

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Michalina DĄBKOWSKA

### Derywatograficzne badania mieszanin szczawianów ceru (III) i neodymu

Дериватографические исследования смесей оксалатов церия (III)  
и неодима

Derivatographic Investigations om Cerium (III) and Neodymium Oxalates  
in Mixtures

Termiczny rozkład szczawianów pierwiastków ziem rzadkich był tematem licznych prac badawczych [1—7, 9—12]. Między innymi Sawickaja, Tworogow, Kałabuchowa i Bykina [9] wykazali na podstawie przeprowadzonych badań w atmosferze powietrza, że rozkład szczawianów lantanowców zachodzi w kilku etapach, począwszy od utraty wody krystalizacyjnej, następnie przez utratę tlenku i dwutlenku węgla z wytworzeniem mniej lub więcej trwałych produktów pośrednich, aż do powstania w końcowym etapie tlenków badanych lantanowców. Uzyskane przez tych autorów termogramy wskazują, że procesowi rozkładu szczawianów towarzyszy dużo efektów egzotermicznych w przypadku badania rozkładu termicznego w powietrzu, gdyż ułatwiający się CO utlenia się do CO<sub>2</sub>.

Wcześniejsze badania poszczególnych lantanowców w oparciu o krzywe termograwimetryczne przeprowadził Duval [3], który szczegółowo wymienia temperatury przemian badanych substancji. Według Duvala, np. dehydratacja szczawianu cerawego następuje w temp. 229°C, ale próbka nie utrzymuje stałej masy w okolicy tej temperatury i dalej ulega rozkładowi, uzyskując stałą masę w zakresie temp. 450—881°C jako CeO<sub>2</sub>. Natomiast szczawian neodymu traci stopniowo wodę do temp. 290°C i utrzymuje stałą masę do temp. 350°C w postaci bezwodnego szczawianu neodymu, i w tej postaci, według sugestii autora, neodym mógłby być ważony w oznaczeniach ilościowych w zakresie temp. 290—350°C; dalsze ogrzewanie prowadzi do rozkładu szczawianu neo-

dymu w zakresie temp. 350—813°C, aż do wytworzenia  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  o stałej masie powyżej 813°C.

Według Lories i Caro [7, 8] krzywe rozkładu termicznego szczawianów lantanu i neodymu wykazują duże analogie. Ogrzewany  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  po odwodnieniu zaczyna się rozkładać w 300°C i tworzy jako trwały produkt pośredni zasadowy węglan neodymu o wzorze  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$ , nieco mniej trwały niż  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$ . Dziesięciowodny szczawian cerawy, według tych autorów, po utracie wód natychmiast rozkłada się w zakresie temp. 230—250°C, tworząc dwutlenek ceru.

Wendlandt [11, 12] w swoich pracach zwrócił uwagę, że szczawiany lantanowców nie mogą być wprost ważone do oznaczeń, gdyż zawierają różne ilości wody krystalizacyjnej, a ilość wód w hydratách zależy od temperatury wytrącania szczawianów. Bezwodne szczawiany lantanowców są na ogół bardzo nietrwałe. Według badań Wendlandta,  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  poddany ogrzewaniu traci wodę od 50° do 250°; w temp. 250°C na krzywych termicznych obserwuje się załamanie i zmniejszenie szybkości utraty masy do 445°C, w której to temp. tworzy się bezwodny szczawian neodymu; ten z kolei wykazuje bardzo raptowny ubytek masy, aż do powstania  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w temp. 735°C. Natomiast  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  zaczyna tracić masę w zakresie temp. 300—360°C, z wytworzeniem dwutlenku cerowego.

Glasner i Steinberg [5] w oparciu o swoje wyniki badań termicznego rozpadu szczawianów, wymieniają temp. 320°C — jako temperaturę, w której ogrzewany w powietrzu Ce(III) przechodzi w  $\text{CeO}_2$ . Autorzy ci wyraźnie podkreślają, że żaden inny szczawian (poza Pu(III) i Am(III)) nie zachowuje się analogicznie z wytworzeniem dwutlenków.

