

ВФ-5615-VIII

1973

 Pr_2O_3

у 22 Б617. Энтальпии образования Pr_2O_3 (гексагональный), Pr_2O_3 (кубический) и $\text{PrO}_{1,833}$. Fitzgibbon George C., Huber Elmer J., Jr., Holley Charles E., Jr. The enthalpies of formation of Pr_2O_3 (hexagonal), Pr_2O_3 (cubic), and $\text{PrO}_{1,833}$. «Rev. chim. minér.», 1973, 10, № 1—2, 29—38 (англ.; рез. франц.)

 $\text{PrO}_{1,833}$

Из калориметрич. измерений теплот р-рения Pr в HCl и его окислов в HCl и HNO_3 определены энтальпии образования окислов Pr при $298,15^\circ\text{K}$, составившие, соотв., ккал/моль: $-432,52 \pm 0,72$ для кубич. и гексагон. форм Pr_2O_3 и $-226,38 \pm 0,64$ для $\text{PrO}_{1,833}$. Комбинированием последнего значения с величиной $-225,44 \pm 0,20$, полученной из измерений теплоты сгорания $\text{PrO}_{1,833}$, выведено средневзвешенное значение $\Delta H(\text{обр.}) = -225,52 \pm 0,19$ ккал/моль $\text{PrO}_{1,833}$.

А. Гузей

 (ΔH_f)

x. 1973 N 22

Pr_2O_3 (kyd, uncl.)

BGP-5615-170

1973

$\text{Pr}_2\text{O}_{1.833}$

97664m Enthalpies of formation of praseodymium(III) oxide (hexagonal), praseodymium(III) oxide (cubic), and praseodymium oxide ($\text{PrO}_{1.833}$). Fitzgibbon, George C.; Huber, Elmer J., Jr.; Holley, Charles E., Jr. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, N. Mex.). *Rev. Chim. Miner.* 1973, 10(1-2), 29-38 (Eng). The std. heats of formation of Pr_2O_3 (cubic and hexagonal) and $\text{PrO}_{1.833}$, detd. by calorimetric methods, are: Pr_2O_3 , $-(432.52 \pm 0.72)$; and $\text{PrO}_{1.833}$, $-(255.52 \pm 0.19)$ kcal/mole.

(ΔH_f)

CA 1973 79 N16

$4\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SrO}$; $2\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SrO}$; Pr_2O_3 ; $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{Ti})$ 1973
VIII 5788 ~~1973~~

Локато Л.М., Лукин Л.И., Шевченко А.В.

Укр. хим. ж. (русс. изд.), 1973, 39,
№2, 142-4 (русс.)

Фазовая диаграмма системы
полупроводниковая окись празеодима -
окись стронция.

Б (ф)

СА, 1973, 78, №22, 1412-19 к

PrO_{1.714}

VIII-5866

1973

(T_{±2})

108628f Mixed oxides of the type MO₂ (fluorite)- MO_{1.5}.
VII. Tensimetric study of the system praseodymium oxide-oxygen (PrO_{1.5}-O₂) at low pressures. Parks, T. C.; Bevan, D. J. M. (Div. Mineral., CSIRO, Wembley, Aust.). *Rev. Chim. Miner.* 1973, 10(1-2), 115-29 (Eng). The phases obsd. in the PrO_x-O₂ system at 10⁻³-1.6 torr O₂ and 605-811° were: θ-PrO_{1.5}, τ-PrO_{1.714} (high- and low-temp. forms), metastable σ_m-PrO_x (x = 1.60-1.64), metastable τ_m-phase, ξ-PrO_{1.778}, ε-PrO_{1.80}, δ-PrO_{1.818}, and β-PrO_{1.833}. Transformations between phases are described. The equil. τ_m-phase ⇌ σ_m-phase results from the redn. of τ-

PrO_{1.714}. The transformation between the high- and low-temp. forms of τ-PrO_{1.714} occurs at ~700°.

C.A. 1973. 79 v 18

PzO₆"

Magnetic investigations of
several rare earth oxides.

1973

(Taurie)
TNeel

Schreiner, Pawel; Gropnik, Andrej
Inst. Tech. Jad AGH. Rep. 1973,
No 39, PS, 15 pp (Eng.)

(Tb₄O₇ au; T)

C.A.1974.80.N4

Зак. 247

PrO_2-O_2

2 Б865. Псевдофазовое поведение в эпсилон и йота областях в системе окись празеодима—кислород. Turcotte R. P., Jenkins M. S., Eyring L. Pseudophase behavior in the epsilon and iota regions of the praseodymium oxideoxygen system. «J. Solid State Chem.», 1973, 7, № 4, 454—460 (англ.)

1973

Методами ТГА и высокотемпературного рентгеновского анализа исследована фазовая диаграмма в системе PrO_x-O_2 . Показано, что в некоторых областях помимо нестехиометрич. соединений наблюдается т. н. псевдофазное поведение, которое подчеркивается существованием хим. гистерезиса. ТГА показал, что с ростом давл. происходит заметное и прогрессирующее отклонение от стехиометрии. Обнаружены необратимые изменения, возможно происходящие при окислении и восстановлении. На основе рентгеновских данных по изменению положений линий и их ширины предложены модели фазовых превращений, объясняющие происхождение псевдофазового поведения. Проведено сравнение полученных данных с другими аналогичными системами. Г. Л. Апарников

х. 1974
№2

40214.6100
Ex-Ch/XHB-z,
Ch, TE

$\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
(искусств.) 89480

1973

1715

Yajima Seishi, Okamura Kiyohito,
Shishido To~~to~~etsu. Synthesis of lantha-
noid aluminates (β - Al_2O_3 type) using
arc plasma flame.

"Chem. Lett.", 1973, N12, 1331-1334
(англ.)

031 031-0 37 0044 ЕНН ВИНИТИ

ScS, YS, LaS, PrS, GdS, ZrS, 1973

US, UO, PrO, UOS ($\Delta H_f, \Delta H_s, \Delta S_f, \Delta S_s$)

UO, UO₂ (Vi, cur. norm.) VII 5944 ~~2~~

La₃S₄, Pr₃S₄, LaS, PrS, ScS, YS,
ZrS, UOS, UO₂ (фазов. равновесие).

Cater E.D.

Report 1973, COO-1182-36, 33pp, (Eng).

3 High-temperature physical chem.
Technical progress report, May 15,
1971 - May 14 1972, and final report.

$\Phi_{12} O_3(k, u)$
переход $A \rightarrow H$

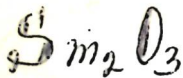
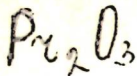
1974

$T_{12} = 2318 K$ Lapato, Z.-M., Sherchenko A,
Kushchervskii, A.E., Tseyatskii S.G.
1974. Inorg. Mat. 10, 1276-1281.

Переход $A \rightarrow H$ при
 $T = 2318 \text{ K}$.



1974



2 1 Б835. Необратимость структурных превращений некоторых тугоплавких окислов и ее связь с отклонениями от стехиометрии. Боганов А. Г., Руденко В. С. В сб. «Пробл. химии силикатов». Л., «Наука», 1974, 54—70

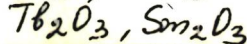
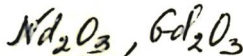
Обсуждаются данные по зависимости т-р превращений полуторных окислов РЗЭ (неодима, празеодима, самария, гадолиния и тербия) от окислит.-восст. св-в среды и связь этих превращений с удалением из структуры остаточных гидроксильных групп (для окислов неодима, самария, гадолиния) и избыточного над полуторным составом кислорода (для Pr_2O_3). Интерпретируется равновесная диаграмма зависимости т-ры перехода $\text{C} \rightleftharpoons \text{B} - \text{Sm}_2\text{O}_3$ от давления паров воды. Приве-

Необратим.
структ. превр

ж 1975. N1

(+4)

⊗



дены и обсуждаются данные по кинетике поверхностной кристаллизации чистого кварцевого стекла, а также зависимости скорости кристаллизации от давления кислорода. Рассматриваются результаты измерений т-р квазистехнометрич. плавления кристобалита при низких и кварца при высоких давлениях. Приводятся термодинамич. обоснования наблюдаемых закономерностей в рамках предположения об орг. связи необратимого характера превращений окислов РЗЭ и нек-рых фаз кремнезема с малыми отклонениями от стехиометрии. Особенное внимание обращено на зависимость кинетики превращения кварцевое стекло $\rightleftharpoons$ кристобалит от характера диффузионных процессов.

