ANNALES

UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA LUBLIN — POLONIA

VOL. XXIX/XXX, 23

SECTIO AA

1974/1975

Instytut Chemii UMCS Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Michalina DĄBKOWSKA

Derywatograficzne badania termicznego rozkładu mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich. I. Mrówczany La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Dy

Дериватографические исследования термического разложения формиатов редкоземельных элементов. І. Формиаты La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd и Dy

Derivatographic Investigations of the Thermal Decomposition of the Rare Earth Elements Formates. I. The Formates of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy

Mrówczany pierwiastków ziem rzadkich, stosunkowo łatwe do otrzymania w postaci krystalicznej i jednocześnie różniące się w zależności od lantanowca rozpuszczalnością w wodzie, zostały zastosowane jeszcze w końcu XIX wieku w metodach krystalizacji frakcjonowanej do rozdzielania pierwiastków grupy itrowej od cerytowej [2], prazeodymu od neodymu [14], ziem terbowych od itrowych i innych.

H o f m a n n i S c h u m p e l t [3], jako jedni z pierwszych, prowadzili badania termicznego rozkładu mrówczanów kilku lantanowców, interesując się przede wszystkim powstającymi produktami lotnymi podczas rozkładu mrówczanów, wśród których stwierdzili możliwość istnienia formaldehydu, metanu, acetonu, alkoholu metylowego, wodoru i tlenku węgla.

Tematyka termicznej dysocjacji mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich była podejmowana przez wielu autorów także i w ostatnich czasach, jednakże wyniki badań poszczególnych autorów są w niektórych przypadkach kontrowersyjne i wymagają jeszcze uzupełnień.

A m b r o ż i j i O s i p o w a [1], opierając się na uzyskanych termogramach z zastosowaniem pirometru Kurnakowa, doszli do wniosku, że mrówczany lantanu i ceru, ogrzewane powyżej 225° C, wydzielają wodę i tworzą pośrednie produkty rozpadu o hipotetycznym składzie $Ln_2O_3 \cdot 6CO$, natomiast mrówczany prazeodymu, neodymu i samaru przekształcają się wprost w odpowiednie tlenki z wydzieleniem tlenku węgla i wody. Autorzy ci przedstawili w pracy próbę interpretacji zaobserwowanych efektów endo- i egzotermicznych na termogramach, przypisując efekt egzotermiczny ok. $355-360^{\circ}$ C wewnętrznym przemianom układu, efekt endotermiczny ok. $480-520^{\circ}$ C — procesowi rozkładu La₂O₃ · 6CO do tlenku La₂O₃ (z wydzieleniem tlenku węgla), który ulega z kolei egzotermicznej przemianie polimorficznej w temp. ok. 600° C.

Do odmiennych wniosków doszli Pljuszczew, Szklower i Truszina [8], badając skład i termiczne zachowanie się mrówczanu lantanu. Autorzy ci stwierdzili, że w temperaturze pokojowej na 1 mol La(HCOO)₃ przypada 0,2 mole H₂O, co wykazali także Sahoo, Panda i Patnaik [11] oraz Mayer, Steinberg, Feigenblatt i Glasner [6]. Zawartość wody w mrówczanie lantanu, według Pljus z c z e w a i współprac. [8], podczas ogrzewania związku zmniejsza się do 0,15 mola w temp. 60°C i do 0,1 mola w temp. 200°C, a całkowite odwodnienie mrówczanu lantanu osiąga się przy izotermicznym ogrzewaniu związku w temp. 230°C. Zauważywszy analogię efektu egzotermicznego na krzywych ogrzewania szczawianu, węglanu i mrówczanu lantanu, autorzy ci wnioskowali, że w dalszym etapie rozkładu termicznego mrówczanu lantanu, jako pierwszy produkt przejściowy tworzy się węglan lantanu, który następnie przekształca się przez tlenoweglan do tlenku lantanu w temperaturze ponad 800°C. Pljuszczew, Szklower i Truszina [8] zwrócili również uwagę na zaznaczone na krzywej DTA dwa egzotermiczne efekty, które przypisali katalitycznym wpływom platyny (materiał tygla) na reakcje dysproporcjonowania i utleniania gazowych produktów rozkładu, zwłaszcza $2 \text{ CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ i $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$.

W następnej pracy Pljuszczew, Szklower, Szkolnikowa, Kuzniecowa i Nadieżdina [10] uzyskali mrówczany La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy i Ho suszone w temp. 20—230°C o składzie Ln(HCOO)₃ · nH₂O (gdzie n=0-0.5) oraz mrówczan ceru Ce(HCOO)₃ · ·0.2H₂O suszony poniżej 200°C. Autorzy ci oznaczyli trwałości termiczne tych związków poprzez analizę krzywych TG i DTA oraz przedstawili schemat dysocjacji tych mrówczanów do odpowiednich tlenków z pojawieniem się w zakresie temp. 390—480°C pośrednich związków rozkładu o składzie Ln₂O₃ · CO₂, z wyjątkiem mrówczanu ceru rozkładającego się wprost do CeO₂ bez utworzenia związku pośredniego. Autorzy ci ponadto potwierdzili wniosek swoich poprzedników, że uzyskane na krzywych DTA efekty egzo- lub endotermiczne podczas reakcji rozkładu badanych mrówczanów zależą od materiału tygla (platyna lub kwarc), w którym jest ogrzewana badana substancja.