Wyniki poszczególnych autorów, dotyczące temperatur termicznego rozpadu szczawianów lantanowców, powstawania produktów przejściowych i zakresu temperatur ich istnienia — różnią się znacznie między sobą, co można tłumaczyć różną czystością stosowanych preparatów pierwiastków ziem rzadkich oraz różnymi warunkami prowadzenia termicznego procesu rozkładu, w głównej mierze w zależności od atmosfery i szybkości ogrzewania, a także od uwodnienia próbki pierwotnej, grubości warstwy ogrzewanej substancji, jej postaci krystalicznej, sposobu ubicia próbki w tyglu, itp. W każdym razie porównanie wyników termolizy szczawianów prowadzi do zasadniczego wniosku, że rozkład termiczny szczawianu cerowego zachodzi inaczej niż rozkład pozostałych lantanowców. Główna różnica polega na tym, że szczawian cerawy ogrzewany w powietrzu przechodzi w stosunkowo niskiej temperaturze w  $\text{CeO}_2$ , gdy natomiast szczawiany lantanu i innych lantanowców prze-

chodzą w odpowiednie tlenki  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  w temperaturze o kilkaset stopni wyższej.

Takie odmienne zachowanie się szczawianu cerawego podczas termicznego rozkładu nasunęło mi na myśl podjęcie badań derywatograficznych w celu wykorzystania tej własności do oznaczania ceru obok innych lantanowców, z tym, że do prób eksperymentalnych postanowiłam użyć szczawianu ceru i neodymu, traktując ten ostatni za model lantanowca.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### PREPARATYKA SZCZAWIANÓW CERU(III) I NEODYMU ORAZ ICH MIESZANIN

Jako preparaty wyjściowe stosowano węglan cerawy o czystości 99,98% oraz tlenek neodymu o czystości 99,8%, oba produkcji Katedry Chemii Nieorganicznej UMCS.

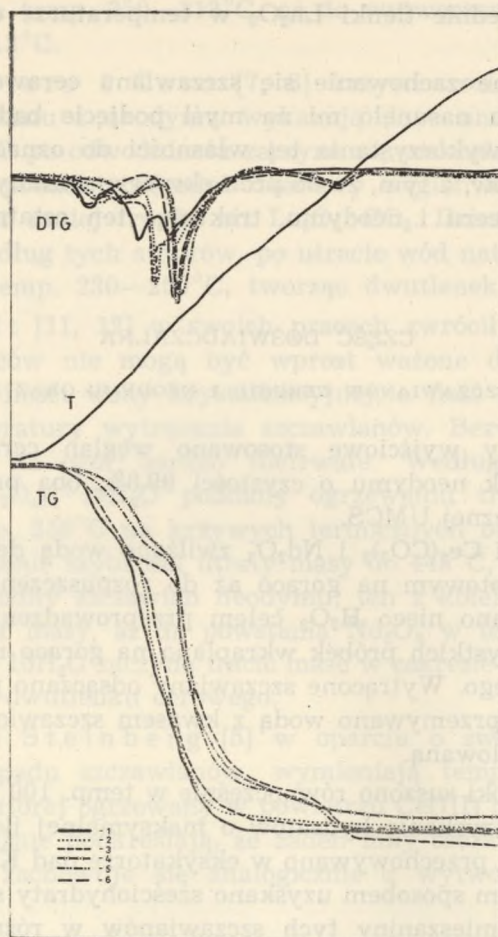
Różne odważki  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  i  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  zwilżano wodą destylowaną, zadaną kwasem azotowym na gorąco aż do rozpuszczenia. Do kwaśnych roztworów dolewano nieco  $\text{H}_2\text{O}_2$  celem przeprowadzenia  $\text{CeO}_2$  w  $\text{Ce}^{3+}$ . Następnie do wszystkich próbek wkraplano na gorąco nasycony roztwór kwasu szczawowego. Wytrącone szczawiany odsączano po 48 godz. przez tygły Schota G4, przemywano wodą z kwasem szczawowym i następnie czystą wodą destylowaną.