Резюме

$\text{Pr}_2\text{O}_3 (\kappa, \mu)$

1975

$T_{\text{hd.}} =$ / Coutures J.P., Verges F., Foex M.

$= 2584 \pm 10$ 1975. Rev. int. hautes Temp.

K!

Refract 12, 181

$$T_{\text{на}} = (2585 \pm 10) \text{ K}$$

с погрешностью по ITS-90

$$T_{\text{на}} = (2584 \pm 10) \text{ K}$$

Рз 2 03

оттиски 10505 | 1976.

перевод 431 хранится
у Бергмана Г. А

(Тм)

Отчет рабочей группы
о науч. результатах
на 31-мая 1975.

(см. перевод)

$PtO_{1,714}$

Всч. 17473

1976

$(\Delta H, \Delta S)$

12 Б892. Термодинамические свойства окислов празеодима в области составов $PtO_{1,50}-PtO_{1,81}$ при высоких температурах. Васильева И. А., Герасимов Я. И., Майорова А. Ф. «Докл. АН СССР», 1976, 226, № 2, 369—372

Методом э. д. с. с тв. электролитом и разделенным газ. электродным пространством в интервале $t-p$ 1100—1300 К определены термодинамич. функции PtO_x при $1,50 < x < 1,81$. На основе полученных данных и рентгенофазового анализа найдено, что область гомогенности $PtO_{1,500}$ простирается до $x = 1,652 \pm 0,004$ при 1100 К и до $x = 1,662 \pm 0,004$ при 1200 К. Область гомогенности $PtO_{1,714}$ лежит в пределах $1,706 < x \leq 1,726 \pm 0,003$. С использованием лит. данных рассчитаны значения ΔH° (обр.), ΔS° (обр.) и S° окисла $PtO_{1,714}$, составившие при 1150 К соотв. —220,2 ккал/моль, —34,0 и 44,7 кал/град·моль.

Ж. Василенко

X 1976 N 12

PrO_x

Dec. 17 1973

1976

 $(\Delta G, \Delta S, \Delta H)$

85:10910r Thermodynamic properties of praseodymium oxides in the region of $\text{PrO}_{1.50}$ - $\text{PrO}_{1.81}$ compositions at high temperatures. Vasil'eva, I. A.; Gerasimov, Ya. I.; Maiorova, A. F. (Mosk. Gos. Univ. im. Lomonosova, Moscow, USSR). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1976, 226(2), 369-72 [Phys. Chem.] (Russ). The emf. at 1100-1300°K were measured in cells $\text{Pt}, \text{PrO}_x | \text{O}_2^- | \text{Z}$ with sepd. gaseous compartments for electrodes, where Z denotes Pt (air, $P_{\text{O}_2} = 0.21$ atm); $\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \text{Pt}; \text{Ni}, \text{NiO}, \text{Pt};$ or $\text{Fe}, \text{FeO}, \text{Pt}; | \text{O}_2^- |$ is the solid electrolyte $0.75 \text{ZrO}_2 \cdot 0.15 \text{YO}_{1.5}$ with $t_i > 99$. The results are presented as linear equations of ΔG (kcal/mole O_2) for the electrode processes as well as of $\Delta G(T)$, ΔH , and ΔS for the reaction $(2/\delta)\text{PrO}_x + \text{O}_2 \rightleftharpoons (2/\delta)\text{PrO}_{x+\delta}$ when $\delta \rightarrow 0$. The homogeneity region for $\text{PrO}_{1.500}$ extends to $\text{PrO}_{1.502} \pm 0.004$ and $\text{PrO}_{1.602} \pm 0.004$ at 1100 and 1200°K, resp., whereas that for $\text{PrO}_{1.714}$ is within $\alpha = 0.011 \pm 0.003$ and $\alpha < 0.008$ in $\text{PrO}_{1.714+\alpha}$ and $\text{PrO}_{1.714-\alpha}$, resp. Max. on plots $\Delta H(x)$ or $\Delta S(x)$ vs. the X

C.A. 1976 85 N2

values in PrO_2 show the possible formation of 2 phases in the $\text{PrO}_{1.726}$ - $\text{PrO}_{1.752}$ region at much lower temps. For the reaction $\text{PrO}_{1.500} + 0.107 \text{ O}_2 = \text{PrO}_{1.714}$, graphical integration yielded $\Delta G_{1100}^\circ = -3.692 \pm 0.050$ and $\Delta G_{1100}^\circ = 3.912 \pm 0.050$ kcal/g atom Pr, $\Delta S_{1100}^\circ = -2.220 \pm 0.070$ cal/degree g atom Pr, and $\Delta H_{1100}^\circ = -6.352 \pm 0.087$ kcal/g atom Pr.

A. W. Jackowski

$P_z O_x$

1976

Майорова А. Ф.

Автореферат на соискание
ученого степеней К. Х. Н.

ΔH_f

„Периодический сб. ва-
кислов тербия и празво-
дима“

$\text{Pr}(\text{O}_2)_3$

[XVIII - 1796]

1977

Tr;

Ромашов Е., Каракоз АЕ.
и др.,

Ув. Акад. Наук Кем.
ССР, 1977, (3), 59-60.

Pr206

1974

Томасов С; et al
изр:

Тре

изв. АН Кирг. ССР,
1974, № 41-42

(см. Ла206; I)

smucker 4497

1978

P_1O

P_2O_3

Ackermann R.J., Raue E.C.

Rec. int. Hautes Temp.

Refract., Fr., 1978, vol 15,
pp 259-80.

ΔH_f

(² Leonid, 1995)

1978

- 18 Б365. Изучение кристаллической структуры бета-фазы $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ в системе окислов празеодима методом электронной микроскопии высокого разрешения. Summerville Edward, Tuenge Richard T., Eyring Leroy. High-resolution crystal structure images of beta phase ($\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$) in the praseodymium oxide system. «J. Solid State Chem.», 1978, 24, № 1, 21—31 (англ.)

Предложена модель структуры β -фазы $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ (I) в системе $\text{Pr}-\text{O}$, описываемая в триклин. решетке, характеризующаяся хим. двойникованием. Методом электронной микроскопии высокого разрешения экспериментально подтверждена предположенная модель. Сформулированы общие структурные принципы для структур гомологического флюоритоподобных структур ряда $\text{M}_n\text{O}_{2n-2}$, где M — редкоземельный металл.

М. Б. Варфоломеев

кристалл.
структ.

Х. 1978, N 18

1979

PrO₂(z)
PrO₂(z)

(P)

24 Б809. Масс-спектрометрическое исследование испарения компонентов твердых растворов в системе окислов циркония и празеодима. Белов А. Н., Семенов Г. А., Винокуров И. В., Красильников М. Д. «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1979, 15, № 9, 1629—1633

Окись празеодима $\text{Pr}_2\text{O}_{3,67}(\text{Pr}_6\text{O}_{11})$ при нагревании в вакууме интенсивно теряет кислород; при этом наблюдается уменьшение парц. давл. $\text{PrO}_{(\text{газ})}$, $\text{PrO}_{2(\text{газ})}$, и $\text{O}_{(\text{газ})}$, а конденсированная фаза приближается по составу к Pr_2O_3 . Pr_2O_3 испаряется практически конгруэнтно с незначит. отклонением от стехиометрии до состава $\text{Pr}_2\text{O}_{3-x}$, где $x \sim 0,06$. Измерены парц. давл. $\text{PrO}_{(\text{газ})}$ и $\text{PrO}_{2(\text{газ})}$ над конгруэнтно испаряющейся Pr_2O_3 и оценено давл. $\text{PrO}_{(\text{газ})}$ над $\text{Pr}_2\text{O}_{3,67}$. В пределах погрешностей парц. давл. $\text{PrO}_{(\text{газ})}$ над тв. р-рами $\text{ZrO}_2\text{—Pr}_2\text{O}_{3,67}$ пропорционально мольной доле $\text{Pr}_2\text{O}_{3,67}$.