Z badań rentgenograficznych przeprowadzonych przez Pljuszczewa, Szklowera i Szkolnikową [9] wynika, że mrówczany lekkich lantanowców (suszone na powietrzu) zostały zaliczone ze względu na ich skład i strukturę krystalograficzną do jednej grupy odznaczającej się składem $Ln(HCOO)_3 \cdot nH_2O$, gdzie Ln i *n* stanowią odpowiednio:

Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho,

n: 0,2 0,2 0,5 0,2 0,2 0 0 0,1 0,5 0,4.

Natomiast Łoginowa, Dwornikowa, Łogin i Bolszakow [5] wykazali nieco inne ilości wód przy poszczególnych mrówczanach lantanowców, uzyskanych po wysuszeniu ich w końcowym etapie w próżni nad wodorotlenkiem sodu w temp. pokojowej, a mianowicie:

Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho,

n: 0,2 0,4 0,4 0,4 0,3 0 0,1 0,3 0,3 0,3.

Saralidze, Szklower, Petrowi Pljuszczew [12] po przebadaniu widm absorpcyjnych w podczerwieni poszczególnych mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich doszli do wniosku, że nie uzyskali dostatecznego potwierdzenia obecności wody w mrówczanach lantanowców w szeregu od lantanu do holmu, przedstawianych wzorem $Ln(HCOO)_3 \cdot (0,2-0,5)H_2O$.

Z kolei Kavedia i Mathur [4], przeprowadziwszy derywatograficzne badania rozpadu tychże soli, stwierdzili, że mrówczany lantanowców serii La-Dy krystalizują w stanie bezwodnym. Autorzy ci przedstawili w swojej publikacji szczegółowe wyniki termicznej dysocjacji mrówczanu lantanu (ogrzewanego z szybkością 10°C/min.), natomiast termiczne zachowanie się bezwodnych mrówczanów innych lantanowców omówili tylko ogólnie, stwierdzając dużą analogię z dysocjacją mrówczanu lantanu, przekształcającego się w dwutlenowęglan La₂O₂CO₃ i następnie w La₂O₃. Według tych badaczy jedynie przekształcenia dwutlenowęglanów prazeddymu i terbu różnią się od pozostałych, ponieważ tworzą się najpierw Pr₆O₁₁ i Tb₄O₇, które po dalszym ogrzaniu przechodzą w odpowiednie półtoratlenki. Kavedia i Mathur nie wymienili zakresów temperatur dotyczących poszczególnych przemian termicznych mrówczanów innych lantanowców lekkich. Wydaje się jednak, że przytoczenie tych danych może być przydatne przy prowadzeniu badań z powszechnie występującymi mieszaninami pierwiastków ziem rzadkich.

K a v e d i a i M a t h u r [4] zwrócili uwagę, że efekty egzotermiczne obserwowane na krzywych DTA w zakresie temp. ok. 400—500°C zależą od gęstości upakowania próbki mrówczanów i rozmiarów użytego do badań tygla. Na derywatogramach 50—100 mg próbek uzyskiwali oni na krzywej DTA pojedynczy ostry pik egzotermiczny. Podobne efekty uzyskiwali z próbką 200 mg, ale umieszczoną w tyglu o większych wymiarach. Natomiast, gdy próbkę 200 mg badali w małym tyglu, uzyskiwali na krzywej derywatograficznej DTA ostry pik endotermiczny. Według tych badaczy efekty egzotermiczne są wynikiem reakcji dysproporcjonowania i utleniania CO, powstającego jako jeden z głównych składników lotnych. Obie reakcje są egzotermiczne, a ich efekty cieplne mogą maskować nawet efekt endotermiczny rozkładu samego mrówczanu.

Celem tej pracy jest uzupełnienie danych i wyjaśnienie kilku punktów kontrowersyjnych w związku z termiczną dysocjacją mrówczanów lantanowców lekkich i dysprozu w oparciu o własne wyniki doświadczalne, uzyskane przy pomocy derywatografu OD 102, systemu F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Preparatyka mrówczanów lantanowców

Mrówczany lantanowców lekkich (La—Sm) otrzymano przez roztwarzanie ich soli węglanowych (wszystkie o czystości 99,8%, produkcji Zakładu Chemii Nieorganicznej i Ogólnej UMCS) w 30% HCOOH cz.d.a. podczas trzygodzinnego ogrzewania na łaźni wodnej, następnie przemycie alkoholem etylowym odsączonych osadów mrówczanów i wysuszenie ich na powietrzu w temp. 25—30°C.