Wszystkie próbki suszono równocześnie w temp.  $100 \pm 2^\circ\text{C}$  (zaniedbując tym samym uzyskanie hydratów o maksymalnej ilości drobin wody krystalizacyjnej) i przechowywano w eksykatorze nad KOH. Analitycznie stwierdzono, że tym sposobem uzyskano sześćohydraty szczawianów ceru i neodymu oraz mieszaniny tych szczawianów w różnych stosunkach. Z każdej porcji szczawianów pobierano po 800 mg próbki do badań derywatograficznych.

### APARATURA I TOK POSTĘPOWANIA

Pomiary derywatograficzne wykonano przy użyciu derywatografu typu OD 102, system F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey.

Próbki  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i ich mieszaniny ogrzewano w tygielku ceramicznym od temp. 20 do  $1050^\circ\text{C}$ . Pomiary wykonywano głównie przy czułości TG — 500 mg, DTG — 1/10 oraz DTA — 1/20 w piecu ogrzewanym z szybkością  $12^\circ\text{C}$  na minutę. Jako substancję porównawczą do określania różnicy temperatur stosowano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pomiary wykonywano w atmosferze powietrza. Kilka z uzyskanych derywatogramów przedstawia ryc. 1.



Ryc. 1. Derywatogramy mieszanin szczawianów Ce i Nd; 1 — 100%  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ ;  
 2 — 65% Ce i 35% Nd; 3 — 45% Ce i 55% Nd; 4 — 24% Ce i 76% Nd;  
 5 — 6% Ce i 94% Nd; 6 — 100%  $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$

W oparciu o uzyskane krzywe derywatograficzne TG, DTA i DTG stwierdzono, że szczawian neodymu ogrzewany w badanych warunkach traci wodę krystalizacyjną powoli, jeszcze w temp.  $380^\circ C$  nie uzyskuje się całkowicie bezwodnego szczawianu; z kolei następuje dalszy rozkład w zakresie temp.  $380\text{--}600^\circ C$  z utworzeniem dość trwałego zasadowego węglanu neodymu  $Nd_2O_3 \cdot CO_2$ , który w temp.  $750^\circ C$  przechodzi w  $Nd_2O_3$  o stałej masie. Natomiast szczawian cerawy w badanych warunkach ulega prawie całkowitemu odwodnieniu w temp.  $295^\circ C$  i następnie rozkładowi do  $CeO_2$  ze stałą masą w temp.  $565^\circ C$ .

Dane te wykorzystano do teoretycznego wyliczenia utraty masy próbek w poszczególnych mieszaninach szczawianów neodymowo-cerawych z założeniem analogicznego zachowania się szczawianu ceru i neodymu i w ich mieszaninach. Uogólnione wyniki zostały zebrane w tab. 1.

Tabela 1

| Skład badanych<br>szczawianów              | Zakres<br>temperatur<br>°C | Utrata masy     |                  |
|--|----------------------------|-----------------|------------------|
|  |                            | znaleziona<br>% | teoretyczna<br>% |
| sześćciohydrat szczawianu<br>neodymu 100%  | 80—380                     | 15,4            | 16,3             |
|  | 380—610                    | 28,1            | 26,1             |
|  | 610—750                    | 6,0             | 6,6              |
| 94% Nd + 6% Ce                             | 20—620                     | 43,0            | 42,7             |
|  | 620—760                    | 6,1             | 6,2              |
| 76% Nd + 24% Ce                            | 20—750                     | 44,8            | 43,5             |
|  | 750—900                    | 2,2             | 5,0              |
| 55% Nd + 45% Ce                            | 20—550                     | 44,6            | 44,6             |
|  | 550—760                    | 1,3             | —                |
|  | 760—900                    | 1,4             | 3,6              |
| 35% Nd + 65% Ce                            | 20—560                     | 46,5            | 45,5             |
|  | 570—900                    | 1,3             | 2,3              |
| sześćciohydrat szczawianu<br>cerawego 100% | 20—295                     | 14,5            | 16,5             |
|  | 295—395                    | 11,9            | 12,8             |
|  | 395—565                    | 20,0            | 17,8             |

