

DER PHASENÜBERGANG C-Typ-PrO_{1.50} → A-Typ-PrO_{1.50}

L. TILL, K. H. RADEKE und H. PETERS

*Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Zentralinstitut für Physikalische Chemie,
Berlin-Adlershof, DDR*

(Eingegangen am 2. September 1969)

The thermal behaviour of C-type PrO_{1.50}, A-type PrO_{1.50} and PrO_{1.833} was investigated by thermodilatometric and DTA measurements in the temperature range from 20 to 1200 °C in air and in a hydrogen atmosphere. The phase transition C-type PrO_{1.50} → A-type PrO_{1.50} proceeds at 790 ± 10 °C; C-type PrO_{1.50} is stable only below this temperature, but A-type PrO_{1.50} in the whole range. PrO_{1.833} is stable up to 400 °C at atmospheric pressure. When heated further it decomposes stepwise forming several defined intermediate oxide phases.

Über die Reversibilität und Temperatur der Phasenumwandlungen zwischen den drei bekannten Modifikationen der Seltenerdsesquioxide (A-, B-, C-Typ; hexagonal, monoklin, bcc) herrscht noch keine Klarheit; so soll der Übergang C-PrO_{1.50} → A-PrO_{1.50} nach Shafer und Roy [1] bei etwa 850°, nach Roth und Schneider [2] bei etwa 450° erfolgen.

Um die Phasenbeziehungen zwischen A-PrO_{1.50} und C-PrO_{1.50} zu klären, wurde diese Transformation dilatometrisch und mittels DTA untersucht.

Experimentelles

Praseodymoxalat mit einer Reinheit von besser als 99.9% wurde bei 800° an Luft geglüht und oxydierend abgekühlt, wonach ein braunschwarzes Oxid der Zusammensetzung PrO_{1.833} resultiert. Für thermodilatometrische Messungen genügend feste Proben der Abmessungen 2 × 5 × 20 mm ließen sich durch 15-stündiges Sintern bei 1350° an Luft erhalten. Röntgenographische Aufnahmen zeigten, daß beim Sintern unter reduzierender Atmosphäre stets nur A-PrO_{1.50} entsteht. Feste Proben von C-PrO_{1.50} konnten durch Reduktion von gesinterten PrO_{1.833}-Proben bei 600° direkt im Probenraum des Dilatometers erhalten werden.

Die Messungen erfolgten auf einem Linseis-Hochtemperatur-Dilatometer, dessen maximales Auflösungsvermögen bei $2 \cdot 10^{-3}$ mm je 1 cm Schreibbreite liegt. Eine speziell für diese Untersuchung gebaute Quarzapparatur ermöglichte alternerendes Arbeiten in Luft und Wasserstoff-Atmosphäre bis 1200°. Die Messungen erfolgten bei an- und absteigender Temperatur mit einer Änderungsrate von 8°/min, der Gasstrom betrug ca. 5 l/h; alle Gase wurden über Silikagel und Mol-sieb 4 Å getrocknet. Die Probenlänge war mittels eines Koinzidenz-Maßstabes

auf 1/100 mm genau bestimmt worden. Die röntgenographische Identifizierung der Proben erfolgte mittels eines Zählrohr-Goniometers.

Ergänzende DTA-Untersuchungen wurden auf einer Hochtemperatur-DTA-Apparatur mit Platintiegeln und PtRh-Widerstandsofen ausgeführt.

Ergebnisse

Abb. 1 gibt die erhaltenen Ergebnisse in der Auftragung $\Delta l/l_0$ gegen T wieder. Die Kurve des $\text{PrO}_{1,833}$ zeigt bei etwa 450 und 750° Knickpunkte, die nach unseren Gleichgewichtsmessungen den Phasenumwandlungen $\text{PrO}_{1,833} \rightarrow \text{PrO}_{1,78}$ und

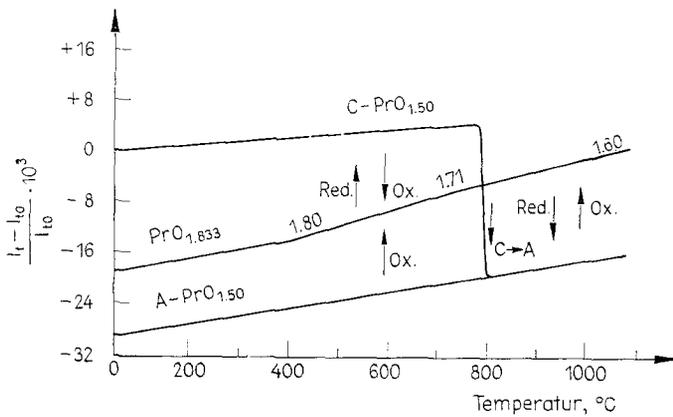


Abb. 1. Verlauf des linearen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta l/l_0$ der Praseodymoxide $\text{C-PrO}_{1,50}$, $\text{A-PrO}_{1,50}$ und $\text{PrO}_{1,833}$ mit der Temperatur