Резюме

2.15.79 1224

PrO_2

Оттиск 9/98

1979

Васильева Н.А. и др.

ΔH° ; ΔS°

Вестн. МГУ, химия,
1979, 20, 1, 47-50



рем. $\text{CeO}_{1.5}$; I)

РД, 81

[Ом. 17511]

1979

Васильева И. А., лаборант

А. О. 4 гр.,

дизельтр.
протекта-
емость.

Ис. гр. 3. зем., 1979,

LIII, N 5, 1333-1335.

Pr₂O₃

Number 12945 | 1980.

Coutures J. P.

(T_m) IUPAC. Commission on
high temperatures and
Refractory Materials.

Melting point of refrac-
tory oxide. ●
Lanthanide sesquioxide.

Pt₂ O₃

Common 10140 | 1980.

Captures J.P.

(Tm)

npensum

m. gun.
cb-ba

Melting point of
refractory lanthanides
sesquioxides.

Р₂О₃

1980

Молодким А.К. и др.

№. неорг. химии,
1980, 25, №6, 1697-8

сметер
окислов



См V₂O₃

17

PrO_x

1980

T_{tr}

24 Б984. Исследование фаз в системе празеодим — кислород с помощью многофункционального термического анализа. Saito Yasutoshi, Sasaki Seihiro, Maruyama Toshio. Phase study of the praseodymium — oxygen system by the multiple thermal analysis. «Therm. Anal. Proc. 6th Int. Conf., Bayreuth, 1980. Vol. 1», Basel c. a., 1980, 415—419 (англ.)

Рассмотрен метод и аппаратное оформление многофункционального термич. анализа на основе ДТА, ТГА и анализа выделяющегося газа (АВГ). В качестве эксперим. системы выбрана система празеодим — кислород. Эксперименты проводили при контролируемом давл. кислорода (от 1 до $\sim 10^{-5}$ атм) и t -рах до 1200°C . Результаты представлены в виде изобар ТГА и АВГ при давл. кислорода $1,39 \cdot 10^{-2}$ атм. Отмечены превращения для PrO_x при нагревании для $x=1,500$; 1,800; 1,778; 1,714; $1,7 \sim 1,6$, 1, 5. Результаты ТГА и АВГ хорошо совпадают.

Л. Г. Титов

X. 1981, 19, №24.

Pr-O phase diagram

1980

PrO_x
=

93: 246405w Phase study of the praseodymium-oxygen system by the multiple thermal analysis. Saito, Yasutoshi; Sasaki, Seihiro; Maruyama, Toshio (Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Technol., Yokohama, Japan 227). *Therm. Anal.*, [Proc. Int. Conf. Therm. Anal.], 6th 1980, 1, 415-19 (Eng). Edited by Wiedemann, Hans G. Birkhaeuser: Basel, Switz. A multiple technique coupled with thermogravimetry (TG) and evolved gas anal. (EGA) was used to examine the phase relation of Pr-O system under controlled O potentials. The O pressure was monitored in situ in the vicinity of the sample. The evolution and the uptake of O were sensitively detected by EGA during the transformations in Pr oxides. The result of EGA was consistent with that of TG. In EGA, an oxygen sensor, which consisted of a calcia stabilized zirconia electrolyte, was found to be more effective than a thermal cond. detector at low oxygen potentials.



C.A. 1980, 93 N26

$\frac{1}{7} \text{Pr}_7\text{O}_{12} + (\frac{1}{7} - \frac{x}{2}) \text{O}_2 = \text{PrO}_{2-x}$ OMMUCK 11480/98/

94: 215453b A thermochemical study of the phase reaction $(1/7)\text{Pr}_7\text{O}_{12} + (1/7 - x/2)\text{O}_2 = \text{PrO}_{2-x}$. Inaba, Hideaki; Navrotsky, Alexandra; Eyring, LeRoy (Dep. Chem., Arizona State Univ., Tempe, AZ 85281 USA). *J. Solid State Chem.* 1981, 37(1), 67-76 (Eng). The heat of reaction and equil. pressure for both the oxidn. and redn. reactions, $(1/7)\text{Pr}_7\text{O}_{12} + (1/7 - x/2)\text{O}_2 = \text{PrO}_{2-x}$, were measured by with of a Tian-Calvet-type calorimeter and thermal balance. The pressure measurements under isothermal conditions show a reproducible and unsym. hysteresis loop. The loop is interpreted as due to a different pattern of intergrowth during oxidn. and redn. The ordered intermediate phases ($\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$) are intergrown coherently with one another, but not with the disordered α phase (PrO_{2-x}). The role of coherent intergrowth in both sym. and unsym. hysteresis loops was discussed. The partial molar enthalpy of O_2 is ~ 58 kcal/mol in the Pr_7O_{12} phase, and increases slightly as O/Pr increases, then sharply to ~ 85 kcal/mol near $\text{PrO}_{1.78}$. No difference in partial molar enthalpy is obsd. between the oxidn. and redn. paths within exptl. error, even though different equil.

measured
pressure

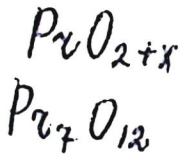
C.A. 1981. 94 N26

2484. Bp - VIII - 10005

pressures are obsd. The slight increase in the partial molar enthalpy in the 2-phase region is attributed to the interaction term of the different domains. The sharp change in the partial mol. enthalpy around $\text{PtO}_{1.78}$ is believed to be assocd. with the phase change from the coherently intergrown ordered phases to the disordered α phase. The difference between the partial molar entropies on oxidn. and redn. is explained by the regular soln. model and the usual thermodyn. treatment.

От. 11480

1981



17 Б866. Термохимическое исследование фазового превращения $(1/7)\text{Pr}_7\text{O}_{12} + (1/7 - x/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{PrO}_{2-x}$. Inaba Hideaki, Navrotsky Alexandra, Eyring LeRoy. A thermochemical study of the phase reaction $(1/7)\text{Pr}_7\text{O}_{12} + (1/7 - x/2)\text{O}_2 = \text{PrO}_{2-x}$. «J. Solid State Chem.», 1981, 37, № 1, 67—76 (англ.)

Двойной калориметр типа Кальве использован для определения теплоты р-ции $(1/7)\text{Pr}_7\text{O}_{12} + (1/7 - x/2)\text{O}_2 = \text{PrO}_{2-x}$ при 713 К. Обнаружены гистерезисные тепловые явления, связанные с окислением и восстановлением PrO_x . Состав оксидов устанавливался методом ТГА, а также по изменению давл. газа при адсорбции в калориметре. Упорядоченные промежут. фазы $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ формируются в виде блоков когерентной фазы, однако они не являются когерентными относительно разупорядоченной $\alpha\text{-PrO}_{2-x}$. Выявлена роль когерентного прораствания в проявлениях теплового гистерезиса. Вычислены моль-

термохимическое
р. превращ.

Х. 1981 № 17

ДуСл. Всп - VIII - 10005

ные величины $\Delta H(O_2)$, $\Delta G(O_2)$ и $\Delta S(O_2)$ и их зависимость от отношения O/Pt . Для Pt_7O_{12} $\Delta H(O_2) = -58$ ккал/моль O_2 и возрастает до -85 ккал для $PtO_{1.78}$. Небольшое увеличение в $\Delta H(O_2)$ в двухфазной области связано с взаимодействием различных доменов в приближении модели регулярных p-ров. Изменение наклона $-\Delta H(O_2)$ вблизи состава PtO отражает изменение строения фазы от когерентных сростков упорядоченной и разупорядоченной α -фазы. При обсуждении термодим. результатов использована тетраэдрич. дефектная модель для тв. p-ров флюоритного типа R_nO_{2n-2} , предполагающая возникновение ассоциаций тетраэдрич. дефектов.

Л. А. Резницкий

Pr_2O_3

(красн.)