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Z porównania teoretycznych wyliczeń (ze znanych stężeń Nd i Ce) z wyliczeniami uzyskanymi w oparciu o krzywe derywatograficzne wynika, że odmienne zachowanie się szczawianu cerawego podczas ogrzewania w badanych przez mnie warunkach nie może być wykorzystane, niestety, w każdym przypadku ilościowego oznaczania tych pierwiastków obok siebie bez ich rozdzielenia.

Sugerowany przez Duvala zakres temperatur, w którym uzyskiwał on bezwodny szczawian neodymu, jest zbyt mało wyraźny, nawet w przypadku czystego szczawianu neodymu (bez dodatku ceru). Do ewentualnego ilościowego oznaczania w badanych warunkach derywatograficznych mogłyby być wykorzystane masy próbek badanych w temp. ok. 600°C, w której powstaje tlenek cerowy obok zasadowego węglanu

neodymu oraz w temp. ok.  $900^{\circ}\text{C}$ , w której i cer, i neodym występują w postaci tlenków o stałych masach. Możliwość wykorzystania tych danych do ilościowego oznaczania ceru i neodymu stosuje się jednak do badania próbek szczawianowych tylko wówczas, gdy zawartość procentowa szczawianu cerawego nie przekroczy 24%. W przypadku większej zawartości ceru możliwość taka odpada, co jeszcze wyraźniej daje się zauważyć na ryc. 1, zawierającej naniesioną na siebie krzywe derywatograficzne, których derywatogramy próbek oznaczone 2 i 3 (zawierające 35% i 55% szczawianu neodymu w badanej próbce) nie wykazują na krzywej TG horyzontalnej linii charakterystycznej dla tworzenia się zasadowego węglanu neodymu, a na krzywej DTG charakterystycznego wcięcia, związanego z utratą masy z powodu ulatniania się  $\text{CO}_2$  pozostałego w próbce. Można przypuszczać, że duże ilości  $\text{CeO}_2$  w badanych próbkach sprzyjają równocześnie powstawaniu  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  już w niższych temperaturach.

W wyniku więc derywatograficznych prób ilościowego oznaczania ceru obok innych lantanowców — cel pierwotny nie został zrealizowany w badanych warunkach, ale interpretacja uzyskanych derywatogramów prowadzi do dwóch ciekawych wniosków:

1. Przy małych zawartościach ceru w mieszaninie szczawianów lantanowców rozkład szczawianu ceru zachodzi w temperaturze wyższej.
2. Przy dużych ilościach szczawianu ceru w mieszaninie szczawianów lantanowców proces ich rozkładu przejawia się w odmiernej formie, a mianowicie — przemiana zachodzi wprost w tlenki bez tworzenia zasadowych węglanów jako produktów przejściowych.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Backer H. J., Klassen K. H.: *Z. analyt. Chem.*, **81**, 104 (1930).
2. Beckett N., Winfield K.: *Austr. J. Sci. Res.*, **4**, 644 (1951).
3. Duval C.: *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. Amsterdam — Houston — New York — London 1953, ss. 391—416.
4. Eye N., Sellman: *Journ. inorg. nucl. G. B.*, **1**, 143 (1955).
5. Glasner A., Steinberg M.: *Bull. Research Council Israel*, **8a**, 174 (1959) [cyt.] *Chem. Abstr.*, **55**, 2329 (1961).
6. Günther P., Rehaag H.: *Ber.*, **71**, 1771 (1938).
7. Lories J., Caro: *Journ. des Recherches du CNRS*, 1957 (nr septembre) [cyt.] Pascal [8].
8. Pascal P.: *Nouveau Traité de Chimie Minéral*, vol. VII, wyd. II, Paris 1959, s. 1003.
9. Савицкая Я. С., Творогов, Калабухова, Брыкина: *Ж. Н. Х.*, **7**, 2029 (1962).
10. Somiya, Hirano: *Journ. Soc. Chem. Ind. Japan*, **34**, 459 (1931).
11. Wendlandt W. W.: *Analyt. Chem.*, **30**, 58 (1958).
12. Wendlandt W. W.: *Analyt. Chem.*, **31**, 408 (1959).