Mrówczany gadolinu i dysprozu uzyskano z tlenków tych lantanowców (produkcji Zakładu Chemii Nieorganicznej i Ogólnej UMCS) o czystości 99,7—99,8% przez roztwarzanie ich w 60% HCOOH i następnie przez dwukrotną krystalizację mrówczanów Gd i Dy z ich wodnych roztworów z HCOOH zagęszczanych na łaźni wodnej i następnie wysuszenie otrzymanych kryształów na powietrzu w temp. 25—30°C.

Analitycznie stwierdzono, że uzyskano w ten sposób bezwodne mrówczany: La(HCOO)₃, Ce(HCOO)₃, Pr(HCOO)₃, Nd(HCOO)₃, Sm(HCOO)₃, Gd(HCOO)₃ oraz Dy(HCOO)₃.

Aparatura i tok postępowania

Pomiary derywatograficzne wykonano na derywatografie OD 102, systemu F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey, produkcji MOM Budapeszt.

Próbki poszczególnych mrówczanów lantanowców o masach 80, 120, 600 i 1200 mg, w tyglach platynowych, przykrywano szklanką kwarcową przed wprowadzeniem ich do pieca i ogrzewano je przeważnie z szybkością przyrostu temperatury 3° i 10°C/min w atmosferze powietrza, przy włączonej pompie wodnej w celu odprowadzania lotnych produktów rozpadu mrówczanów. Jako substancję wzorcową do analizy różnicowej stosowano α —Al₂O₃. Uzyskano derywatogramy wykazujące duże analogie



Ryc. 1. Derywatogram mrówczanu prazeodymu m = 120 mg, szybkość ogrzewania = $= 3^{\circ}$ C/min, czułości: TG = 100 mg, DTG = 1/5, DTA = 1/5



Ryc. 2. Derywatogram mrówczanu prazeodymu

m = 600 mg, szybkość ogrzewania = $= 10^{\circ}$ C/min,

czułości: TG = 500 mg, DTG = 1/5, DTA = 1/15



niezależnie od rodzaju badanego mrówczanu lantanowca, z wyjątkiem Ce(HCOO)₃.

Do ilustracji wybrano dla przykładu tylko trzy derywatogramy, dotyczące termicznego rozkładu $Pr(HCOO)_3$ (ryc. 1—3), na których daje się zauważyć analogię poszczególnych krzywych TG i DTG, lecz i równocześnie znaczne różnice pomiędzy odpowiednimi krzywymi analizy różnicowej DTA w zależności od warunków prowadzenia pomiaru.

W oparciu o uzyskane derywatogramy termicznego rozkładu poszczególnych mrówczanów lantanowców oznaczono zakresy temperatur istnienia trwalszych produktów pośrednich i temperatury ich rozkładu w badanych warunkach. Đane te zostały zebrane w tab. 1—7.

Ponadto wykonano serię pomiarów derywatograficznych z różnymi ilościami mrówczanu lantanu szybko i powoli ogrzewanego w tyglach platynowych lub w tyglu ceramicznym. Porównanie uzyskanych w takich warunkach derywatogramów potwierdziło całkowitą analogię krzywych TG i DTG i różnice krzywych DTA w zakresie ok. 300—500°C, odpowiadającym rozkładowi badanego mrówczanu do dwutlenowęglanu lantanu. Dane z tych pomiarów zostały zebrane w tab. 8, w której rubryka "efekty termiczne" zawiera temperatury maksymalnych zmian egzo- lub endotermicznych podczas przekształcania się badanego mrówczanu lantanu w dwutlenowęglan, zarejestrowanych na krzywych DTA odpowiednimi pikami. Różne głębokości i ostrości zaobserwowanych pików zazna-

Derywatograficzne badania termicznego rozkładu mrówczanów...

Zakres temp. °C	Masa %	Skład substancji	Teoret. %
Prób	oka 80 mg o	ogrzewana z szybkością 3°C/r	nin
20-270	100	La(HCOO) ₃	100
270 - 460	67,50		PRAT- LOLY
460 - 620	66,87	$La_2O_2CO_3$	67,50
620-760	59,38	and the second se	Las Line
760-900	59,06	La ₂ O ₃	59,46
Próbka	a 600 mg o	grzewana z szybkością 10°C/	min
20 - 270	100	La(HCOO) ₃	100
270 - 370	98,33	P. Mary	Constants.
370 - 500	66,67		005-005
500 - 720	65,84	$La_2O_2CO_3$	67,50
720-890	58,50		
890-980	58,34	La_2O_3	59,46
Próbka	a 1200 mg	ogrzewana z szybkością 10°C	C/min
20-300	100	La(HCOO) ₃	100
300-340	99,2	and the second sec	
340-560	67,50	CONTRACTOR A CONTRACTOR	al series of
560 740	67 50	La ₂ O ₂ CO ₂	67,50
300 - 140	01,00		
740 - 920	59,17		