$\text{PrO}_{1,78} \rightarrow \text{PrO}_{1,714}$ entsprechen. Die Kurve des $\text{A-PrO}_{1,50}$ steigt bis 1200° monoton an, die des $\text{C-PrO}_{1,50}$ bis 790°, wo eine plötzliche Kontraktion erfolgt, die die Längenänderung der Probe von Raumtemperatur bis 790° um ein Mehrfaches überwiegt. Der Mittelwert mehrerer Messungen ergab für die Transformationstemperatur $790 \pm 10^\circ$. Dieser Übergang $\text{C-PrO}_{1,50} \rightarrow \text{A-PrO}_{1,50}$ erwies sich als nicht reversibel.

Reduktion von $\text{PrO}_{1,833}$ (oder einem anderen höheren Praseodymoxid) führt unterhalb von 790° stets zu $\text{C-PrO}_{1,50}$, oberhalb dieser Temperatur stets zu $\text{A-PrO}_{1,50}$. Die Zusammensetzung des Endproduktes der Oxydation der beiden Sesquioxide hängt vom Sauerstoffpartialdruck und von der Temperatur ab; beim Arbeiten in Luft (ca. 150 Torr Sauerstoffpartialdruck) und Erhitzungstemperaturen von mindestens 400° erhält man nach dem Abkühlen stets $\text{PrO}_{1,833}$.

Alle Ergebnisse waren reproduzierbar. $\text{A-PrO}_{1,50}$ ist in reduzierender Atmosphäre bei allen Temperaturen von Raumtemperatur bis 1200° — soweit wurde gemessen — stabil, $\text{C-PrO}_{1,50}$ nur unterhalb des Transformationspunktes. Tabelle I

Tabelle 1
Existenzbereich von C-PrO_{1.50} und A-PrO_{1.50}

Autor	Jahr	Methode	C-Typ, T °C	A-Typ, T °C
Foex [3]	1947	dilatom.	—200 bis 900	900 bis 1200
Jandelli [4]	1947	röntgen.	500 bis 600	700 bis 1200
Mc Cullough [5]	1950	röntgen.	—	1200
Eyring, Lohr und Cunningham [6]	1952	röntgen.	500	1000
Brauer u. Gradinger [7]	1954	röntgen.	—	750 bis 1450
Andersen u. Gallagher [8]	1963	röntgen.	500 bis 600	700 bis 1400
Chapin, Finn u. Honig [9]	1965	röntgen.	800	860
Brauer u. Pfeiffer [10]	1965	röntgen.	—	900
diese Arbeit	1969	dilatom., DTA	790 ± 10	790 bis 1200

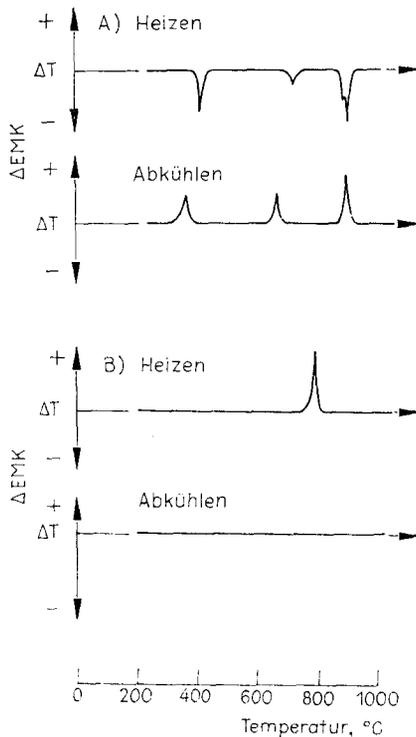


Abb. 2. DTA-Kurven der Praseodymoxide A: PrO_{1.833} in Luft; B: PrO_{1.5} in Wasserstoff

faßt alle uns bekanntgewordenen Arbeiten mit Angaben über die Temperatur des Existenzgebietes bzw. des Umwandlungspunktes der beiden Praseodymesquioxide zusammen.