Рама
центр,
красн.
струя.

Common 12113 1981.

Gouleton J; et al.

J. Solid State Chem.
1981, 38, 288-296

PrO

ommu 11347 1981

Leger J. M., et al.

SGf
Curry

J. Solid State Chem.
1981, 36, 261-70.

PrO_{1,833} (K)

1982

Par-Kratz L.B.

Thermodynamic Properties
(298-1100) of Elements and Oxides
USA Bur. Mines Bull. 672

● (y d i e g e r e h e)

PrO_2

1983

Moss Lester R.

merio-
xunuy 2. Less-Common Metals,
1983, 93, n2: Proc. 6th
Rare Earth Res. Conf.,
Tallahassee, Fla, Apr. 18-21,
1983. Pt 2, 301-321.

(c.w. Yb_3O_4 ; I)

$\text{Pr}_2\text{O}_3(\text{K})$

1982

Pan Kratz L.B.

Thermodynamic Properties
of Elements and Oxides
USA Bur. Mines Bull. 672.

298-
1800;

(y Megheko)

PrO

at 19002

1983

Pedley J. B., Marshall

$\Delta_f H^\circ$,

E. M.,
J. Phys. Chem. Ref.

Do

Data 1983, 12 (4),

● 967-1031.

Рг₆ О₁₁ 1984
Дюмеем А.Т., Лазарев В.И.,
и др.

Пробы. Консервированные и свежие,
перезоженные. Докл. № 10
ΔН_f; Всес. Конгр., 12-14 июня, 1984.
Т. 1. Ч. 1. Н. Термозомовка, 1984,
184-186.

(См. La₂O₃; I)

P₂₉O₁₆, P₂₇O₁₂

1984

23 Б3133. Теоретическая модель для твердофазных реакций. Гистерезис и кинетика. A theoretical model of solid state phase reactions: hysteresis and kinetics. Maren A., Lin S. H., Langley R. H., Eyring L. «J. Solid State Chem.», 1984, 53, № 3, 329—343 (англ.)

Предложена теор. модель для описания нота-зета фазового перехода в оксиде празеодима $\text{Pr}_9\text{O}_{16} \rightleftharpoons 9/7 \text{Pr}_7\text{O}_{12} + 2/7 \text{O}_2$, сопровождающегося большим гистерезисом по давл. Модель основана на учете роли доменов различного размера, в к-рых происходит превращение. Рассмотрены случаи взаимодействующих и не взаимодействующих доменов. Рассчитанные гистерезисные петли сопоставлены с эксперим. Показано, что 1-й случай лучше соответствует эксперим. данным. Рассчитаны также кривые скорости протекания процесса. Г. Л. Апарников

X. 1984, 19, № 23

Pr_2O_3

1984

Шевченко А. В., Попато А.
Л., Забцева З. А.

Изв. АН СССР. Неорг.
материалы, 1984,
20, N 9, 1530 - 1534.

(сер. $\text{Ln}_2\text{Mf}_2\text{O}_7$; I)

PrD_{2-x}

[Дм. 21695]

1984

Покор Н.Д., Сунюцкий М.Л.

жидкостно-
окислительн.,
- ΔH⁰

Успехи химии, 1984,
53, вып. 9, 1425-1462.

$\text{PrO}_{3/2+x}$

1984

Васильева Ч. А.

паричаев-
ные

термод.
св-ва,

дефектная
сир-ра
(обзор)

Хем. термодинам.;

эксперим. исслед. М.,

1984, 79-106.

(сер. $\text{VO}_{1\pm x}$; I)

1985

 Pr_2O_3

16 Б3027 Деп. Термодинамические характеристики реакций хлорирования оксидов р. з. м. VI. Триоксид дипразеодима. Лаптев Д. М., Киселева Т. В., Воронцов Е. С., Пошевнева А. И., Горюшкин В. Ф., Кулагин Н. М.; Сиб. металлург. ин-т. Новокузнецк, 1985. 20 с., ил. Библиогр. 1 назв. (Рукопись деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 28 марта 1985 г., № 294хп—85 Деп.)

По справочным данным для девяти р-ций Pr_2O_3 с Cl_2 , HCl , S_2Cl_2 , SOCl_2 , $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$, CCl_4 , Cl_2CO , NH_4Cl в интервале 298,15—1200 К с шагом 100 К при т-рах фазовых переходов рассчитаны станд. изменения энтальпии $\Delta_r H^0(T)$, энтропии $\Delta_r S^0(T)$, энергии Гиббса $\Delta_r G^0(T)$, логарифмы констант равновесия $\ln K(T)$ и константы равновесия $K(T)$. Результаты расчетов представлены в 10 таблицах и на 4 рисунках. По данным о $\Delta_r G^0(T)$ и $K(T)$ произведена термодинамич. оценка хлорирующей

X. 1985, 19, N 16

способности реагентов. При этом установлено, что наиболее слабыми хлорирующими реагентами являются Cl_2 , HCl , NH_4Cl , наиболее сильными — CCl_4 и Cl_2CO . Полученные термодинамич. данные могут быть использованы при разработке технологии получения безводн. трихлорида празеодима.

Автореферат

Pr_2O_3

1985

Mizuno M., Yama-
da T.

Tzamborg. Hagoa kore' ugzuu
Cikangze xokoxu, Repts
Gov. Int. Res. Inst., Nagoya,
1985, 34, N 7, 222-228.

(an. La_2O_3 ; I)

$\text{Pr}_2\text{O}_3(\text{x})$

(om. 22623)

1985

Shevchenko A.V., Lopato L.M.,

Thermochim. acta, 1985,

T_m, T_{tr}

93, 537-540.



Pr2O3

1985

У 9 Б2022. Заметка об оксиде лантаноида А-типа: о Pr_2O_3 . Eine Notiz zum A-Typ der Lanthanoidoxide: Über Pr_2O_3 . Wolf R., Hoppe R. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1985, 529, № 10, 61—64 (нем.; рез. англ.)

Путем термич. разложения K_2PrO_3 в полуоткрытом Ni-цилиндре при 1000°C получены светло-зел. кристаллы Pr_2O_3 (I). Проведен РСТА I (109 отражений, R 0,063). Параметры тригон. решетки I: a 3,8577, c 6,0120 Å, Z 1, ф. гр. $P3m1$. Структура I соответствует А-типу, предложенному Полингом для структур оксидов РЗЭ («Z. Kristallogr.», 1928, А68, 415). Расстояние $\text{Pr}-\text{O}$ (в 7-вершиннике) 2,339—2,670, $\text{Pr}-\text{Pr}$ 3,693—3,790, $\text{O}-\text{O}$ 2,764—3,858 Å. Эффективное КЧ Pr 5,85, среди. эффективный ионный радиус 1,01 Å. Эффективное КЧ O : $\text{O}/\Sigma \text{M}$ 4—6, $\text{O}/\Sigma (\text{M}+\text{O})$ 8,7—13,1, $\text{O}/\Sigma \text{O}$ 5,1—7,3. Для I приведены данные I , $d(hkl)$.

В. Б. Калинин

Х. 1986, 19, № 9

Oreiger Pr

1986

Gasnier M., Schiffma-
cher G., et al.

J. Less-Common Metals,
1986, 116, N1, 31-42.

(en. Oreiger Ce; I)

Оксиге Рз

1986

Saha M., Kumar R.,
et al.

TGA,
 ΔT ;

J. Indian Chem. Soc.
1986, 63, N4, 384-386.

(ср. Оксиге I, ^T~~2~~)

1987

Pr₇O₁₂

Pr₉O₁₆

Boulesteix C.,

Eyring L.

J. Solid State Chem.,
1987, 71, N2, 458-465.

(see Tb_nO_{2n-2}; I)

PrOx

NdOx

синтез

+1

св-ва

1988

Высшие оксиды празеодима и неодима / Савин В. Д., Елютин А. В., Михайлова Н. П., Еременко З. В.

// Журн. неорганической химии. — 1988. — Т. 33, вып. 9. — С. 2190—2195.

— 1. Празеодим, окислы — Синтез и свойства. 2. Неодим, окислы — Синтез и свойства.