Tab. 1. Termiczna dysocjacja mrówczanu lantanu

czono w tej tabeli w ten sposób, że odpowiednie temperatury przedstawione pismem półgrubym dotyczą maksimów głębokich i ostrych pików na krzywych DTA, pismem pochyłym zaznaczono temperatury przemian zarejestrowanych na krzywych DTA niższymi pikami, a pismo proste zastosowano do zarejestrowanych przemian na DTA małymi pikami. Do porównania efektów cieplnych wykonano dodatkowo kilka derywatogramów dla kwasu mrówkowego (90% HCOOH cz.d.a.) ogrzewanego z różnymi szybkościami.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wielu autorów [6, 8, 9, 10, 11], co zaznaczono we wstępie pracy, stwierdziło, że badane przez nich mrówczany lantanowców lekkich zawierały w cząsteczce ok. 0,2—0,5 drobiny wody. Z uzyskanych derywatogramów,

Michalina Dąbkowska

Zakres temp. Masa °C %		Skład substancji	Teoret. %		
Próbka 120 mg ogrzewana z szybk. 3°C/min					
20-180 180-250 250-330 330-490 powyżej 4	100 99,17 62,50 62,06 490 61,00	Ce(HCOO) ₃ CeO ₂ CeO ₂	100 62,55		
	Próbka 270 mg	ogrzewana z szybk. 4,5°C/n	nin		
20-220 220-340 340-520 520-700	100 63,00 62,26 58,56	Ce(HCOO) ₃ CeO ₂ CeO ₂	100 62,55		
	Próbka 1200 m	g ogrzewana z szybk. 10°C/r	nin		
20-245 245-350 350-460	100 93,34 70,00	Ce(HCOO) _{\$}	100		
460-585 585-980	63,36 62,50	CeO ₂	62,55		

Tab. 2. Termiczna dysocjacja mrówczanu ceru

wykonanych w różnych warunkach badania, należy wnioskować, że mrówczany lantanowców lekkich w temp. powyżej 25° C są jednak bezwodne, na krzywych TG i DTG nie obserwuje się odchyleń od poziomu w odpowiednich zakresach temperatur, szczegółowo podanych w tab. 1—7 w zależności od badanej soli i warunków pomiaru. Pewne wątpliwości pod tym względem mogłyby wzbudzić jedynie derywatogramy uzyskane dla niewielkich 80—120 mg próbek badanych mrówczanów, zwłaszcza dysprozu, gadolinu i samaru, na których obserwuje się lekko ukośny przebieg krzywej TG, ale pomiary derywatograficzne z większymi masami tychże soli zdecydowanie potwierdzają, że badane mrówczany są bezwodne. Zgodne jest to z wynikami badań widm absorpcyjnych poszczególnych mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich, opublikowanych przez S a r a l i d z e, S z k l o w e r a, P e t r o w a i P l j u s z c z e w a [12], a także i z badaniami derywatograficznymi (próbki 200 mg ogrzewane z szybkością 10° C/min), które przeprowadzili K a v e d i a i M a t h u r [4].

Należy tu jeszcze uzupełnić, że także Pljuszczew, Szklower i Szkolnikowa [9] podali wzmiankę, że uzyskane przez nich debeyo-

Derywatograficzne badania termicznego rozkładu mrówczanów...

Zakres temp. Masa °C %		Skład substancji	Teoret. %
Pr	óbka 120 r	ng ogrzewana z szybk. 3°C/n	nin
20-165 165-300 300-415	100 99,17 66 67	Pr(HCOO) ₃	100
$ \begin{array}{r} 300 - 413 \\ 415 - 440 \\ 440 - 530 \\ 520 - 600 \\ \end{array} $	66,25 65,00	Pr ₂ O ₂ CO ₃	67,73
600-740	60,84	Pr ₆ O ₁₁	61,69
Pro	óbka 600 n	ng ogrzewana z szybk. 10°C/r	nin
20 - 302 302 - 495	100	Pr(HCOO) ₃	100
495 - 545 545 - 700	67,67 60,83	Pr ₂ O ₂ CO ₃	67,73
700-960	60,50	Pr ₆ O ₁₁	61,69
Próbk	a 1200 mg	ogrzewana z szybkością 10°	C/min
20-300	100	Pr(HCOO) ₃	100
510-585	66,67	Pr ₂ O ₂ CO ₃	67,73
720-980	60,84	Pr_6O_{11}	61,69

Tab. 3. Termiczna dysocjacja mrówczanu prazeodymu

gramy wymienionych mrówczanów La—Ho są jednakowe, łącznie z debeyogramami mrówczanów europu i gadolinu, które nie zawierają wody w swym składzie, wobec czego wszystkie je można traktować jako bezwodne.

