å}$ größer ist, während für das Präparat Europiummonoxid ein Mittelwert erhalten wird, der um $1 \cdot 10^{-3} \text{ Å}$ niedriger ist als der in der ASTM-Kartei angeführte Wert.

3.2.3. Darstellung der Mischkristalle

Zur Herstellung von Mischkristallen wurden Pulvermischungen der Ausgangspräparate mit definierter Zusammensetzung erzeugt, durch Einpressen in die Kammer eines bereits beschriebenen Mikroautoklaven (S.14) verdichtet und anschließend bei Temperaturen um 1150°C im Vakuum (ca. $5 \cdot 10^{-6}$ Torr) jeweils 4 Stunden lang getempert (mittlere, mikroskopisch bestimmte Korngröße ca. $5-10_{\mu}$).

Die Mischkristallbildung kommt durch Ionendiffusion im kristallinen Festkörper zustande. Es ist nicht Aufgabenstellung dieser Arbeit, die bei dieser speziellen Mischkristallbildung vorherrschenden Diffusionsmechanismen zu diskutieren.

Es ist wesentlich, daß bei den gewählten Präparationsbedingungen (wie Teilchengröße, Mischungs- und Verdichtungsart, Reaktionstemperatur) die Mobilität der Kationen ausreichend ist, um durch Abbau der Konzentrationsgradienten in den individuellen, polykristallinen Kristallbezirken einen Ausgleich der Konzentration über die ganze Präparatcharge in den gewählten Reaktionszeiten zu erreichen.

Die Vollständigkeit und Einheitlichkeit der Mischkristallbildung muß besonders beachtet werden.

Um die Erfüllung dieser Forderung zu prüfen, wurden einige Mischkristallpräparate nochmals, diesmal jedoch acht Stunden lang, bei den gleichen Bedingungen nachgetempert. Dabei wurden keine meßbaren Änderungen des Gitterparameters gegenüber dem nach der ersten Temperung gemessenen Wert festgestellt.

Es sei hier bemerkt, daß alle Versuche scheiterten, von "mechanischen", d.h. ungetemperten Mischungen, einwandfreie Rückstrahl-aufnahmen zu erhalten. Es wären in diesen Fällen theoretisch Reflexdoublettverdopplungen zu erwarten gewesen. Es ist möglich, daß durch Interferenz dieser sehr eng nebeneinanderliegenden Beugungslinien Schwächung eintritt.

Es ist daher anzunehmen, daß röntgenographische Aufnahmen von getemperten Mischungen mit scharfen und gut auswertbaren Interferenzringen im Rückstrahlbereich darauf schließen lassen, daß

nur eine Phase, und zwar die eines einheitlichen Mischkristalls vorliegt. Zu ähnlichen Schlüssen kam BURGERS [17], der röntgenographische Untersuchungen des Verhaltens von BaCO_3 - SrCO_3 -Gemischen beim Glühen durchführte.

Die Mischkristallpräparate wurden zunächst im Achatmikromörser (s. S. 13) gemahlen. Röntgenographische Aufnahmen zeigten, daß durch diesen Zerkleinerungsprozeß bei allen Präparaten im Rückstrahlbereich eine Intensitätsschwächung von nahezu 50 % eintrat. Da außerdem in manchen Fällen zusätzliche Interferenzen auftraten, wenn das Präparat in der Schwingmühle gemahlen wurde (speziell bei reinen Strontiumoxid-Präparaten), wurde für weitere Versuche von dieser Zerkleinerungstechnik Abstand genommen. Für die folgenden Versuche wurden die Mischkristallchargen in einem Handmörser gemahlen (Teilchengröße durchschnittlich 20 μm Durchmesser). In einigen Fällen konnte sogar eine völlige Auslöschung des Rückstrahlbereiches beobachtet werden.