№ 123572

18 № 7744

НПО ВКП 30.11.88

УДК 541.11+546.65:546.264

ЕКЛ 17.4



PrO

[om. 35220]

1989

Chandrasekhariak M.S.,
Gingerich K.A.,

ΔH_f , Do Handbook on the Physics
and Chemistry of rare
earths, vol. 12.

Edited by K.A. Fschneider K.A.,
Jr., and Eyring • L. Elsevier

science Publishers B.V., 1989.

[Om. 35220]

1989

Pr2D

Pr2D

Pr2D

Chandrasekhariah M. S.,
Gingerich K. A.,

(ΔH_f)

Handbook on the Physics
and Chemistry of rare
earths, vol. 12.

Edited by K. A. Gschneidner K. A.,

Jr., and Eyring L. Elsevier
Science Publishers B.V., 1989.

Prabhu (K) [om. 35220] 1989

Chandrasekhariah M.S.,

Gingerich K.A.,

ΔH_f Handbook on the Physics
and Chemistry of rare
earths, vol. 12.

Edited by K.A. Gschneidner K.A.,
Jr., and Eyring L. Elsevier

Science. Publishers B.V., 1989.

Pr_2O_3

(DM. 32917)

1989

Coutures J.P., Rand M.M.,

(17) Pure and Appl. Chem.
1989, 61, n8, 1461-1482.

1988

Pr₂O₅
Pr₆O₁₁

15 В9. Новые оксиды празеодима и неодима.
Савин В. Д., Елютин А. В., Михайлова Н. П. «Высокотемператур. химия силикатов и оксидов. Тез. докл. 6 Всес. совещ., Ленинград, 19—21 апр., 1988». Л., 1988, 174—176

Установлено, что оксиды низших валентностей празеодима и неодима являются неустойчивыми и при хранении на воздухе в определенных условиях полностью переходят в оксиды высших валентностей Pr₂O₅ и Nd₂O₅, при этом Pr₆O₁₁ и Nd₆O₁₁ являются переходными. Проведено исследование этих оксидов методами рентгеноструктурного, дифференциально-термич. и высокот-рного рентгенофазового анализов, высокот-рной масс-спектрометрии и ЯМР, а также анализировались на содержание кислорода, углерода, воды (прокаливанием при 130° С) и водорода (методом ЯМР). Pr₂O₅ — светло-зел. цвета, устойчив в интервале до 380° С, при этой т-ре разлагается с образованием Pr₆O₁₁ куб. структуры и выделением атомарного кислорода. Nd₂O₅ — кремового цвета, устойчив в интервале до 360° С, при этой т-ре разлагается с образованием Nd₆O₁₁ куб. структуры и выделением атомарного кислорода. Nd₆O₁₁ — кор. цвета, существует в защитной атмо-

(+1)
19

Nd₂O₅
Nd₆O₁₁
X. 1988, 19, N 15

сфере, устойчив в интервале до 520°C и при этой т-ре разлагается с образованием Nd_2O_3 и выделением кислорода. Оксиды высших валентностей — Pr_2O_5 и Nd_2O_5 образуют гексагональную структуру. Они изоструктурны гидроксидам этих металлов, но принципиально отличаются от них по св-вам и механизму разл., обладают очень развитой активной Пв и за счет поверхности взаимодействия адсорбируют без изменения своей структуры до 2,0% по массе кислорода, до 0,9% CO_2 и до 0,6% H_2O со значит. деформацией адсорбированных молекул. Nd_6O_{11} — изоструктурен Pr_6O_{11} и имеет мелкозернистое строение. Гидроксиды празеодима и неодима в отличие от их высших оксидов разлагаются при 400°C $\text{Pr}(\text{OH})_3$ и 390°C $\text{Nd}(\text{OH})_3$ с выделением воды и образованием полуторных оксидов (M_2O_3) гексагон. структуры. Возможность образования празеодима и неодима оксидов высших валентностей вытекает из их электронного строения: наличие свободных $4f^2$ у $\text{Pr}(3+)$ и $4f^3$ у $\text{Nd}(3+)$ электронов позволяет обоим иметь валентность $4+$ и $5+$, а неодиму, кроме того, валентность $6+$. Высшая валентность неодима ($6+$) в его соединениях до настоящего времени не реализована (ограничение, видимо, накладывается стереохимией).

По резюме

Pr_2O_3

1988

Сизалов Л.М.,

Всесоюзный перепечатчик
списков и оксидов. Мез.

Tm ,

г.ок. 6 Всес. совещ.; Ленин-

Tt_2 ;

град, 19-21 апр., 1988. Л.,
1988, 35-37.

(сир. La_2O_3 ; I)

P_{20}^+ [om. 35220] 1989
Chandrasekhariak M.S.,
Gingerick K.A.,
($\Delta H_f, D_0$) Handbook on the Physics
and Chemistry of rare
earths, vol. 12.
Edited by K.A. Gschneidner K.A.,

Jr., and Eyring L. Elsevier
Science Publishers B.V., 1989.

Pr_2O_3

1989

Coutures J.P., Rand M.H.

Γ_m Pure and Appl. Chem.

1989. 61, N.8. C. 1461-1482.

(Cm. $\bullet$ La_2O_3 ; $\overline{I}$)

Pr_2O_3

Анализ Н.С. и др.

Зн

1989

кар

$$C_p(298) = 121,61 \pm 0,25 = 29,065 \pm 0,05$$

$$S(298) = 153,83 \pm 0,4 = 36,77 \pm 0,10$$

$$\varphi(298) = 76,681 \pm 0,2 = 18,33$$

$$H_{298} - H_0 = 23002 \pm 40 = 5498 \pm 10$$

C_p

5-316K

Pr_2O_5
 Pr_6O_{11}

1989

14 В7. Физико-химические свойства высших оксидов празеодима и неодима / Савин В. Д., Елютин А. В., Михайлова Н. П., Еременко З. В., Ополченева Н. Л., Степарева Н. Н. // Цв. мет.— 1989.— № 3.— С. 78—82.— Рус.

Выполнено физ.-хим. исследование Pr_2O_5 (I), Pr_6O_{11} (II), Nd_2O_5 (III), Nd_6O_{11} (IV) и Nd_2O_3 (V). Дифрактограммы I и III, II и IV попарно аналогичны между собой. I и III обладают гексагон. решетками, к-рые при нагревании сохраняются, соотв., до 35 и 330°С. Образующийся из I при нагревании кубич. II сохраняет свою структуру до 800°С, а образующийся из III кубич. IV при нагревании выше 520°С превращается в кубич. V, а затем, выше 690°С, в гексагон. V. Выполнен нейтронный активац. анализ оксидных фаз на O и микрорентгеновский анализ изучаемых оксидов, на основании чего сделан вывод о том, что I, III и IV содержат немного (несколько сотых долей %) примеси CO_2 и H_2O , а I и III, кроме того, примесь избыточного O, адсорбированного в поверхн. слоях оксидов. Уд. Пв

Pr_2 ,

IV

(H)

х. 1989, N 14

I, III и IV равна, соотв., 5,48, 2,56 и 4,30 м²/г. Рг-(ОН)₃ и Nd(OH)₃ при нагревании разл. в I стадию при т-ре соотв. 395 и 400°С с образованием Рг₂О₃ и гексагон. V. С. С. Бердоносков.



Prad3

1989

10 Б3146. Получение оксидов празеодима термическим разложением карбонатных соединений / Савин В. Д., Елютин А. В., Михайлова Н. П., Еременко З. В. // Цв. мет.— 1989.— № 1.— С. 77—82.— Рус.