Uzyskane przeze mnie derywatograficzne krzywe TG, DTG i DTA podczas termicznego rozkładu mrówczanów lantanowców nie potwierdzają możliwości tworzenia się produktów o hipotetycznym składzie $La_2O_3 \cdot 6CO$ i $Ce_2O_3 \cdot 6CO$ sygnalizowanych przez Ambrożego i Osipową [1].

Termiczne zachowanie się mrówczanu ceru różni się znacznie od innych mrówczanów lantanowców, co zresztą było już podkreślane wcześniej przez Pljuszczewa i współprac. [5], Kavedię i Mathura [4], tym, że ogrzewany mrówczan ceru przekształca się wprost w tlenek cerowy, bez tworzenia produktów pośrednich.

Michalina Dąbkowska

Zakres temp. Masa °C %		Skład substancji	Teoret. %
Próbl	ka 80 mg o	ogrzewana z szybkością 3°C/m	in
20-230	100	Nd(HCOO) ₃	100
230 - 295	99,4	TING	188-181
295 - 400	68,75	1040	107-UT
400 - 595	67,50	Nd ₂ O ₂ CO ₃	68,12
505 - 650	61,67	and and	000-000
650 - 840	60,62	Nd ₂ O ₃	60,23
Próbk	a 600 mg	ogrzewana z szybkością 10°C/	/min
20-310	100	Nd(HCOO) ₃	100
310-400	92,50	Succession and	005-02
400-500	67,50	NI O CO	00.10
500-675	67,17	Nd ₂ O ₂ CO ₃	68,12
055 000	60,00		0.00 - 0.00
675-800		3710	00.00

Tab. 4. Termiczna dysocjacja mrówczanu neodymu

Tab. 5. Termiczna dysocjacja mrówczanu samaru

Zakres temp. °C	Masa %	Skład substancji	Teoret. %	
Prób	ka 80 mg o	grzewana z szybkością 3°C/min	n	
20-180	100	Sm(HCOO) ₃	100	
180-280	99,4		wings berry	
280-400	68,75			
400 - 545	67,75	$Sm_2O_2CO_3$	68,80	
545-630	61,86	A STATE AND A STATE AND	and Hillerine	
630-800	61,00	Sm ₂ O ₃	61,09	
Próbł	a 600 mg	ogrzewana z szybkością 10°C/r	nin	
20-300	100	Sm(HCOO) ₃	100	
300-480	68,34	A DESCRIPTION OF A DESC	ALL REAL PROPERTY IN	
480-620	67,67	Sm ₂ O ₂ CO ₃	68,80	
620 - 730	60,84	man deverage offers we Of	1 wants	
730—980	60,84	Sm ₂ O ₃	61,09	

Wnioski A m b r o ż e g o i O s i p o w e j [1], dotyczące rozpadu termicznego mrówczanów prazeodymu, neodymu i samaru, również nie pokrywają się z moimi, bowiem z pomiarów derywatograficznych wyraźnie wynika, że związki te przekształcają się najpierw w tlenowęglany termicznie trwałe, a dopiero potem w odpowiednie tlenki (ryc. 1—3, tab. 3—5).

Derywatograficzne badania termicznego rozkładu mrówczanów...

Zakres temp. Masa °C %		Skład substancji	Teoret.
Pró	bka 90 mg (ogrzewana z szybkością 3°C/n	nin
20-100	100	Gd(HCOO) ₃	100
100 - 260	97,56	Charles and a	
260-380	72,23	the rain of the state of the second	ICAN DI VOLI DI PE
380-535	68,69	$(Gd_2O_2CO_3)$	69,53
535 - 605	63,89	A PICK PARTY OF	In I Willie a
605-780	61,67	Gd ₂ O ₃	THE PURCH
780-850	61,45	Gd_2O_3	62,00
Prób	ka 600 mg	ogrzewana z szybkością 10°C 	/min
20-220	100	Gd(HCOO) ₃	100
220-280	99,2		er maint
280 - 460	69,67	The light of the states	and the second second
460-570	69,17	$Gd_2O_2CO_3$	69,53
570-710	61,67	contain an orthogene	S STATES
710-980	61,33	Gd_2O_3	62,00

Tab. 6. Termiczna dysocjacja mrówczanu gadolinu

Tab. 7. Termiczna dysocjacja mrówczanu dysprozu

Zakres temp. Masa °C %		Skład substancji	Teoret. %
Pro	óbka 80 mg	ogrzewana z szybkością 3°C/min	1
20-150	100	Dy(HCOO) ₂	100
150 - 260	99,0	A Content of the other of the	
260 - 390	71,25	$(Dy_2O_2CO_3)$	70,07
390 - 565	63,75	A DECEMBER AND THE MALES	
565-600	62,81		
600-820	62,50	Dy ₂ O ₃	62,68
Prób	oka 600 mg	ogrzewana z szybkością 10°C/m	in
20-300	100	Dy(HCOO):	100
300-420	72,50	and the second se	
420 - 460	71,67	and the second of the second second	
460-560	70,34	Dy ₂ O ₂ CO ₃	70,07
560 - 600	69,67	Dy ₂ O ₂ CO ₃	
600-680	63,00	PT-slean and day	
680-980	62,50	Dy ₂ O ₃	62,68

Petru, Kutek i Satava [7] przeprowadzili analizę widm absorpcyjnych w podczerwieni zasadowego węglanu lantanu w celu potwierdzenia istnienia jonu węglanowego w badanym związku Ln₂O₂CO₃.

Masa	Tygiel		Szyhkość	Efekty termiczne			
L.p.	próbki	materiał	rozmiar	ogrzewania	eg	20-	endo-
	g	un anadala	ml °C/min		°C		°C
1	80	Pt	0,3	3	415		12 3
• 2	120	Pt	0,5	3	415		001 100
3	230	Pt	0,5	3	400,	425	like .
4	300	Pt	0,5	3	380,	425	400
5	200	Pt	1,5	2	400		585.
6	200	ceram.	1,0	2	370,	380	606
7	200	ceram.	1,0	3	380	420	OKI2
8	200	Pt	1,5	10	415	460	440
9	380	Pt	2,6	10	405	450	-
10	600	Pt	2,6	10	390,	480	440
11	1200	Pt	2,6	10	390	540	415
12	1200	Pt	2,6	10	405	515	455
13	80	ceram.	1,0	20	415	460	(450)
14	200	ceram.	1,0	20	C1.880		440
15	200	Pt	1,5	20	420,	480	440

Tab. 8. Efekty termiczne rozkładu $La(HCOO)_3 \rightarrow La_2O_2CO_3$

O ewentualnej możliwości powstawania węglanu lantanowca, jako produktu pośredniego termicznej dysocjacji niektórych mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich, wspomnieli H o f m a n n i S c h u m p e l t [3]. Uzyskane przeze mnie dane z badań derywatograficznych rozkładu mrówczanów lantanowców, dokonanych z rozmaitymi ilościami próbek ogrzewanych z różnymi szybkościami, nie potwierdziły tworzenia się w badanych warunkach $Ln_2(CO_3)_3$; mrówczan lantanowca przekształcał się we wszystkich przypadkach w dwutlenowęglan lantanowca, co stwierdzili także K a v e d i a i M a t h u r [4], P l j u s z c z e w i współprac. [10] oraz L o g i n o w a i współprac. [5]. Rzekomą niezgodność wyników pod tym względem można wytłumaczyć faktem, że badania rozkładu mrówczanów przez H o f m a n n a i S c h u m p e l t a były prowadzone w wilgotnym strumieniu CO_2 , co oczywiście mogło sprzyjać powstawaniu odpowiedniego węglanu.

Seria wykonanych pomiarów derywatograficznych mrówczanu lantanu pobranego do badań w różnych ilościach, ogrzewanego z rozmaitymi szybkościami w tyglach platynowych i ceramicznych, wyraźnie wykazuje, że mimo analogicznych krzywych TG i DTG, świadczących o jednakowym przebiegu reakcji rozpadu mrówczanu badanego w różnych warunkach, zarejestrowane krzywe DTA wykazują efekty termiczne znacznie różniące się między sobą przede wszystkim w zakresie temperatur przekształcania się mrówczanu w dwutlenowęglan lantanu. Na przykład: w warunkach opisanych w tab. 8, poz. 1, 2 i 5 obserwuje się na odpowiednich krzywych DTA pojedyncze piki egzotermicznej reakcji, w warunkach zaś objętych poz. 11 i 12 zarejestrowany jest ostry pik endotermiczny pomiędzy małymi pikami egzotermicznymi, natomiast poz. 3 i 9 dotyczą warunków rozkładu mrówczanów, podczas którego zarejestrowane dwa piki mogą pozornie świadczyć tylko o efektach egzotermicznych.

O różnych efektach termicznych rejestrowanych w omawianym zakresie temperatur na krzywych DTA mrówczanu lantanu wzmiankowali także K a v e d i a i M a t h u r [4], o czym wspomniano we wstępie, jednakże autorzy ci polemizując z P l j u s z c z e w e m, S z k l o w e r e m i innymi [10, 8] stwierdzili, że na efekty egzotermiczne (wynikające z reakcji dysproporcjonowania i utleniania tlenku węgla) wpływają gęstość upakowania próbki i rozmiary tygla, natomiast wpływ katalitycznego działania platyny na te reakcje jest mniej istotny.

Z przeprowadzonych przeze mnie serii pomiarów mrówczanu lantanu, ujętych w tab. 8, wynika, że ilość i jakość zarejestrowanych efektów termicznych na krzywych DTA zależy bodaj w największym stopniu od szybkości ogrzewania badanych soli mrówczanowych. Na przykład: Kavedia uzyskał na krzywej DTA pojedynczy, ostry, głęboki pik egzotermiczny, gdy badał 50 mg mrówczanu lantanu w tyglu 1,5 ml platynowym ogrzewanym z szybkością 10° C/min; analogiczny efekt uzyskuje się, gdy ogrzewa się próbkę tej samej wielkości w tyglu 0,3 ml platynowym, ale z szybkością ogrzewania 3° C/min (tab. 8, poz. 1), albo gdy większą próbkę 200 mg bada się w takim samym tyglu 1,5 ml, jaki stosowali Kavedia i Mathur, ale z szybkością ogrzewania 2° C/min (tab. 8, poz. 5).

Fakty te nie negują oczywiście wpływu stopnia ubicia próbek w tyglu na efekty termiczne, co można potwierdzić przez porównanie z kolei krzywych DTA uzyskanych dla próbki 200 mg w 1,5 ml tyglu platynowym ogrzewanej z szybkością 10° C/min. Uzyskany przeze mnie derywatogram (tab. 8, poz. 8) wykazuje w badanym zakresie temperatur: głęboki ostry pik egzotermiczny z maksimum w temp. 415° C, następnie pik endotermiczny z maksimum w 440°C i wreszcie niższy, ale wyraźnie zaznaczony pik egzotermiczny z maksimum w temp. 460° C. Natomiast ilustrowany w pracy K a v e d i a [4] derywatogram mrówczanu lantanu w tychże warunkach badania wykazuje na krzywej DTA głęboki pojedynczy pik endotermiczny z maksimum w 430°C. Różne efekty termiczne w tych przypadkach wynikają przede wszystkim wskutek różnych sposobów ubicia próbek w tyglu i rozmaitego stopnia rozdrobnienia badanych kryształów mrówczanu lantanu.

Wpływ materiału tygla na przebieg krzywych DTA, o czym wspominali Pljuszczew i współprac. [8], może być potwierdzony wynikami badań, opisanych w tab. 8 w poz. 14 i 15 albo 5 i 6, w których jednakowe masy mrówczanu lantanu ogrzewano z jednakowymi szybkościami w tyglach platynowych i ceramicznych. Ale z kolei, gdy badany mrówczan w tyglu ceramicznym jest ogrzewany z bardzo dużą szybkością 20°C/min., na krzywej DTA uzyskuje się także bez udziału platyny piki świadczące o efektach egzotermicznych, wynikłych z utlenienia CO i spalania się innych substancji organicznych, mających zdecydowaną przewagę nad endotermiczną reakcją rozkładu samego mrówczanu lantanu (tab. 8, poz. 13). Zwiększenie zarejestrowanych efektów egzotermicznych w zakresie temperatur rozkładu mrówczanu lantanu umieszczonego w tyglu platynowym może być spowodowane nie tylko katalitycznym działaniem platyny na omawianą reakcję; dużą rolę mogą w danym przypadku odgrywać również przewodnictwo cieplne platyny oraz związana z nim zdolność promieniowania i absorbowania ciepła.

Można więc uogólnić, że omawiane wyżej czynniki, takie jak: masa badanego mrówczanu lantanu (albo innej substancji), stopień jego rozdrobnienia, sposób ubicia w tyglu, wielkość tygla, szybkość podwyższania temperatury pieca, wreszcie materiał tygla — wszystkie wpływają w pewnym stopniu na szybkość dyfuzji gazowych produktów z rozkładającej się ogrzewanej próbki, przy tym lotne substancje mogą ulegać następnym reakcjom (utlenieniu, spalaniu i in.), a to automatycznie wpływa na zarejestrowany przebieg krzywych DTA.

Należy również zwrócić uwagę, że w przypadku badanych mrówczanów podczas dysocjacji termicznej mogą powstawać rozmaite produkty lotne (o których wspominali między innymi H o f m a n n i S c h u m p e l t [3], ulegające w atmosferze dalszym reakcjom termicznym w otoczeniu termopary, co zostaje równocześnie zarejestrowane na krzywych T i DTA. W związku z tym utrudniona jest wszelka dokładniejsza interpretacja efektów termicznych rozkładu mrówczanów bezpośrednio z zarejestrowanych krzywych DTA.

WNIOSKI

W oparciu o badania derywatograficzne termicznej dysocjacji mrówczanów lantanowców można wysunąć następujące wnioski:

1. Mrówczany lantanowców (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Dy) po starannym wysuszeniu w temp. 25—30°C nie zawierają w swoim składzie wody krystalizacyjnej.

2. Podczas termicznego rozkładu mrówczanów badanych lantanowców powstają najpierw jako produkty pośrednie dwutlenowęglany tych pierwiastków, które przy dalszym ogrzewaniu przekształcają się w odpowiednie tlenki, według schematu:

$Ln(HCOO)_3 \rightarrow 1/2 Ln_2O_2CO_3 \rightarrow 1/2 Ln_2O_3$

i tylko w przypadku termicznej dysocjacji mrówczanu prazeodymu tworzy się w końcowym etapie (ogrzewanie próbek do temp. 1000°C) mieszanina tlenków o składzie Pr_6O_{11} .

2a. Wyjątek stanowi ogrzewany mrówczan ceru, który ok. 180° C topi się i równocześnie ulega dysocjacji do CeO₂, bez tworzenia produktu przejściowego.

3. Zakresy temperatur istnienia trwalszych produktów termicznego rozpadu poszczególnych mrówczanów lantanowców, w zależności od szybkości ogrzewania i ilości badanych próbek, są zestawione w tab. 1—7.

4. W zakresie temperatur przekształcania się mrówczanu lantanowca w odpowiedni dwutlenowęglan, na krzywych analizy różnicowej DTA mogą być zarejestrowane różne efekty termiczne w zależności od warunków prowadzenia pomiaru, przy tym wyjątkowo dużą rolę odgrywa szybkość podwyższania temperatury pieca. Efekty egzotermiczne związane są z utlenianiem i spalaniem się różnych lotnych substancji organicznych powstałych podczas rozkładu badanych mrówczanów.

PIŚMIENNICTWO

- 1. Амброжий М. Н., Осипова Ю. А.: Ж. неорг. хим. 3, 2716—2720 (1958). (1958).
- 2. Brauner B.: Ber. 16, 1860-1865 (1883).
- 3. Hofmann K. A., Schumpelt K.: Ber. 49, 303-317 (1916).
- 4. Kavedia C. V., Mathur H. B.: Indian Journ. Chem. 8, 638-644 (1970).
- 5. Логинова В. Э., Дворникова Л. М., Логинов В. Я., Большаков А. Ф.: Хим. и хим. технол. 15, 1441—1447 (1972).
- Mayer J., Steiberg M., Feigenblatt F., Glasner A.: J. Phys. Chem. 66, 1737-1738 (1962).
- Petru F., Kutek F., Satava J.: Collection Czechoslov. Chem. Communs. 31, 4459-4462 (1966).
- 8. Плющев В. Э., Шкловер Л. П., Трушина Т. А.: Ж. неорг. хим. 9, 2710—2714 (1964).
- Плющев В. Э., Шкловер Л. П., Школьникова Л. М.: Ж. структ. хим. 5, 794—796 (1964).
- Плющев В. Э., Шкловер Л. П., Школьникова Л. М., Кузнецова Г. П., Надеждина Г. Н.: Докл. Академии наук СССР 160, 366—369 (1965).
- Sahoo B., Panda S., Patnaik D.: J. Ind. Chem. Soc. 37, 594 (1960); Chem. Abstr. 55, 19572e (1961).
- Саралидзе О. Д., Шкловер Л. Р., Петров К. Н., Плющев В. Е.: Ж. структ. хим. 8, 57—62 (1967).
- 13. Urbain G.: Ann. Chim. Phys. 19, 184-274 (1900).

РЕЗЮМЕ

Исследования термического распада формиатов лантанидов были проведены при помощи дериватограда ОД 102 (системы F. Paulik — J. Paulik — L.Erdey). Полученные результаты обсуждено сравнивая с соответствующими данными других авторов.

Установлено, что формиаты лантана, церия, празеодима, неодима, самария, гадолиния и диспрозия после старательной просушки в температуре 25—30°С не содержат в своём составе кристалической воды.

Таблицы 1—7 представляют пределы температур термической устойчивости отдельных формиатов, двуокиськарбонатов, представляющие собою промежуточный продукт распада и окисей соответствующих редкоземельных элементов (остаточный продукт диссоциации).

При помощи экспериментов показано, что в пределах температур преобразования формиата лантанида в соответствующий двуокиськарбонат, на кривых ДТА могут быть зарегистрированы разные термические эффекты в зависимости от условий измерений, при чём большую роль играет здесь изменение скорости повышения температуры печи. Экзотермические эффекты связаны с окислением и сжиганием разных нестойких веществ, возникших во время распада исследованных формиатов.

SUMMARY

The studies on the thermal decomposition of the lanthanons formates were carried out by means of derivatograph OD 102, system of F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey. The obtained results have been discussed in juxtaposition with the respective data of other authors.

It was found that the formates of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium samarium, and dysprosium, after careful drying in temperature 25° — 30° C, do not contain crystallization water in its composition.

In Tables 1—7, there are given the ranges of temperatures of the thermal stability of the particular formates, dioxycarbonates constituting the intermediate products of decomposition, and the oxides of the appropriate rare earth elements (final products of dissociation).

It was experimentally proved that in the range of temperatures of the lanthanon formate transformation into a proper dioxycarbonate, there can be registered various thermal effects on the DTA curves. These effects depend on the conditions applied during measurements; an exceptionally great part is played here by the change in the speed of increasing furnace temperature. The exothermal effects are connected with the oxidation and combustion of various volatile organic substances which appeared during the decomposition of the formates tested.

- A PARTY LINE & CHAPTER AS A PARTY IN THE TO THE THE

the second second second second by the second se