Nur etwa 40 % der gemachten Präpartitionsansätze führte zu verwertbaren Debye-Scherrer-Aufnahmen. Die zur Auswertung herangezogenen Mischkristallpräparate waren jedoch - auch im Rückstrahlbereich - ausgezeichnet ausmeßbar. Für die relativ geringe Zahl von auswertbaren Proben sind störende Einflüsse während des Tempervorganges verantwortlich zu machen, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden konnten. Alle Aufnahmen (auch die der reinen Ausgangsphasen) zeigten eine Reihe von sehr schwachen Störlinien, deren Zuordnung nicht möglich war. Abb. 8 zeigt ein Densitometerdiagramm einer Mischkristallcharge.

Auf der Abb. 9 und 10 sind die Vorstrahl- bzw. Rückstrahlbereiche von zwei Mischkristallpräparatchargen zusammen mit den entsprechenden Debye-Scherrer-Aufnahmen der reinen Phasen (SrO und EuO) dargestellt.

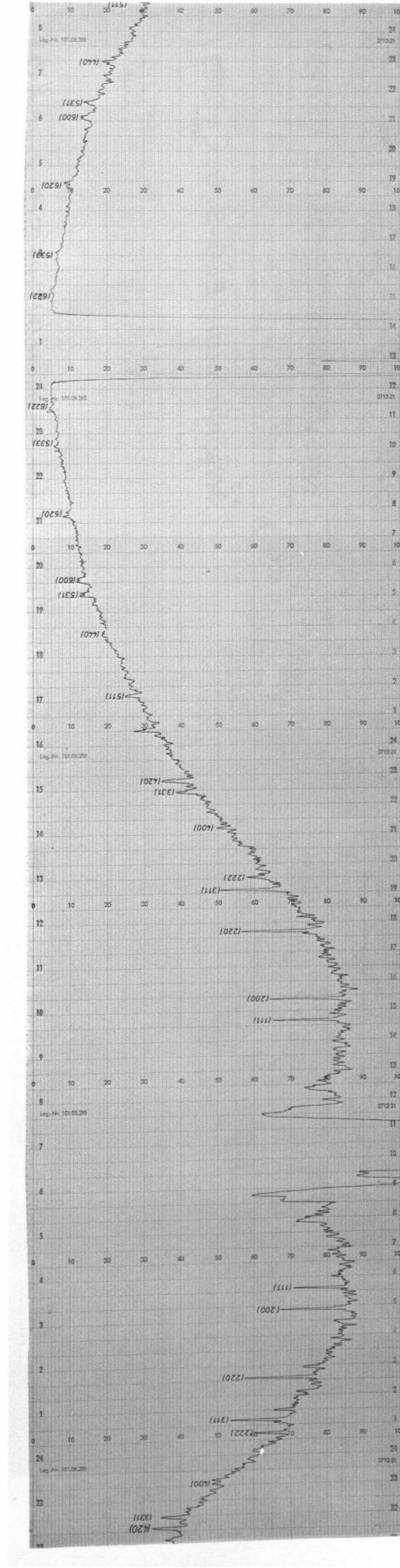
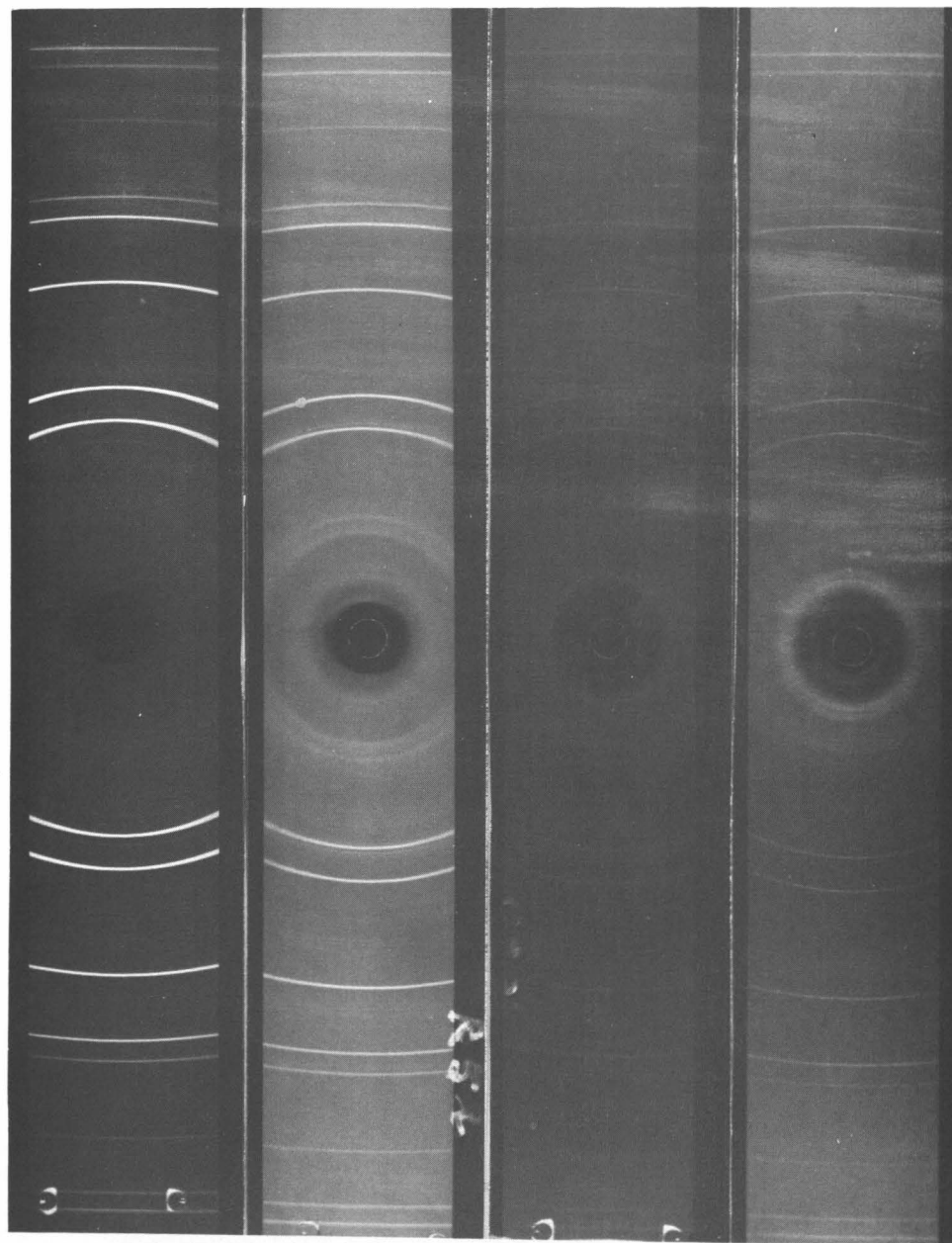


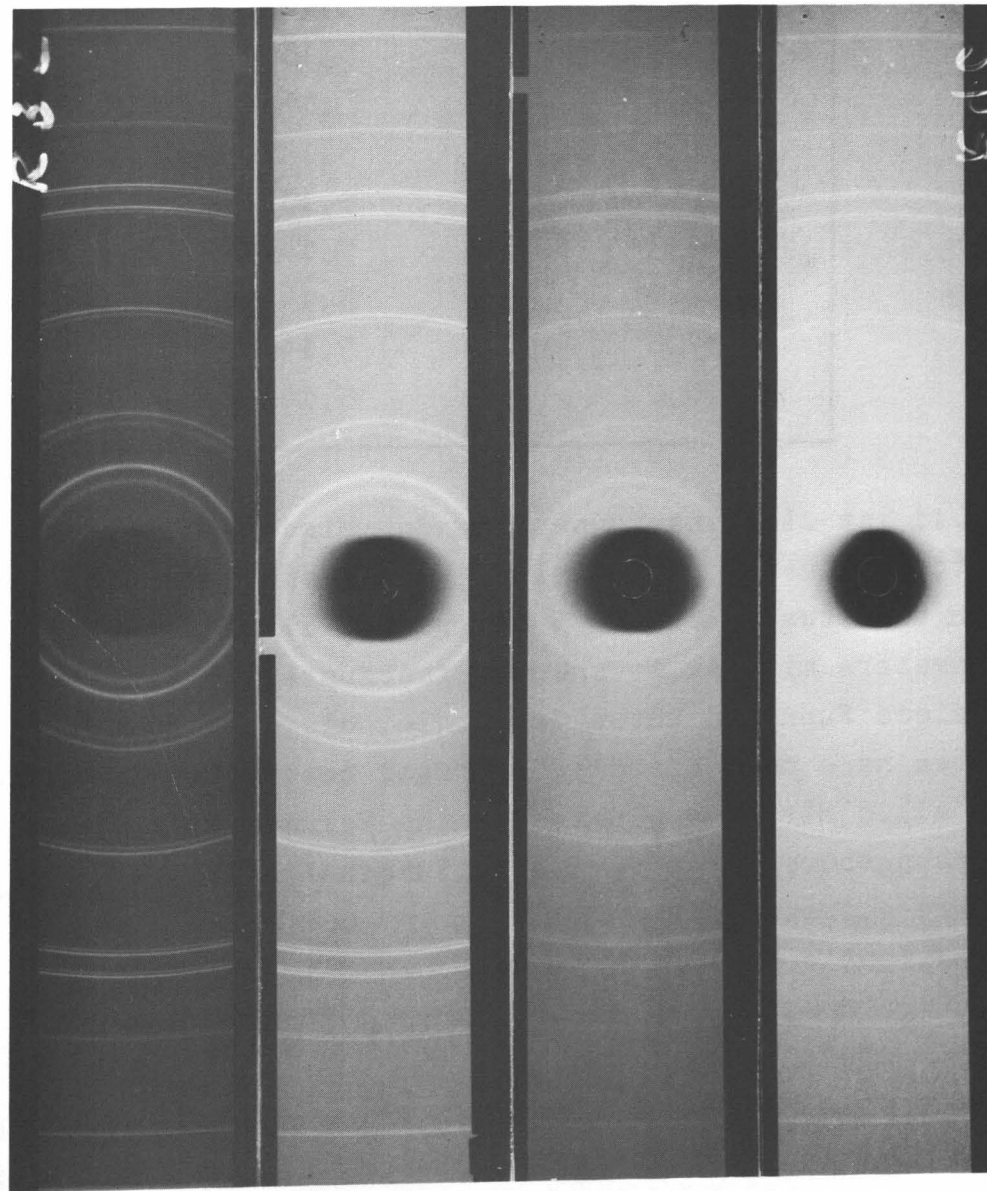
Abb.8 Densitometerdiagramm Mischkristall $\text{EuO}-\text{SrO}$ ($X_{\text{EuO}} = 0,667$,
4 Std. bei 1150°C und 5×10^{-6} Torr getempert)

Abb. 9

3. Röntgenfilme (Vorstrahlbereich)



3. Röntgenfilme (Rückstrahlbereich)



4. AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE

Die gut ausmeßbaren Filme von Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen (assymetrisches Straumanisverfahren) ergaben folgende Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung :

T a b e l l e 3

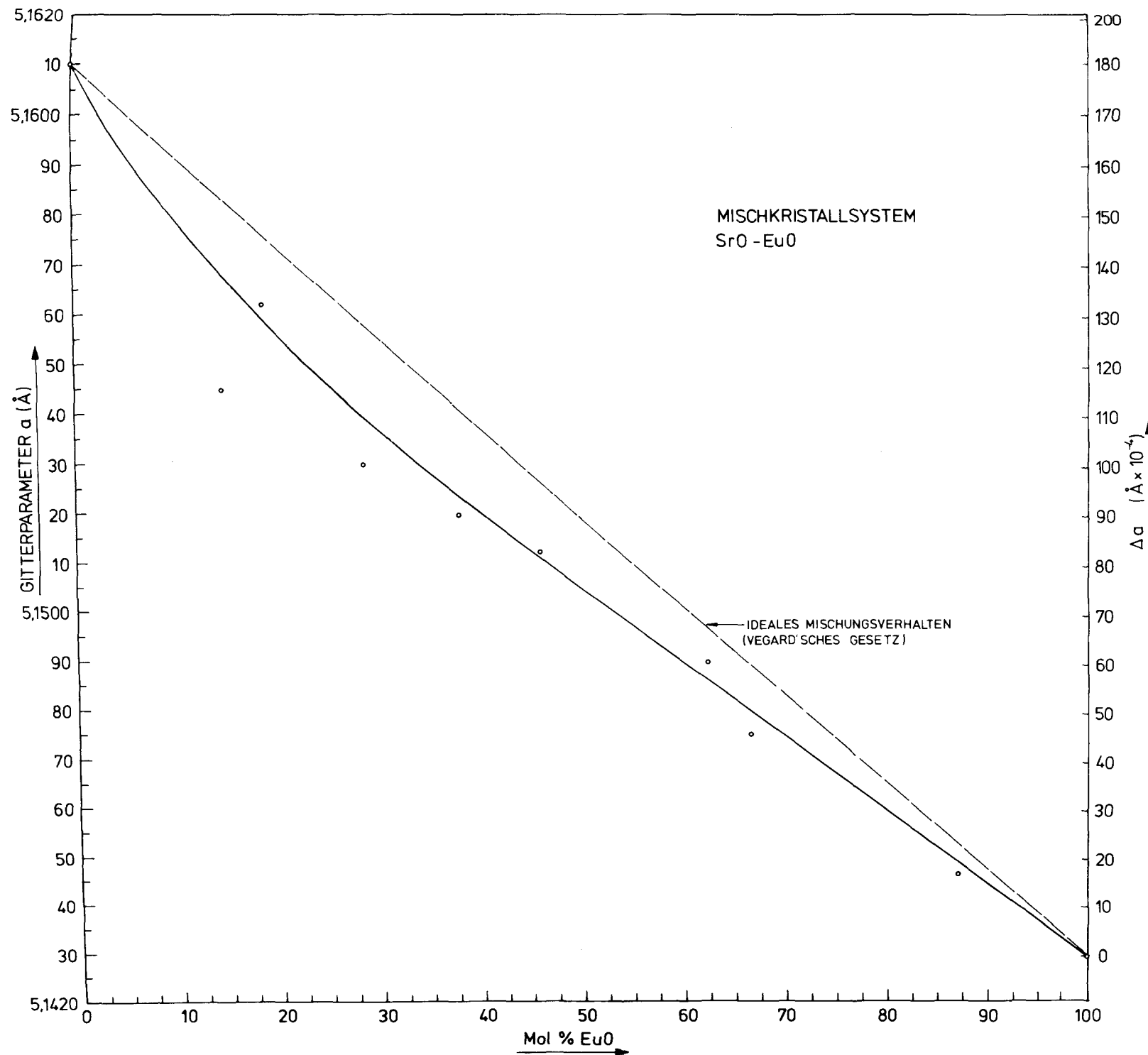
Zusammensetzung (Mol% EuO)	Gitterkonstante $d(\text{\AA})$
0	5,1610
14,7	5,1545
18,9	5,1562
28,7	5,1530
38,2	5,1520
46,1	5,1512
62,5	5,1490
66,7	5,1475
87,0	5,1446
100,0	5,1429

In Abb.11 ist die Zusammensetzung der Mischphasen in Abhängigkeit vom Gitterparameter dargestellt. Man erkennt, daß im Mischungsbereich von etwa 30 bis 90 % ein nahezu linearer Verlauf des Gitterparameters mit dem Molenbruch festzustellen ist. Insgesamt liegt diese Funktion unter der Linie, die ein ideales Mischungsverhalten nach der Vegard'schen Regel beschreibt. Dies bedeutet, daß in allen Mischungsbereichen eine Volumenkontraktion eintritt. Im Mischungsbereich großer Strontiumgehalte ist dieses Verhalten besonders ausgeprägt.

Der funktionale Zusammenhang zwischen Gitterparameter und Zusammensetzungsfunktion ist nicht atypisch für das Verhalten fester Lösungen [10,11].

Ein selektives Abdampfen einer der beiden Komponenten während des Tempervorganges ist auszuschließen, da die Proben vakuumdicht in einem Mikroautoklaven eingeschlossen wurden.

Abb. 11



5. ZUSAMMENFASSUNG

Beim Einbau von Sr^{2+} -Ionen in ein Gitter von Europiummonoxid, bzw. bei einem solchen von Eu^{2+} -Ionen, in ein Strontiumoxidgitter - beide Effekte sind durch die angewandte Untersuchungsmethodik nicht getrennt untersuchbar, weil nur Ausgangs- und Endzustände beobachtet werden - ist durch Bildung einheitlich zusammengesetzter Mischkristallphasen eine Verminderung der partiellen Molvolumina beider Partner nachgewiesen worden.

Über den gesamten Mischungsbereich ist die Existenz von Mischphasen röntgenographisch festgestellt worden. Auch ließen sich keine Beweise für das Auftreten einer intermediären Phase finden.

Die festgestellte Gitterkontraktion bei der Bildung einer Mischphase aus einer Mischung der beiden Ausgangsphasen läßt auf eine negative Mischungswärme schließen.

Die erhaltenen Meßwerte streuen relativ stark, da - wie eingangs diskutiert - die Debye-Scherrer-Methode als nicht fokussierendes Verfahren für die Lösung dieses speziellen Problems eine zu geringe Auflösung zeigt, auch dann, wenn zur Auswertung nur die letzten Reflexdoubletten herangezogen werden.

In der vorliegenden Arbeit ist außer der Bildung der Mischphase im System EuO-SrO die Leistungsgrenze der angewandten Debye-Scherrer-Technik diskutiert worden.

Um die Mischkristallbildung auch dann durch Vermessung des Gitterparameters nachweisen zu können, wenn in eine Oxidmatrix nur geringe Gewichtsanteile von Fremdionen eingebaut werden - wobei zwischen den Gitterparametern der reinen Ausgangsphasen nur ein geringer Unterschied (kleiner als 0,3 %) besteht - muß auf Verfahren mit besserer Auflösung zurückgegriffen werden (Guinierverfahren, Goniometertechnik).

Die Autoren möchten Herrn Dr. H. Ihle für seine wertvollen Diskussionsbeiträge und Anregungen danken.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. de Pous, J.Cl.Ochard, Bull.Soc.Chim.France (1970),
p. 3417
- [2] G. Brauer, Angew.Chemie 65 (1953), 261
- [3] G. Brauer, R. Müller, Z.Naturf. 10b (1955), 178
- [4] G. Brauer, R. Müller, K.H. Zapp, Z.anorg.u.allgem.Chemie
280 (1955), 40
- [5] H.A. Eick, N.C. Baenziger, L. Eyring, J.Am.Chem.Soc.
78 (1956), 5147
- [6] G.J. McCarthy, W.B. White, J.of the Less-Common Metals
22 (1970), 409
- [7] D. Brüning, H. Ihle, E. Langenscheidt, J.inorg.nucl.
Chem., im Druck
- [8] H.E. Swanson, N.T. Gilfrich, G.M. Ugrinic, NBS Circu-
lar 539, Vol. 5 (1955), 68
- [9] L. Vegard, H. Dale, Z.Krist. 67 (1928), 148
- [10] K.E. Chave, J.Geol. 60 (1952), 190
- [11] H.H. Hess, Am.J.Sci., Bowen Volumen (1952), 173
- [12] M.W. Shafer, J.Appl.Phys. 36 (1965), 1145
- [13] C.B. Holtermann, Am.Chim. 14 (1940), 121
- [14] R. Jagitsch, Ark.Kem.Min. 15A (1942), 1
- [15] W.G. Burgers, Z.Phys. 80 (1933), 352

A N H A N G
=====

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß bei einem Vorversuch zur Herstellung von Mischkristallen durch Kontaktsynthese offenbar nicht alle Versuchsparameter optimal eingehalten werden konnten (z.B. nicht ideale Vakuumbedingungen während des thermischen Temperprozesses; der Tantaltiegel war evtl. vorher nicht lange genug entgast worden, etc.).

Eine anschließende röntgenographische Untersuchung (Debye-Scherrer-Aufnahmen) bestätigte die Existenz einer bislang nicht bekannten Phase ("Phase I"). Diese hellbraune Substanz wurde anschließend in einem Platintiegel 6 Stunden lang bei 1200 °C an der Luft geglüht. Das an der Luft getemperte Produkt zeigte eine Farbverschiebung nach gelblich-weiß; überdies konnten Verschiebungen nahezu aller Röntgeninterferenzen gegenüber der "Phase I" festgestellt werden (= "Phase II").

Da nur einige Milligramm der "Phase I" zur Verfügung standen und da die besonderen Einflüsse, die zur Bildung von "Phase I" geführt hatten, kaum reproduzierbar waren, konnte keine systematische Untersuchung an dieser Substanz weiter durchgeführt werden.

Nachfolgend sind die röntgenographischen Meßergebnisse für beide Phasen angeführt :

"PHASE I"		"PHASE II"	
d(Å)	I/I ₀ · 100 (visuell)	d(Å)	I/I ₀ · 100 (visuell)
		5,036	10
		4,745	5
4,086	25	4,114	50
3,908	25	3,925	50
3,555	40	3,569	50
3,466	1	3,493	5
3,344	10	3,351	25
3,203	50	3,220	50
3,094	50	3,110	40
2,907	60	2,907	40

"PHASE I"		"PHASE II"	
d(Å)	I/I ₀ · 100 (visuell)	d(Å)	I/I ₀ · 100 (visuell)
2,827	100	2,840	100
2,801	60	2,818	90
2,734	25	2,746	25
2,518	5	2,505	5
2,278	5	2,287	5
2,144	5	2,156	5
2,087	10	2,087	10
2,060	60	2,055	60
1,959	60	1,967	60
1,905	60	1,908	60
1,857	60	1,864	60
1,815	40	1,824	25
1,792	50	1,797	25
1,769	50	1,771	25
1,744	10	1,747	15
1,681	10	1,683	10
		1,638	10
1,596	5		
1,543	10	1,543	10
1,523	30	1,522	10
1,487	10	1,489	10
		1,467	10
1,439	25	1,443	10
		1,347	1
		1,317	1
1,304	25		
1,274	25		10
1,251	25	1,252	25
1,231	25	1,234	25
1,188	5	1,190	5
1,160	5	1,162	5

Die Ergebnisse der beiden letzten Tabellen zeigen - wenn man von den erwähnten Linienverschiebungen absieht - in ihrer Strukturierung große Ähnlichkeit. So ist u.a. eine weitgehende Übereinstimmung der Lagen von Liniengruppen vergleichbarer relativer Intensität festzustellen. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß beide Phasen - von einer Veränderung der Gitterparameter innerhalb gewisser Grenzen abgesehen - strukturell identisch sind.

Auf formal-analytischem Wege ließe sich der "Phase II" eine monokline Zelle zuordnen

$$\left(\begin{array}{l} a = 11,832 \text{ \AA} \\ b = 5,590 \text{ \AA} \\ c = 9,102 \text{ \AA} \\ \beta = 100,580^\circ \end{array} \right).$$

Es ist zu vermuten, daß die beschriebenen Phasen durch partielle Oxidation der Eu^{2+} -Ionen während der beabsichtigten Synthese der Mischkristalle zustande kamen.