Методом термографич. калориметрии и РФА изучено термич. разл. карбонатов (КП) и гидрокарбонатов Рг (ГКП). Предложена схема термич. разл. КП и ГКП. В обоих случаях образуется оксид Pr_2O_3 . Т-рный интервал разл. КП 220—925° С, ГКП—380—800° С. Приведены нек-рые х-ки промежут. фаз. Л. Г. Титов

получение

Х. 1989, № 10

PrOx

1989

113: 85512t Phase relations of metal oxides by coulometric titration. Saito, Y.; Maruyama, T. (Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Technol., Yokohama, Japan 227). NATO ASI Ser., Ser. C 1989, 276(Non-Stoichiom. Compd.: Surf., Grain Boundaries Struct. Defects), 11-26 (Eng). Phase relations and nonstoichiometry in V_2O_{5-x} , $BaBiO_{3-x}$ and PrO_x were investigated. The equil. O partial pressures over the above oxides were measured by coulometric titrn. using yttria-stabilized zirconia as a solid electrolyte. Nonstoichiometry in these oxides was detd. as a function of the O partial pressure. The max. O deficiency in V_2O_{5-x} is 0.055 at 920 K. The $BaBiO_{3-x}$ has 3 distinct phases in $0 < x < 0.5$. The existence of the $PrO_{1.657}$ is suggested. Detailed discussions were made on the defect structures of the nonstoichiometric oxides based on the relation between the deviation from the stoichiometric compn. and the O partial pressure. The results prove that coulometric titrn. is one of the most powerful tools to study phase relations, particularly in oxides with small deviations from stoichiometric compn.

Rec Mexico-
Alampila)

(41) ☒

C. A. 1990, 113, N 570

Pr_2O_6
 Pr_2O_3

1988

24 В17. Высшие оксиды празеодима и неодима. Савин В. Д., Елютин А. В., Михайлова Н. П., Еременко З. В. «Ж. неорганической химии», 1988, 33, № 9, 2190—2195

Получены в чистом виде высшие оксиды празеодима и неодима: Pr_2O_6 , Nd_2O_5 и Nd_6O_{11} , устойчивые в интервалах т-р до 380, 360 и 520°C соотв. Приведен анализ их на содержание кислорода, CO_2 и H_2O . Определены их дифрактометрич. и основные физ.-хим. х-ки. Показано, что стандартные оксиды этих металлов: Pr_2O_3 и Nd_2O_3 неустойчивы и при хранении на воздухе переходят в высшие оксиды с присоединением избыточного кислорода и кислородсодержащих газовых примесей. Установлены закономерности их термич. разложения с ростом температуры. Резюме

Х. 1988, N 24

(4) 27



Nd_2O_5 , Nd_6O_{11} , Nd_2O_3

PrO_2

1989

24 В47. Физико-химические свойства диоксидов празеодима и неодима // Цв. мет.— 1989.— № 9.— С. 71—74.— Рус.

Обработкой кислородом в особых условиях продуктов термич. разл. карбонатных соединений получены диоксиды празеодима (I) и неодима (II). Активац. анализом определено содержание кислорода $18,5 \pm 0,5\%$ в I и $18,4 \pm 0,5\%$ в II. РФА установлен кубич. тип решетки диоксидов. Методом ДТА показано наличие двух эндо-термич. процессов, первый из к-рых связан с переходом MO_2 в M_6O_{11} . II устойчив только в инертной атмосфере.
... А. В. Очкин

физико-хим-
св-ва

NdO_2

Х. 1989, № 24

Pr2D3

1991

Lutsareva N.I., Berg-
man S.A.,

G, Tz, ΔH_z Intern. Symposium on
Calorimetry, Moscow,
23-28 June 1991, Ab-
● Stracts, 52.

52

Pr₂₄O₄₄

1991

21 Б2067. О серии оксидов $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ и структуре $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$: исследование методом электронной микроскопии высокого разрешения. On the $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ series of oxides and the structure of $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$: An investigation by high-resolution electron microscopy / Schweda E., Bevan D. J.- M., Eyring L. // J. Solid State Chem.— 1991. — 90, № 1.— С. 109—125.— Англ.

Методом электронной микроскопии высокого разрешения (МВР) определена структура $\text{Pr}_{24}\text{O}_{44}$ (I), представителя серии оксидов $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ ($n=7, 9, 10, 11, 12$), кристаллизующихся в СТ флюорита — PrO_2 и легко меняющих значений n в зависимости от T -ры и давл. O_2 . Кристаллы I трикл., a 6,687, b 11,602, c 12,829 А, α 90, β 100,7, γ 90°, ф. гр. $P\bar{1}$. Появление пар вакансий на диагонали исходной структуры типа флюорита приво-

X. 1991, № 21

дит к образованию кластеров M_7O_{30} (II) с симметрией $32/m$, являющихся основным строит. блоком изученного ряда соедин. Структурные соотношения между членами ряда исследованы на основе анализа отношений группа—подгруппа симметрии. Это исследование позволило предложить структурную модель I, к-рая подтверждена изображениями МВР (λ 0,016439 Å). В структуре I выделено 2 кластера II и определена их ориентация.

С. С. Мешалкин

PrO_x

1992

1) 9Б3052. Неравновесные реакции α -фазы PrO_x с O₂.
Non-equilibrium reactions of α -phase PrO_x with O₂ /Kang
Zhenchuan, Zhang Jie, Eyring LeRoy //Austral. J. Chem
—1992 :—45, № 9.—С. 1499—1517.—Англ.

$x = 1.78 - 1.83$

Методами рентгенографии и электронной микроскопии
высокого разрешения изучены р-ции с кислородом и
структурные изменения образцов α -PrO_x (I) ($x = 1.78 - 1.83$)

при т-рах от ~ 700 до комн. и давл. O₂ 11—721 Торр.
Установлено, что тонкие частицы I с неупорядоченной
флюоритной структурой, полученные при высоких т-рах,
при быстром охлаждении и окислении переходят через
ряд стадий упорядочения в приповерхн. области, причем
вакансии кислорода выделяются на плоскостях {220} и
образуется ряд гомологич. серии Pr_nO_{2n-2}. Показано
образование нового ряда серии с $n = 16$. Л. Г. Титов

Х. 1993, №9

1992

9 В15. Изучение состояния воды в оксидах празеодима и неодима методом протонного магнитного резонанса / Савин В. Д., Елютин А. В., Муравлев Ю. Б., Соколова Е. Л., Михайлова Н. П. // Ж. неорган. химии.— 1992.— 37, № 1.— С. 163—167.— Рус.

Методом ПМР изучено состояние воды, находящейся в прокаленных и обводненных полуторных оксидах, диоксидах, пентаоксидах и гидроксидах празеодима и неодима. В указанных соединениях зафиксировано пять форм воды $H_2O(1) - H_2O(5)$, отличающихся структурным положением и подвижностью. Состояние $H_2O(1)$ обнаружено только в гидроксидах неодима и его смесях с полуторным оксидом, а $H_2O(5)$ только у пентаоксидов и обводненных полуторных оксидов. Отмечено увеличение сдвига и ширины линии ПМР $H_2O(2)$ при переходе от низших оксидов к высшим. Предложены механизмы гидратации и термич. разложения обводненных полуторных оксидов.

 Nd_2O_3

X. 1992, № 9

Feb 3

1992
Sun G.-R., Li W.C., Wang J.

J. Rare Earths / Chin. Soc.
(Im, STM) Rare Earths. - 1992, 10,
N 1, C. 15-20.

(all. Feb 3;  D)

PrOx

1994

22 Б384. Исследование черного оксида празеодима.
Exploring the black oxide of praseodim : Contain. Pap.
Present. 20th Eare Earth, Res. Conf., Monterey, Calif., Sept.
12—17, 1993 / Eyring L.-R. // J. Alloys and Compounds
— 1994 .— **207-208** .— С. 1—13 .— Англ.

На основе лит. и эксперим. данных (электронной микроскопии высокого разрешения, рентгенографии, нейтронографии и т. п.) охарактеризован черн. оксид празеодима, к-рый, по-видимому, представляет нестехиометрич. фазы с широкой областью составов, гомологич. серии упорядоченных промежуточных фаз, дефицитной структурой по аниону и родственной флюориту. При обработке разб. к-той (выщелачивании) происходит диспропорционирование $Tb_{11}O_{20}$ и образование TbO_2 , а также разл. $Tb(OH)_3$, образующегося на ПВ кристаллов оксида.