## R E Z Y U M E

Для нахождения возможности применения разного поведения оксалата церия (чем оксалаты других лантанидов во время их термического разложения) для количественного обозначения церия в оксалатах без их разделения проводили исследования термического разложения оксалатов церия и неодима на дериватографе OD 102 системы F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey.

Результат скорее негативный потому, что количественное обозначение могло бы быть возможным только при не очень больших концентрациях Ce (III) в смесях оксалатов. Интерпретация дериватограмм дала другие интересные выводы.

## S U M M A R Y

Thermal decomposition of mixed cerium and neodymium oxalates was studied on the derivatograph OD 102, system F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey. The aim of investigations was to find the possibilities of application of different behaviour of cerium oxalate (from that of other lanthanon oxalates during their thermal decomposition) to the quantitative determination of Ce in oxalates without its separation from other lanthanons.

The result is rather negative because the quantitative determination may be possible only in not too great concentrations of Ce(III) in mixtures of oxalates. However, the interpretation of derivatograms leads to other interesting conclusions.





ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA  
LUBLIN—POLONIA

VOL. XXIII

SECTIO AA

1969

12. W. Brzyska, W. Hubicki: Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylanów lantanowców lekkich. VI. Korkany.  
On the Solubility of some Lanthanon Salts of Alkanodicarboxylic Acids. VI. Suberates.
13. W. Brzyska, W. Hubicki: Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylanów lantanowców lekkich. VII. Azelainiany.  
On the Solubility of some Lanthanon Salts of Alkanodicarboxylic Acids. VII. Azelates.
14. W. Brzyska, W. Hubicki: Studia nad rozpuszczalnością alkanodwukarboksylanów lantanowców lekkich. VIII. Sebacyniany.  
On the Solubility of some Lanthanon Salts of Alkanodicarboxylic Acids. VIII. Sebates.
15. S. Biliński, L. Bielak: O kondensacji 4-R-tiosemikarbazonów aldehydów pirydynowych z  $\alpha$ -chlorowcoketonami. I. Kondensacja 4-R-tiosemikarbazonu aldehydu nikotynowego z chloroacetone i  $\omega$ -chloroacetofenem.  
Condensation of 4-R-thiosemicarbazones of Pyridine Aldehydes with  $\alpha$ -halogenketone. I. Condensation of Nicotinaldehyde 4-R-thiosemicarbazones with Chloroacetone and  $\omega$ -chloroacetophenone.
16. S. Biliński, J. Matysik: Analiza oscylopolarograficzna produktów kondensacji 4-R-tiosemikarbazonu aldehydu nikotynowego z chlorowcoketonami.  
Oszillopolarographische Untersuchungen der Kondensationsprodukte von 4-R-Nicotinaldehydthiosemikarbazon mit Halogenketone.
17. J. Skierczyńska: Pomiary potencjału elektrycznego i oporu błon komórek *Hookeria lucens* za pomocą mikroelektrod.  
Measurements of the Electric Potential and of the Cell Resistance of *Hookeria lucens* with Microelectrodes.
18. J. M. Zinkiewicz: Wyznaczanie pierwszego potencjału jonizacji atomów wapnia metodą jonizacji powierzchniowej przy zastosowaniu spektrometru mas.  
Determination of the First Ionization Potential of Calcium by the Surface Ionization Method, Using a Mass Spectrometer.
19. J. M. Zinkiewicz: Badanie stosunków izotopowych w wapniu różnego pochodzenia.  
Isotopic Ratios in Samples of Calcium of Different Origin.
20. J. Skierczyńska: Równanie Goldmana i jego stosowalność w elektrofizjologii komórek roślinnych.  
Goldman's Equation and Its Application in the Electrophysiology of Plant Cells.
21. E. Soczewiński, R. Mańko, J. Kuczyński: Partition Chromatography of Metals in Oxo Systems. I. Investigations of the Parallelism of Equilibrium Partition and Chromatography Parameters.  
Chromatografia podziałowa metali w układach oksoniowych. I. Badanie równoległości równowagi podziału i parametrów chromatograficznych.