DTA-Messungen (Abb. 2) bestätigten den dilatometrischen Befund. Die bei $790 \pm 5^\circ$ ablaufende Phasenumwandlung $C\text{-PrO}_{1.50} \rightarrow A\text{-PrO}_{1.50}$ ist exotherm und irreversibel; sie verläuft innerhalb weniger Minuten. Beim Abkühlen von $A\text{-PrO}_{1.50}$ ist keine Rückreaktion zu bemerken. Die DTA-Kurve des $\text{PrO}_{1.833}$ zeigt bei etwa 400, 700 und 900° endotherme Peaks, die Phasenumwandlungen zu jeweils sauerstoffärmeren Praseodymoxiden entsprechen. Die Zusammensetzung des Praseodymoxids in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffgleichgewichtsdruck in der Gasphase wurde thermogravimetrisch untersucht.

Hierüber wird in einem weiteren Artikel berichtet.

Literatur

1. M. W. SHAFER und R. ROY, J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959) 563.
2. R. S. ROTH und S. J. SCHNEIDER, J. Res. Nat. Bur. Stand., 64A (1960) 309.
3. M. FOËX, C. R. Acad. Sci. Paris, 224 (1947) 1717.
4. A. JANDELLI, Gazz. Chim. Ital., 77 (1947) 312.
5. J. D. MC CULLOUGH, J. Am. Chem. Soc., 74 (1950) 1186.
6. L. EYRING, H. R. LOHR und B. B. CUNNINGHAM, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 1186.
7. G. BRAUER und H. GRADINGER, Z. anorg. allg. Chem., 276 (1954) 209.
8. J. S. ANDERSEN und K. J. GALLAGHER, J. Chem. Soc., (1963) 52.
9. D. S. CHAPIN, M. C. FINN und J. M. HONIG, The phase transition region of $\text{PrO}_{1.50}$. Mass. Inst. Techn. 1965.
10. G. BRAUER und H. PFEIFFER, Z. anorg. allg. Chem., 341 (1965) 237.

RÉSUMÉ — On a étudié par thermodilatométrie et ATD le comportement thermique de $\text{PrO}_{1.50}$ -type C, $\text{PrO}_{1.50}$ -type A, et $\text{PrO}_{1.833}$, dans le domaine de température allant jusqu'à 1200°C , dans l'air et en atmosphère d'hydrogène. On a trouvé $790 \pm 10^\circ$ comme température de la transition de phase $C\text{-PrO}_{1.50}/A\text{-PrO}_{1.50}$. $C\text{-PrO}_{1.50}$ n'est stable qu'au-dessous de la température de conversion, alors que $A\text{-PrO}_{1.50}$ l'est dans tout le domaine de température examiné. $\text{PrO}_{1.833}$ chauffé dans l'air se transforme au-dessus de 400°C en donnant plusieurs phases intermédiaires d'oxydes définis avant $A\text{-PrO}_{1.50}$.

ZUSAMMENFASSUNG — Durch thermodilatometrische und DTA-Untersuchungen wurde das thermische Verhalten von C-Typ- $\text{PrO}_{1.50}$, A-Typ- $\text{PrO}_{1.50}$ und $\text{PrO}_{1.833}$ im Temperaturintervall von Raumtemperatur bis 1200°C in Luft und Wasserstoff-Atmosphäre untersucht. Die Temperatur des Phasenüberganges $C\text{-PrO}_{1.50} \rightarrow A\text{-PrO}_{1.50}$ wurde zu $790 \pm 10^\circ\text{C}$ gefunden. $C\text{-PrO}_{1.50}$ ist nur unterhalb der Umwandlungstemperatur beständig, $A\text{-PrO}_{1.50}$ im gesamten untersuchten Temperaturbereich. $\text{PrO}_{1.833}$ geht oberhalb von 400°C , in Luft erhitzt, über mehrere definierte oxidische Zwischenphasen in $A\text{-PrO}_{1.50}$ über.

Резюме. — Термическое поведение типа С $\text{PrO}_{1.50}$, типа А $\text{PrO}_{1.50}$ и $\text{PrO}_{1.833}$ исследовано методами термического расширения и ДТА в области температур $20\text{--}1200^\circ$ в атмосфере водорода и воздуха. Процесс превращения фазы тип С $\text{PrO}_{1.50}$ тип А $\text{PrO}_{1.50}$ происходит при температуре $790 \pm 10^\circ$; тип С $\text{PrO}_{1.50}$ стабилен только ниже этой температуры; но тип А $\text{PrO}_{1.50}$ в целой области $\text{PrO}_{1.833}$ стабилен до температуры 400° при атмосферном давлении. Если его нагревать выше этой температуры, то он распадается по ступеням, образуя различные определенные фазы окисей.