Л. Г. Титов

X. 1995, N 22

F: PrO₂

P: 1

От 41843 1995

3Б331. Стандартные молярные энтальпии образования PrO[2] и SrPrO[3]: необычная термодинамическая устойчивость APrO[3] (A=Sr, Ba). Standard molar enthalpies of formation of PrO[2] and SrPrO[3]: the unusual thermodynamic stability of APrO[3] (A=Sr, Ba) / Gramsch S. A., Morss L. R. // J. Chem. Thermodyn. - 1995. - 27, N 5. - С. 551-560. - Англ. Методом калориметрии р-рения определены станд. энтальпии образования PrO[2] со структурой типа флюорита и SrPrO[3] со структурой типа перовскита: 'ДЕЛЬТА'[f] {0} (PrO[2], s, 298,15K)=-959,8'+-4,1 кДж/моль и 'ДЕЛЬТА'[f] {0} (SrPrO[3], s, 928,15K)=-1588,4'+-4,1 кДж/моль. Обсуждена необычная термодинамич. устойчивость SrPrO[3] и BaPrO[3] по сравнению с др. аналогичными соединениями со структурой перовскита. Предполагается, что просхождение дополнит. термодинамич. устойчивости оксидов Pr{4+} со структурой перовскита обусловлено электронной стабилизацией перовскитового каркаса (PrO[3]){2-} в этих 4f-соединениях.. DHf.

Δ_fH

X. 1996, N 3

F: Pr₂O₃

P: 1

1995

2Б249. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации Pr[2]O[3] типа А по рентгенографическим порошковым и электронографическим монокристалльным дифракционным данным. The crystal structure of the low-temperature A-type modification of Pr[2]O[3] from X-ray powder and electron single crystal diffraction / Greis O., Ziel R., Breidenstein B., Haase A., Petzel T. // J. Alloys and Compounds. 1995. - 216, N 2. - С. 255-258. - Англ.

Чистый зеленоватый Pr[2]O[3] получен восстановлением Pr (+3, +4)[6]O[11] водородом при 930 °С. Модификация А-Pr[2]O[3] изучена методом порошковой дифракции ('лямбда'Cu=K['альфа']1) 36 отражений, R 2,1%) и высоко-энергетической электронной дифракцией монокристаллов. Последним методом выявлены очень слабые отражения hhl с l=2n+1, и однозначно установлена группа симметрии P3m1. Параметры гексагональной решетки: а 3,8589, с 6,0131 А, V 77,543 А{3}, Z 1, 'ро' (изм.) 6,94, 'ро' (выч.) 7,06. Структура Полинговского типа для полуоксидов P3Э. наиболее существенным элементом структуры является

X. 1996, N2

тетраэдр. $\text{OPr}[4]$. Соединяясь ребрами тетраэдры образуют $(\text{PrO})[2](2+)$ слои, между которыми заключены слои $\text{O}(2-)$. Среднее расстояние O-Pr в тетраэдре 2,344 Å, три связи наиболее короткие 2,305 Å. КЧ атома Pr - одношапочный октаэдр $\text{PrO}[7]$ (Pr-O 3*2,305; 2,461; 3*2,675 Å. КЧ $\text{O}(2-)$ - 6, координационный полиэдр - октаэдр (O-Pr 6*2, 675 Å, угол PrOPr 87,7-92,3°. Проведено сравнение структурных данных для $\text{R}[2]\text{O}[3]$ ($\text{R}=\text{La}$, Ce , Pr , Nd).. Кристаллическая структура.

1995

F: Pr10O18

P: 1

6Б21. Структура высших оксидов редкоземельных элементов: Роль координационного дефекта. The structures of higher rare earth oxides: Role of the coordination defect / Hoskins B. F., Martin R. L. // Austral. J. Chem. - 1995. - 48, N 4. - С. 709-739. - Англ.

Обзор последних структурных определений дифракцией нейтронов пяти оксидов РЗЭ, существующих в интервале $M[2]O[3]$ - $MO[2]$: $Tb[7]O[12]$, $Pr[9]O[16]$, $Pr[10]O[18]$, $Tb[11]O[20]$ и $Pr[12]O[22]$. Отмечено отсутствие в их структурах изолированных вакансий и существование октаэдрических координационных дефектов состава $\{M[2]\{III\}M[1,5]\{IV\}KВАДРАТО[6]\}$. Показано, что сложные планарные рельефы, образованные анионными вакансиями в решетке типа флюорита, вызываются уникальной и определяющей структуру топологией таких координационных дефектов. Обсуждена их важная роль в генерировании протяженных дефектов в серии родственных флюориту оксидов РЗЭ. Библ. 13..

X. 1996, N 6

1995

F: Pr9O16

P: I

6Б21. Структура высших оксидов редкоземельных элементов: Роль координационного дефекта. The structures of higher rare earth oxides: Role of the coordination defect / Hoskins B. F., Martin R. L. // Austral. J. Chem. - 1995. - 48, N 4. - С. 709-739. - Англ.

Обзор последних структурных определений дифракцией нейтронов пяти оксидов РЗЭ, существующих в интервале $M[2]O[3]-MO[2]$: $Tb[7]O[12]$, $Pr[9]O[16]$, $Pr[10]O[18]$, $Tb[11]O[20]$ и $Pr[12]O[22]$. Отмечено отсутствие в их структурах изолированных вакансий и существование октаэдрических координационных дефектов состава $\{M[2]\{III\}M[1,5]\{IV\}'KВАДРАТО[6]\}$. Показано, что сложные планарные рельефы, образованные аннионными вакансиями в решетке типа флюорита, вызываются уникальной и определяющей структуру топологией таких координационных дефектов. Обсуждена их важная роль в генерировании протяженных дефектов в серии родственных флюориту оксидов РЗЭ. Библ. 13.

X. 1996, N 6

1995

F: Pr12O22

P: 1

6Б21. Структура высших оксидов редкоземельных элементов: Роль координационного дефекта. The structures of higher rare earth oxides: Role of the coordination defect / Hoskins B. F., Martin R. L. // Austral. J. Chem. - 1995. - 48, N 4. - С. 709-739. - Англ.

Обзор последних структурных определений дифракцией нейтронов пяти оксидов РЗЭ, существующих в интервале $M[2]O[3]$ - $MO[2]$: $Tb[7]O[12]$, $Pr[9]O[16]$, $Pr[10]O[18]$, $Tb[11]O[20]$ и $Pr[12]O[22]$. Отмечено отсутствие в их структурах изолированных вакансий и существование октаэдрических координационных дефектов / состава $\{M[2]\{III\}M[1,5]\{IV\}KВАДРАТO[6]\}$. Показано, что сложные планарные рельефы, образованные анионными вакансиями в решетке типа флюорита, вызываются уникальной и определяющей структуру топологией таких координационных дефектов. Обсуждена их важная роль в генерировании протяженных дефектов в серии родственных флюориту оксидов РЗЭ. Библ. 13.

X. 1996, N 6

Pr₉O₁₆

Кристал-
структура

X. 1996, № 24

1095
24 Б215. Структуры флюоритоподобных кислороддефицитных фаз гомологического ряда $R_nO_{2n-2} \cdot \text{Pr}_9O_{16}$. Structures in the oxygen-deficient fluorite-related R_nO_{2n-2} homologous series: Pr_9O_{16} / Zhang J., Von Dreele R. B., Eyring L. // J. Solid State Chem. — 1995. — 118, № 1. — С. 133—140. — Англ.

Pr_9O_{16} I — девятый член гомологического ряда Pr_nO_{2n-2} — получен из предварительно прокаленного Pr_6O_{11} путем отжига образца в кислороде ($P_{O_2}=10$ Торр; 560 °С; 5 суток). Запаянный под вакуумом при комнатной температуре I отжигался далее 60 дней при 400 °С, чтобы исключить присутствие в образце высокотемпературных модификаций I. Структура I решена на базе порошковых нейтронодифракционных данных (R_p 3,29%, wR_p 4,64%), в согласии с моделью предложенной ранее на основе результатов исследования I методом высокоразрешающей электронной микроскопии. I обладает флюоритовой (F) сверхструктурой и кристаллизуется в моноклинной сингонии (ф. гр. P1) с параметрами решетки a 6,7396, b 8,711, c 6,6726 Å, α 97,424, β 99,753, γ 75,301°; Z 1. Элементарная ячейка содержит пару кислородных вакансий, отстоящих друг от друга на $1/2 [111]_F$ с атомом металла между ними. Из пяти кристаллогра-

фически независимых атомов Pr один имеет КЧ 6, три — 7, один — 8. Из сопоставления усредненных значений расстояний Pr—O для каждого атома Pr (2,229; 2,413; 2,325; 2,327; 2,492 Å) и сумм радиусов соответствующих ионов каждому катиону приписывается определенное зарядовое состояние. Строение I может быть описано как ансамбль дефектных кластеров (совокупность атомов O и Pr, сгруппированных вокруг кислородных вакансий). Рассматривается взаимосвязь структур I и Pr₇O₁₂. Попытки получения высокотемпературных модификаций I путем закалки в воду или медленного охлаждения образцов, отожженных при 560 и 570 °C, оказались безуспешными.

В. А. Долгих



Pr₁₀O₁₈.

1995

24 Б216. Структуры флюоритоподобных кислороддефицитных фаз гомологического ряда RnO_{2n-2} : $Pr_{10}O_{18}$. Structures in the oxygen-deficient fluorite-related R_nO_{2n-2} homologous series: $Pr_{10}O_{18}$ / Zhang J., Von Dreele R. B., Eyring L. // J. Solid State Chem. — 1995. — 118, № 1. — С. 141—147. — Англ.

структура

$Pr_{10}O_{18}$ (I) получен из предварительно прокаленного Pr_6O_{11} путем отжига образца в кислороде (14 торр) при 460 °С в течение 6 дней. Структура I определена на основе порошковых нейтронографических данных (R_p 2,93%, wR_p 4,3%). I обладает флюоритоподобной (F) структурой (P2₁/c; а 6,7304(5), б 19,390, с 12,794 Å, β 100,213; Z 4), основным элементом которой является пара вакантных кислородных позиций, отделенных друг от друга вектором $1/2\langle 111 \rangle_F$ с атомом металла между ними. Аналогичные структурные элементы характерны также для Pr_7O_{12} , Tb_7O_{12} , Pr_9O_{16} . Ближайшее окружение

Х. 1996, № 24

каждой из двух кислородных вакансий (V_O) и усредненные расстояния $V_O—O$ в I не эквивалентны между собой ($V_{O(1)}—O$ составляет 2,440 А, $V_{O(2)}—O$ — 2,398 А). Из сопоставления усредненных значений длин связей $Pr—O$ для каждого из 10 кристаллографически независимых атомов Pr (имеющих коорд. ч. от 6 до 8) и сумм радиусов соответствующих ионов каждому катиону приписывается определенное зарядовое состояние. Рассматриваются общие правила построения фаз гомологического ряда R_nO_{2n-2} .

В. А. Долгих

Pr₁₂O₂₂

1996

14B27. Структуры дефицитных по кислороду родственных с флюоритом гомологических серий R_nO_{2n-2} : Pr₁₂O₂₂. Structures in the oxygen-deficient fluorite-related R_nO_{2n-2} homologous series: Pr₁₂O₂₂ / Zhang J., Von Dreele R. B., Eyring L. // J. Solid State Chem.— 1996.— 122, № 1.— С. 53—58.— Англ.

Ритвелдовским анализом порошковых нейтронных данных решена кристаллическая структура соединения Pr₁₂O₂₂ (I), члена гомологической серии соединений R_nO_{2n-2} . Структура I моноклинная, ф. гр. P2₁/c; а 6,6850, b 11,6004, c 12,8271 Å, β 99,974°; Z 2; общее число переменных 130; w R p 5,02%, R p 3,25%. Рассчитанные нейтронные профили хорошо согласуются с наблюдаемыми. Структура I отличается от ранее предложенных моделей. В ней базисным структурным элементом выступает кластер, включающий изолированную кислородную вакансию, □₀Pr₄O₆, аналогичный существующему в Tb₁₁O₂₀, с кратчайшим расстоянием между кластерами 1/2<210>_F. Искажение решетки по отношению к структуре типа флюорита показывает, что дефектные кластеры положительно заряжены и однородно распределены в образце I.

Ф. М. Спиридонов

стр-ра

X. 1997, № 14

F: Pr{4+}

P: 1

9Б320. Изменение энтальпии иона Pr{4+} при переходе из кубической в октаэдрическую координацию в кислородном окружении / Резницкий Л. А. // Ж. физ. химии. - 1997. - 71, 9. - С. 1712-1713. - Рус.

Энтальпия изменения координационного числа иона Pr{4+} при переходе из кубического в октаэдрическое окружение ионов кислорода вычислена с использованием энтальпии образования соединения SrPrO_3 со структурой перовскита. Критически проанализирована зависимость энтальпий образования двойных оксидов со структурой типа перовскита f-элементов от толерантного фактора Гольдшмидта.

1997

 Pr^{4+}

128: 106994d Change in the enthalpy of Pr^{4+} ion at transition from a cubic to an octahedral coordination in the oxygen environment. Reznitskii, L. A. (Khim. Fak., Mosk. Gos. Univ., Moscow, Russia). *Zh. Fiz. Khim.* 1997, 71(9), 1712-1713 (Russ), MAIK Nauka. The enthalpy of change of coordination no. of Pr^{4+} ion at transition from a cubic to an octahedral coordination in the oxygen environment was calcd. from the formation enthalpy of the compd. SrPrO_3 with perovskite-type structure. The dependence of the formation enthalpies of double oxides of f-elements with perovskite-type structure on the Goldschmidt tolerance factor characterizing crystal structure of the oxides was analyzed.

Ik.

P.A. 1998, 128, N9

P₂-O (mb pp)

1998

Okabe, Toru H.; Kirota, Ko-
ichi; et al.,

memo-
ry - la
Shigen to Sazai 1998,
114 (11), 813-818

(all - La-O (mb-p-p); I)

Pr₆O₁₁

1998

F: Pr[6]O[11]

P: 1

8B28. Влияние атмосферы на фазовые переходы оксида
празеодима при высоких температурах по данным
высокотемпературной рентгенографии и термогравимет
Influence of atmosphere on phase transitions of
praseodymium oxide at high temperature using high
temperature X-ray diffraction and thermogravimetry
Wakiya Naoki, Chun Sung-Yong, Saiki Atsushi,
Sakurai Osamu, Shinozaki Kaz Mizutani Nobuyasu //
Thermochim. acta. - 1998. - 313, 1. - С. 55-61. -

T_{t2}

Ан При температурах до 1500pC . изучено влияние состава атмосферы (O_2 или N_2 парциального давления O_2 ($\lg p(\text{Па})=1,5-4,6$) на фазовые переходы Pr_6O_{10} . Показано, что при низких давлениях O_2 перед превращением дефектной структуры флюорита в структуру РЗЭ А-типа отмечено при 700-1000pC образование сверхструктур РЗЭ С-типа. В атмосфере O_2 при температурах выше 1400pC происходит ориентирование осей с кристаллитов Pr_2O_3 перпендикулярно П Рт-лодочки.

$\text{APr}_2\text{O}_3 (\text{Kru})$
 C_p, S°

Ann. 41777

2002

Gruber J.B., Justice B.H.,
Westrum Jr., E.F., Zandl B.
2002, J. Chem. Thermodyn. 34, 457-73

$$S^{\circ}(298, 15\text{K}) = (152,7 \pm 0,3) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

gas $\text{H-Pu}_2\text{O}_3$.

Pr_2O_3

Om. 41777

2002

Escher J.B. et al.

J. Chem. Thermodyn., 2002, 34, p. 457-473

..... Терм. св-ва 5-1000K. -

C_p ,

S

См. La_2O_3

Prz Os

2002

Ср.

Лютцарева и др.

Lutsareva N.S., Berzovskii G.A.

Pankov I.E. кт. собранию.

Изотермическая теплоемкость излучения.
Рез-те необучиваемое излучение
Gruber и др.