ANNALES  
UNIVERSITÄTIS MARIAE CU  
LUBLIN — POL  
VOL. XXIII                      SECTIO AA

Biblioteka Uniwersytetu  
MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ  
w Lublinie

4051 24-25

CZASOPISMA

1969/70

22. E. Soczewiński, R. Mańko: Partition Solvent Systems. II. Alcohols as Extractants of Metals.  
Chromatografia podziałowa metali w układach oksoniowych. II. Alkohole jako ekstrahenty kompleksów rodankowych metali.
23. S. Biliński: Kondensacja 4-R-tiosemikarbazydu kwasu izonikotynowego z  $\alpha$ -chlorowcoketonami. I. Reakcja z chloroacetonem.  
Kondensation von 4-R-Thiosemikarbazid der Isonikotinsäure und  $\alpha$ -Halogenketonen. I. Reaktion mit Chlorazeton.
24. S. Biliński: Kondensacja 4-R-tiosemikarbazydu kwasu izonikotynowego z  $\alpha$ -chlorowcoketonami. II. Reakcja z  $\omega$ -chloroacetofenonem.  
Kondensation von 4-R-Thiosemikarbazid der Isonikotinsäure und  $\alpha$ -Halogenketonen. II. Reaktion mit  $\omega$ -Chlorazetophenon.
25. J. Sielanko, M. Sowa: Phase Detector of Sound Waves as an Analyser of Gas Concentration in Thermodiffusion Process.  
Detektor fazy fali dźwiękowej jako analizator składu gazu w procesie termodyfuzji.
26. M. Janczewski, W. Podkościelny: Z badań nad syntezą i własnościami kwasów arylosulfonowych. IX. Kwas 3-acenaftenosulfonowy i niektóre jego pochodne.  
Recherches sur la synthèse et les propriétés chimiques des acides arylsulfoniques. IX. Acide 3-acénaphthènesulfonique et quelques-uns de ses dérivés.
27. K. Baim i M. Przeszlakowska: Wyodrębnianie i oznaczanie substancji pektynowych w materiale roślinnym.  
Isolation and Determination of Pectic Substances in Plant Material.
28. F. Jaśkowski, J. Skierczyńska, E. Śpiewła: Pomiaru oporu elektrycznego błon komórek *Nitella mucronata*.  
Measurements of the Electric Resistance of the Cell Membrane of *Nitella mucronata*.
29. W. Bulanda, J. Skierczyńska, W. Zarębski: Opór i pojemność błon komórek *Nitella mucronata* i *Nitelopsis obtusa* z pomiarów mostkiem RC.  
Measurements of Resistance and Capacity of the Cell Membrane of *Nitella mucronata* and *Nitelopsis obtusa* by the RC Bridge.
30. W. Bulanda, J. Skierczyńska, R. Żołnierczuk: Analiza zależności R i C błon komórek *Characeae* od częstości prądu.  
Analysis of the Effect of the Current Frequency of R and C on the Cell Membrane of *Characeae*.

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ

BIURO WYDAWNICTW

LUBLIN

Plac Litewski 5

POLOGNE

Adresse: