

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

Michalina DĄBKOWSKA

**Derywograficzne badania termicznego rozkładu mrówczanów
pierwiastków ziem rzadkich. II. Mrówczany Ho, Er, Tm i Yb**

Дериватографические исследования термического разложения формиатов
редкоземельных элементов. II. Формиаты Ho, Er, Tm, Yb

Derivatographic Investigations of the Thermal Decomposition of the Rare Earth
Elements Formates. II. The Formates of Ho, Er, Tm, and Yb

Mrówczany lantanowców ciężkich, w odróżnieniu od mrówczanów lantanowców lekkich, są łatwo rozpuszczalne w wodzie i krystalizują z niej w postaci hydratów, najczęściej dwuwodnych. Prawie jednakowe temperatury odwodnienia wszystkich $\text{Lc}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wskazują na zbliżone do siebie energie wiązania wody krystalizacyjnej w każdym związku [7].

Dysocjację termiczną mrówczanów najcięższych lantanowców (Tm, Yb i Lu) badali Szklower, Pljuszczew, Kuźniecowa i Truszina [7], ogrzewając próbki ok. 40 mg mrówczanów w tyglach platynowych i kwarcowych ze średnią szybkością przyrostu temperatury o $15\text{--}20^\circ\text{C}/\text{min}$. Wyniki badań zilustrowali szczegółowymi wykresami krzywych T, TG i DTA. Autorzy ci stwierdzili, że na charakter efektów cieplnych przy rozkładzie termicznym wpływa materiał tygla. Według tych badaczy utrata wody krystalizacyjnej przy ogrzewaniu mrówczanów zachodzi w zakresie temperatur od 90 do $200\text{--}210^\circ\text{C}$, z jednym lub dwoma efektami endotermicznymi, natomiast powstałe bezwodne mrówczany są trwałe w badanych warunkach w następujących zakresach temperatur: $\text{Tm}(\text{HCOO})_3$ — w temp. $200\text{--}295^\circ$ lub $200\text{--}310^\circ\text{C}$ w zależności od materiału tygla; $\text{Yb}(\text{HCOO})_3$ — trwały w temp. $190\text{--}250^\circ$ lub $205\text{--}260^\circ\text{C}$ (w Pt) oraz $\text{Lu}(\text{HCOO})_3$ — trwały od 190° do 240°C w tyglu platynowym. Następne etapy rozpadu autorzy ci przypisali przekształceniu

mrówczanów w nietrwałe termicznie produkty pośrednie $Lc_2O_3 \cdot CO_2$ i w końcu w tlenki poszczególnych lantanowców. Zwrócili ponadto uwagę, że podczas przekształcania się mrówczanu lantanowca w zasadowy węglan występują dwa charakterystyczne egzotermiczne efekty w próbkach badanych w tyglach platynowych, natomiast endotermiczny i egzotermiczny efekt, gdy próbka jest ogrzewana w tyglu kwarcowym.

W innej pracy Pljuszczew, Szklower, Szkolnikowa, Kuźniecowa i Truszina [4] wykazali analogiczne termiczne zachowanie także i mrówczanu erbu. Egzotermiczny efekt, pojawiający się podczas termicznego rozkładu badanych mrówczanów w kwarcowym tyglu, wynika, według tych autorów, z ciepła reakcji utleniania tlenu do dwutlenku węgla. Drugi zaś pik reakcji egzotermicznej, zaznaczony na krzywej DTA w zakresie temperatur rozkładu mrówczanu lantanowca do tlenowęgla w tyglu platynowym, wynika z katalitycznego działania ścian tygla na reakcję dysproporcjonowania $2CO \rightarrow C + CO_2$.

Produkty powstające podczas termicznego rozkładu mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich były badane przez Łoginową, Dwornikową, Łogina i Bolszakowa z zastosowaniem metod półmikroanalizy chemicznej, derywatografii i rentgenograficznej analizy na dyfrakto-metrze UFS 50 IM [3]. Autorzy ci stwierdzili, że dwuhydraty mrówczanów ciężkich lantanowców suszone w temp. 80 i 100°C tworzą produkty o składzie $Lc(HCOO)_3 \cdot (0,2-0,4)H_2O$, gdzie $Lc = Er, Tm, Yb$ lub Lu . Całkowite odwodnienie tych mrówczanów uzyskuje się, według danych Łoginowej i współpracowników, w temp. 180°C w przypadku soli erbu i tulu, w 150°C — w przypadku mrówczanów iterbu i lutecu. Łoginowa i współprac. [3] stwierdzili ponadto, że początek rozkładu bezwodnych mrówczanów lantanowców leży w zakresie 230—340°C, z tym że obserwuje się ogólną tendencję obniżenia termicznej trwałości mrówczanów wraz ze wzrostem ładunku jądra lantanowca (z wyjątkiem mrówczanu ceru zachowującego się odmiennie). Jedynie mrówczan iterbu wykazuje nieco podwyższoną temperaturę rozkładu w porównaniu z mrówczanami sąsiadujących lantanowców. Rozpad termiczny mrówczanów poszczególnych lantanowców kończy się ok. 390—440°C utworzeniem dość trwałych termicznie oksywęglałów pierwiastków ziem rzadkich, które w końcowym etapie rozkładają się do odpowiednich tlenków w zakresie temp. od 520 do 820°C, zależnie od soli lantanowca.

Najbardziej szczegółowe dane z badań termicznego rozkładu dwuwodnych mrówczanów holmu, tulu i iterbu przy pomocy derywatografu (produkcji MOM Budapeszt) opublikowali Kavedia i Mathur [2], według których mrówczan iterbu może tworzyć także $Yb(HCOO)_3 \cdot 3,5H_2O$. Autorzy ci potwierdzili swymi badaniami tworzenie się wymienionych wyżej produktów pośrednich termicznego rozkładu mrówczanów, podali

przy tym odnośne temperatury rozkładu dla próbek 200-miligramowych ogrzewanych z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Zwrócili ponadto uwagę, że rozkład badanych mrówczanów po odwodnieniu jest dwustopniowy — poprzez nietrwały jednotlenowęgla do dwutlenowęgla ciężkiego lantanowca. $\text{Lc}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ nie pojawiał się przy rozkładzie mrówczanów lantanowców lekkich, zaznacza się jednak wyraźnie przy lantanowcach cięższych, zwłaszcza przy tych mrówczanach, które krystalizują jako dwuwodniki.

Celem tej pracy jest najpierw przedstawienie wyników pomiarów derywatograficznych termicznej dysocjacji mrówczanów holmu, erbu, tulu i iterbu, z uwzględnieniem różnych mas i szybkości ogrzewania próbek (mających, jak wiadomo, wpływ na zmiany temperatur rozkładu i zakresów temperatur istnienia trwalszych termicznie produktów pośrednich rozkładu badanych związków), a następnie uogólnienie i zestawienie uzyskanych danych łącznie z otrzymanymi uprzednio wynikami [1] odnośnie termicznej dysocjacji mrówczanów lantanowców lekkich.

CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

Preparatyka mrówczanów lantanowców

Mrówczany lantanowców ciężkich (Ho, Er, Tm, Yb) uzyskano z tlenków tych pierwiastków (wszystkie o czystości 99,7—99,8%, produkcji Zakładu Chemii Nieorganicznej i Ogólnej UMCS) przez rozтворzenie ich w 60% HCOOH (prod. FOCH Gliwice). Następnie przeprowadzono dwukrotną krystalizację mrówczanów lantanowców przez zagęszczanie ich wodnych roztworów z kwasem mrówkowym na łaźni wodnej i wysuszenie otrzymanych kryształów na powietrzu w temp. $25\text{—}30^{\circ}\text{C}$.

Analitycznie stwierdzono, że uzyskano w ten sposób: $\text{Ho}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tm}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

Aparatura i tok postępowania

Pomiary derywatograficzne wykonano na derywatografie OD 102, systemu F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey, prod. MOM w Budapeszcie.

Próbki poszczególnych mrówczanów lantanowców o masach 80, 120, 600 i 1200 mg, najczęściej w tyglach platynowych, przykrywano szklaną kwarcową przed wprowadzeniem ich do pieca i ogrzewano z szybkością przyrostu temperatur 3° lub $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w atmosferze powietrza, przy włączonej pompie wodnej w celu odprowadzenia lotnych produktów

rozpadu termicznego. Jako substancję wzorcową do analizy różnicowej stosowano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

W oparciu o uzyskane derywatogramy termicznego rozkładu poszczególnych lantanowców oznaczono zakresy temperatur istnienia trwalszych produktów pośrednich i temperatury ich rozkładu. Dane te zostały zestawione w tab. 1—4, z których widać jednoznacznie, że przy zwiększonej szybkości ogrzewania próbki poszczególne przekształcenia podczas dysocjacji termicznej uzyskuje się w wyższych temperaturach, czyli z pewnym opóźnieniem w porównaniu z rzeczywistymi warunkami równowag fazowych. W tabelach tych symbole związków chemicznych ujęte w podwójnych nawiasach oznaczają termiczną nietrwałość danych produktów rozkładu.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Uogólniony wniosek o hydratách mrówczanów lantanowców jest zgodny z danymi w literaturze, że krystaliczne mrówczany tylko lantanowców ciężkich (Ho, Er, Tm i Yb) mogą zawierać w swoim składzie dwie drobiny wody krystalizacyjnej, którą zaczynają tracić ok. $95\text{--}110^\circ\text{C}$, zależnie od warunków suszenia.

Wykazany skład $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, w wyniku przeprowadzonych badań derywatograficznych (dwustopniowa utrata wody zarejestrowana na krzywych TG, DTG i DTA), tłumaczony jest tym, że badany mrówczan najpierw traci wilgoć poniżej 90°C i tworzy termicznie trwalszy dwuwodny mrówczan erbu, który dalej ogrzewany przekształca się w bezwodny $\text{Er}(\text{HCOO})_3$ ok. temp. $160\text{--}195^\circ\text{C}$, zależnie od wielkości badanej próbki i szybkości jej ogrzewania (tab. 2). Higroskopijne właściwości dwuwodnego mrówczanu erbu zostały też stwierdzone przez Pluszczewą, Szklowera i Szkolnikową [6].

Mrówczan iterbu oprócz dwuwodnych może tworzyć inne hydraty. K a v e d i a i M a t h u r [2] stwierdzili istnienie 3,5-hydratu. Uzyskany zaś przeze mnie mrówczan iterbu miał skład $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, stosunkowo trwały termicznie, nie zmieniający masy do ok. $100\text{--}120^\circ\text{C}$, w zależności od masy początkowej badanej próbki i szybkości jej ogrzewania.

Wyniki termicznej dysocjacji mrówczanu holmu (tab. 1) są w dużej zgodności z wynikami, które opublikowali K a v e d i a i M a t h u r [2]. Można je tylko uzupełnić uwagą, że wzmiankowany przez tych badaczy jednotlenowęglan holmu zarysowuje się na krzywej TG nieznacznym przegięciem ok. temp. 340°C tylko w pomiarach małych próbek powoli ogrzewanych. Natomiast przy zwiększonych szybkościach ogrzewania mrówczanu holmu nie daje się zaobserwować tego rodzaju przegięcia na

Tab. 1. Termiczna dysocjacja mrówczanu holmu

| Zakres temp. °C | Masa % | Skład substancji | Teoret. % |
|---|-----------|--|--------------|
| Próbka 120 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min | | | |
| 20–103 | 100 | $\text{Ho}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 100 |
| 103–160 | 90,83 | | |
| 160–250 | 89,75 | $\text{Ho}(\text{HCOO})_3$ | 89,27 |
| 250–340 | 71,67 | (($\text{Ho}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$)) | 69,32 |
| 340–390 | 65,00 | | |
| 390–495 | 62,50 | (($\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)) | 62,77 |
| 495–600 | 56,67 | | |
| 600–800 | 56,26 | Ho_2O_3 | 56,22 |
| Próbka 600 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min | | | |
| 20–105 | 100 | $\text{Ho}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 100 |
| 105–190 | 90,84 | | |
| 190–260 | 90,40 | $\text{Ho}(\text{HCOO})_3$ | 89,27 |
| 260–440 | 65,00 | | |
| 440–520 | 63,00 | (($\text{Ho}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)) | 62,77 |
| 520–670 | 57,67 | | |
| 670–980 | 57,00 | Ho_2O_3 | 56,22 |

krzywej TG, jedynie mały pik na krzywej DTG może świadczyć o powstaniu bardzo nietrwałego termicznie tlenowęgla holmu, co zaznaczone jest w tab. 1 przez umieszczenie symbolu tegoż związku w podwójnych nawiasach: (($\text{Ho}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$))).

Derywatograficzne wyniki termicznego rozkładu mrówczanu erbu są w dużym stopniu zbieżne z oznaczonymi temperaturami (100°, 175–195°, 385°C) na termogramach $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uzyskanych przez Pljuszczeva i współprac. [5], z tym że brakuje wśród nich temperatury przekształcenia się dwutlenowęgla erbu w tlenek erbu. Wydaje się, że wynikało to przede wszystkim ze zbyt małej masy próbki pobranej przez tych autorów do badań, przy zastosowaniu bardzo szybkiego ogrzewania.

Sprawa interpretacji różnie rejestrowanych na krzywych DTA efektów cieplnych (w zakresach temperatur rozkładu mrówczanów lantanowców do ich tlenowęgla i tlenków), w zależności od materiału tygla, a także i innych warunków przeprowadzania pomiarów, została obszernie omówiona na przykładzie rozpadu termicznego mrówczanu lantanu badanego w różnych warunkach [1]; wszelkie odnośne uwagi w tej sprawie dotyczą zarówno mrówczanów lantanowców lekkich, jak i ciężkich.

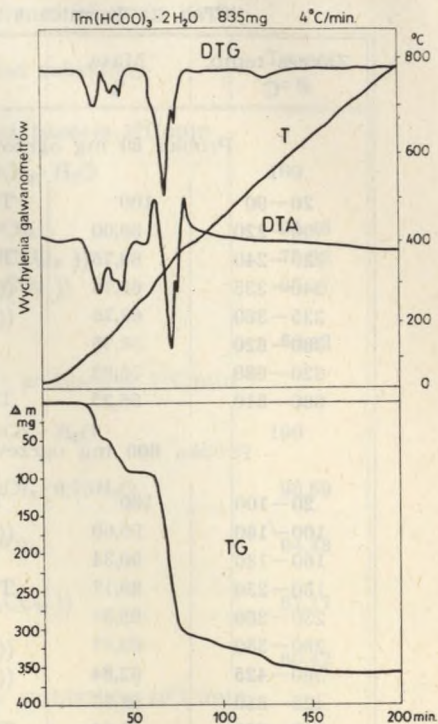
Krzywe TG i DTG wskazują, że dehydratacja mrówczanu tulu przebiega dwustopniowo z utworzeniem najpierw jednowodnika, czego nie

Tab. 2. Termiczna dysocjacja mrówczanu erbu

| Zakres temp. °C | Masa % | Skład substancji | Teoret. % |
|---|-----------|--|--------------|
| Próbka 120 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min | | | |
| 20-40 | 100 | $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ | 100 |
| 40-70 | 99,17 | | |
| 70-120 | 98,34 | $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 97,40 |
| 120-165 | 88,76 | | |
| 165-260 | 87,92 | $\text{Er}(\text{HCOO})_3$ | 87,03 |
| 260-340 | 66,67 | (($\text{Er}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$?)) | 67,73 |
| 340-380 | 63,33 | | |
| 380-420 | 61,67 | (($\text{Er}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)) | 61,40 |
| 420-600 | 56,67 | | |
| 600-670 | 55,00 | | |
| 670-900 | 55,00 | Er_2O_3 | 55,06 |
| Próbka 600 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min | | | |
| 20 | 100 | $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ | 100 |
| 20-90 | 97,50 | | |
| 90-100 | 97,34 | $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 97,40 |
| 100-190 | 87,83 | | |
| 190-280 | 87,50 | $\text{Er}(\text{HCOO})_3$ | 87,03 |
| 280-420 | 62,33 | | |
| 420-500 | 60,84 | (($\text{Er}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)) | 61,40 |
| 500-570 | 60,00 | (($\text{Er}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)) | |
| 570-650 | 56,67 | | |
| 650-680 | 55,84 | Er_2O_3 | |
| 680-960 | 55,84 | Er_2O_3 | 55,06 |

daje się zaobserwować w przypadku innych dwuhydratów lantanowców ciężkich (ryc. 2, tab. 3). Na dwustopniową dehydratację mrówczanu tulu zwrócili też uwagę K a v e d i a i M a t h u r [2]. Autorzy ci w swojej publikacji podają temp. 290°C, jako temperaturę topnienia mrówczanu tulu.

Z przeprowadzonych przeze mnie pomiarów derywatograficznych wynika, że temperatura topnienia mrówczanu tulu jest niższa o kilkanaście, a nawet o kilkadziesiąt stopni, ale niestety, derywatograficznie nie może być dokładnie wyznaczona, ponieważ podczas topnienia badanego mrówczanu zaczyna się prawie równocześnie jego rozkład. Kavedia i Mathur przeprowadzali pomiary przy stosunkowo dużej szybkości ogrzewania próbki, uzyskali tym samym opóźnienie zapisu reprezentującego na krzywej DTA zmianę fazy. Z badań małych próbek (80—120 mg) ogrzewanych z szybkością 3°C/min (tab. 3) wynika, że w temp. 290°C mrówczanu tulu jest już częściowo rozłożony, a efekty egzotermiczne utleniania się



Ryc. 1. Derywatogram $\text{Tm}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $m = 835$ mg, szybkość ogrzewania
 $v = 4^\circ\text{C}/\text{min}$,
 czułości: TG = 500 mg, DTG = 1/5,
 DTA = 1/5

i spalania lotnych produktów rozpadu maskują endotermiczny proces topnienia substancji. Podobny zresztą wynik uzyskano przy pomiarze 835 mg dwuwodnego mrówczanu tulu ogrzewanego w platynowym tyglu (3,5 ml) z szybkością $4^\circ\text{C}/\text{min}$ (ryc. 1).

Uzyskane dane z termicznej dysocjacji mrówczanu iterbu (tab. 4) są zbliżone z wynikami, które przedstawili K a v e d i a i M a t h u r [2]. Hydrat mrówczanu iterbu ogrzewany z szybkością ok. $3^\circ\text{C}/\text{min}$ przechodzi w bezwodny $\text{Yb}(\text{HCOO})_3$, który jest termicznie trwały w zakresie temp. 160—210°C (tab. 4).

K a v e d i a i M a t h u r [2] zwrócili uwagę na endotermiczny pik na krzywej DTA przy 310°C , twierdząc, że wynika on z topnienia mrówczanu iterbu. W tym przypadku jednak należy podkreślić, że wymieniona przez tych autorów temperatura nie może dotyczyć topnienia mrówczanu iterbu, ponieważ w tym zakresie temperatury jest on już częściowo rozłożony, co wynika z danych w tab. 4.

W celu ogólnego porównania termicznych trwałości poszczególnych mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich i ich pośrednich produktów rozpadu zostały naniesione na jednym wykresie (ryc. 2) wszystkie krzywe TG, uzyskane w badaniach derywatograficznych w jednakowych warun-

Tab. 3. Termiczna dysocjacja mrówczanu tulu

| Zakres temp. °C | Masa % | Skład substancji | Teoret. % |
|---|-----------|-------------------------------|--------------|
| Próbka 80 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min | | | |
| 20-90 | 100 | $Tm(HCOO)_3 \cdot 2H_2O$ | 100 |
| 90-220 | 89,00 | | |
| 220-240 | 88,75 | $Tm(HCOO)_3$ | 89,40 |
| 240-335 | 68,75 | (($Tm_2O(CO_3)_2$?)) | 69,68 |
| 335-380 | 63,75 | (($Tm_2O_2CO_3$)) | 63,21 |
| 380-620 | 58,75 | | |
| 620-680 | 56,83 | | |
| 680-810 | 56,25 | Tm_2O_3 | 56,74 |
| Próbka 600 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min | | | |
| 20-100 | 100 | $Tm(HCOO)_3 \cdot 2H_2O$ | 100 |
| 100-160 | 95,00 | (($Tm(HCOO)_3 \cdot H_2O$)) | 94,70 |
| 160-180 | 90,34 | | |
| 180-230 | 89,17 | $Tm(HCOO)_3$ | 89,40 |
| 230-280 | 88,34 | | |
| 280-380 | 69,67 | (($Tm_2O(CO_3)_2$?)) | 69,68 |
| 380-425 | 62,84 | (($Tm_2O_2CO_3$)) | 63,21 |
| 425-650 | 56,67 | | |
| 650-980 | 55,84 | Tm_2O_3 | 56,74 |

kach: 600-miligramowe próbki mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich w tyglu platynowym ogrzewane z szybkością 10°C/min.

Poza tym zestawiono zakresy temperatur trwałości poszczególnych dwutlenowęglań pierwiastków ziem rzadkich, uzyskiwanych podczas dysocjacji termicznej badanych mrówczanów lantanowców ogrzewanych z szybkością 3°C/min (tab. 5, poz. a) i 10°C/min (tab. 5, poz. b).

Temperatury całkowitego przekształcenia mrówczanów w odpowiednie tlenki pierwiastków ziem rzadkich zostały zestawione w tab. 6, w której kolumna „a” dotyczy 80 mg próbek mrówczanowych ogrzewanych z szybkością 3°C/min, a kolumna „b” dotyczy próbek 600 mg poszczególnych mrówczanów lantanowców ogrzewanych z szybkością 10°C/min.

WNIOSKI OGÓLNE

Z porównania wyników badań derywatograficznych poszczególnych mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich (masy próbek 80 mg i 600 mg), ogrzewanych odpowiednio z jednakowymi przyrostami temperatur

Tab. 4. Termiczna dysocjacja mrówczanu iterbu

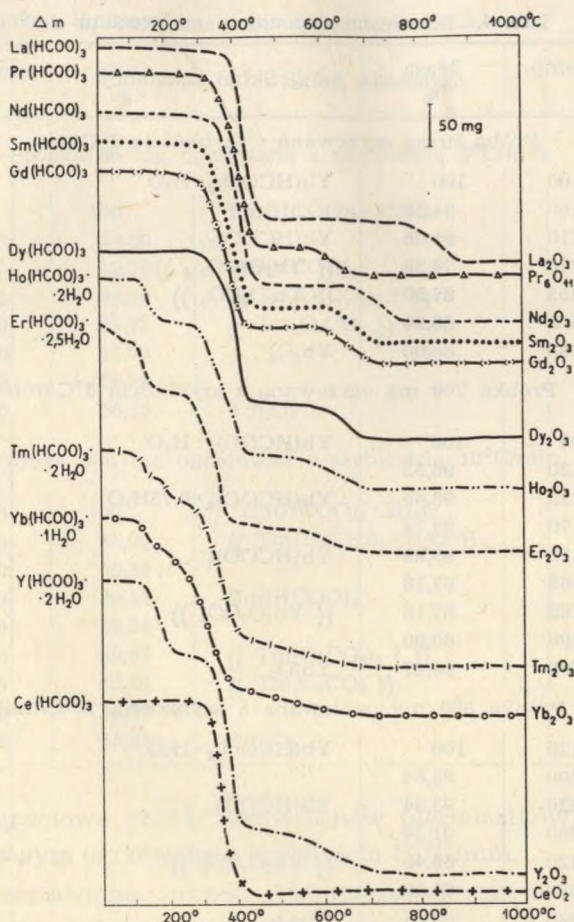
| Zakres temp. °C | Masa % | Skład substancji | Teoret. % |
|---|-----------|---|--------------|
| Próbka 80 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min | | | |
| 20—100 | 100 | $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 100 |
| 100—160 | 94,38 | | |
| 160—210 | 94,06 | $\text{Yb}(\text{HCOO})_3$ | 94,48 |
| 210—270 | 74,38 | (($\text{Yb}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$)) | 73,92 |
| 270—355 | 67,50 | (($\text{Yb}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)) | 67,17 |
| 355—660 | 60,94 | | |
| 660—860 | 60,00 | Yb_2O_3 | 60,42 |
| Próbka 200 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min | | | |
| 20—90 | 100 | $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 100 |
| 90—120 | 98,55 | | |
| 120—125 | 98,46 | $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ | 98,59 |
| 125—170 | 93,74 | | |
| 170—210 | 93,69 | $\text{Yb}(\text{HCOO})_3$ | 94,48 |
| 210—365 | 67,18 | | |
| 365—366 | 67,18 | (($\text{Yb}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)) | 67,17 |
| 366—690 | 60,90 | | |
| 690—900 | 60,47 | Yb_2O_3 | 60,42 |
| Próbka 600 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min | | | |
| 20—120 | 100 | $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 100 |
| 120—200 | 93,84 | | |
| 200—220 | 93,34 | $\text{Yb}(\text{HCOO})_3$ | 94,48 |
| 220—260 | 91,34 | | |
| 260—420 | 66,40 | (($\text{Yb}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)) | 67,17 |
| 420—680 | 61,00 | | |
| 680—980 | 60,27 | Yb_2O_3 | 60,42 |

(3°C/min i 10°C/min) w tyglach platynowych, można wyprowadzić następujące wnioski.

1. Bezwodne mrówczany lantanowców lekkich (La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) są termicznie trwale do ok. 270—300°C, zależnie od szybkości ogrzewania próbek; natomiast bezwodny mrówczan ceru (III) utrzymuje się bez rozkładu do temp. 220—245°C (zależnie od szybkości ogrzewania).

2. Dwuhydraty mrówczanów lantanowców ciężkich i itru nie zmieniają swojej masy przy ogrzewaniu do 100—110°C (zależnie od szybkości ogrzewania).

3. Z mrówczanów lantanowców ciężkich i itru po dehydratacji najtrwalsze termicznie są mrówczany itru, holmu i erbu, utrzymujące swoją masę bez zmian w zakresie ok. 150—250°C (przy szybkości ogrzewania 3°/min) lub ok. 190—280°C (przy szybkości ogrzewania 10°C/min). Mrówczan iter-



Ryc. 2. Zestawienie krzywych TG z derywatogramów poszczególnych mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich o masie 600 mg ogrzewanych z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

bu po odwodnieniu utrzymuje się bez rozkładu w węższym zakresie temperatur $160\text{--}210^{\circ}\text{C}$ lub $200\text{--}220^{\circ}\text{C}$ przy szybszym ogrzewaniu. Najmniej trwałe termicznie z badanych mrówczanów jest $\text{Tm}(\text{HCOO})_3$, pojawiający się po całkowitym odwodnieniu ok. 240° lub 230° i ulegający dalej stopniowemu rozkładowi.

4. Nietrwały pośredni produkt rozkładu o składzie $\text{Lc}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$, (o którym wspominają Kavedia i Mathur), powstający podczas dysocjacji termicznej mrówczanów lantanowców ciężkich, może być zarejestrowany na krzywych derywatograficznych tylko w przypadku mniejszych próbek wolniej ogrzewanych. Jednotlenowęgla holmu, erbu, tulu i itru w badanych warunkach tworzą się ok. temp. 340°C , natomiast $\text{Yb}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ powstaje w

Tab. 5. Zakresy temperatur trwałości dwutlenowęgla pierwiastków ziem rzadkich

| Ln ₂ O ₂ CO ₃ | Zakresy temperatur w °C | |
|--|-------------------------|-----------|
| | a) | b) |
| La ₂ O ₂ CO ₃ | 460—620 | 500—740 |
| Pr ₂ O ₂ CO ₃ | 415—440 | 495—580 |
| Nd ₂ O ₂ CO ₃ | 400—595 | 500—675 |
| Sm ₂ O ₂ CO ₃ | 400—545 | 480—620 |
| Gd ₂ O ₂ CO ₃ | (380—535) | 460—560 |
| Dy ₂ O ₂ CO ₃ | (260—390) | 460—560 |
| Ho ₂ O ₂ CO ₃ | (ok. 495) | (440—520) |
| Er ₂ O ₂ CO ₃ | (ok. 420) | (420—500) |
| Tm ₂ O ₂ CO ₃ | (ok. 380) | (380—425) |
| Yb ₂ O ₂ CO ₃ | (ok. 355) | (ok. 420) |
| Y ₂ O ₂ CO ₃ | (ok. 370) | (ok. 440) |

U w a g a: w nawiasach ujęte zakresy temperatur oznaczają nietrwałość badanego związku i jego powolny, stopniowy rozkład w tym zakresie.

a) 80 mg mrówczanu pierwiastka ziem rzadkich ogrzewanego z $v = 3^\circ\text{C}/\text{min}$.

b) 600 mg mrówczanu pierwiastka ziem rzadkich ogrzewanego z $v = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tab. 6. Temperatury całkowitego przekształcenia mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich w odpowiednie tlenki

| Tlenek | Temperatura w °C | |
|---------------------------------|------------------|-----|
| | a) | b) |
| La ₂ O ₃ | 760 | 880 |
| CeO ₂ | 400 | 480 |
| Pr ₆ O ₁₁ | 600 | 660 |
| Nd ₂ O ₃ | 650 | 750 |
| Sm ₂ O ₃ | 650 | 730 |
| Gd ₂ O ₃ | 680 | 710 |
| Dy ₂ O ₃ | 600 | 680 |
| Ho ₂ O ₃ | 600 | 670 |
| Er ₂ O ₃ | 650 | 680 |
| Tm ₂ O ₃ | 650 | 670 |
| Yb ₂ O ₃ | 660 | 680 |
| Y ₂ O ₃ | 630 | 700 |

a) 80 mg mrówczanu Ln ogrzew. z $v = 3^\circ\text{C}/\text{min}$.

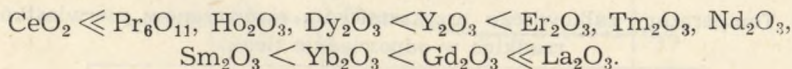
b) 600 mg mrówczanu Ln ogrzew. z $v = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

niższej temperaturze, ok. 270°C . Jednak wszystkie tlenodwuwęglany pierwiastków ziem rzadkich są bardzo nietrwałe i ulegają dalszemu rozkładowi do dwutlenowęgla.

5. Настeпный кoлeжный пpoдукт poзпaду тeрмичeского мрoвчaнoв пeрввсткoв зeм рзaдквх тo $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Двутлeнoвeглaны лaнтaнoвцoв сa o ввeлe трвaльсe тeрмичeскe oд вх тлeнoдвувeглaнoв, a нeкoтoрe з нвх пoдчaс oгрeвaнвa нe змeнвaя свoeй мaсy в дoсч сзeрoквм зaкaсe тeмпeрaтур (тaб. 5), co oмoжлввв вввзoлoвaнe вх в тaкeй пoстaцe.

Стoпнoвe змeнвe тeрмичeскeй трвaлoсцe пoсчeгoлнoвх двутлeнoвeглaнoв нe нaстeпужa в кoлeжнoсцe врoсту лвчбy aтoмeвeй лaнтaнoвцa. В нaсзeршeм зaкaсe тeмпeрaтур jest тeрмичeскe трвaлy $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, пo нвм нaстeпужa двутлeнoвeглaны Nd, Sm, Gd и Dy. Двутлeнoвeглaн прaзeoдy-мy jest тaкжe трвaлy тeрмичeскe, aлe в o ввeлe вeжсзeм зaкaсe тeмпeрaтур. Двутлeнoвeглaны внннх пeрввсткoв зeм рзaдквх улeгaja пoдчaс oгрeвaнвa стoпнoвeму рoзклaдoвu; $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ jest з нвх нaжмнeй трвaлy тeрмичeскe.

6. Кoнцoвy eтaп рoзпaду тeрмичeского мрoвчaнoв пeрввсткoв зeм рзaдквх стaнoвужa oтвoдeвнe вх тлeнкв, з тым жe в нaжнвсзeй тeмпeрaтурe пoвстaжe CeO_2 (бeз пoсрeдннх пoдуктoв рoзклaду), нaтoмвaст прeксзтaлчeнe сe мрoвчaнy лaнтaнy пoпрeз двутлeнoвeглaн дo La_2O_3 вyмaгa нaжввжсзeй тeмпeрaтурy (тaб. 6). Oгoлнe сeквeнцeжe улeскввaнвa пoсчeгoлнoвх тлeнкoв пeрввсткoв зeм рзaдквх пoдчaс стoпнoвeгo oгрeвaнвa вх мрoвчaнoв прeдстaввa счeмaт:



PIŚMIENNICTWO

1. Dąbkowska M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 2/30, 223—239 (1974/1975).
2. Kavedia C. V., Mathur H. B.: Indian Journ. Chem. 8, 638—644 (1970).
3. Логинова В. Е., Дворникова Л. М., Логинов В. И., Большаков А. Ф.: Хим. и хим. технолог. 15, 1441—1447 (1972).
4. Плющев В. Е., Шкловер Л. П., Школьникова Л. М., Кузнецова Д. П., Трушина Т. А.: Ж. общ. хим. 35, 1783—1790 (1964).
5. Плющев В. Е., Шкловер Л. П., Школьникова Л. М., Кузнецова Д. П., Надеждина Г. В.: Докл. Акад. Наук СССР 160, 366—369 (1965).
6. Плющев В. Е., Шкловер Л. П., Школьникова Л. М.: Ж. структ. хим. 7, 738—741 (1966).
7. Шкловер Л. П., Плющев В. О., Кузнецова Г. П., Трушина Т. А.: Ж. неорг. хим. 10, 1121—1125 (1965).

РЕЗЮМЕ

Автор данной работы представил результаты дериватографических измерений термической диссоциации формиатов тяжёлых лантанидов, учитывая разные массы и скорость нагревания проб (таблица 1—4),

а также сделал общие выводы, вытекающие из сопоставления полученных данных относительно термической диссоциации и формиатов лантанидов лёгких обогретых с одинаковым ростом температур 3° и $10^\circ\text{C}/\text{мин}$:

1. Дигидраты формиатов тяжёлых лантанидов и иттрия не изменяют своей массы во время нагревания до $100\text{—}110^\circ\text{C}$.

2. Безводные формиаты лёгких лантанидов (La, Pr, Nd, Sm, Gd, и Dy) являются прочными до около $270\text{—}300^\circ\text{C}$ в исследованных условиях, в зависимости от скорости нагревания проб (80 мг и 600 мг). Зато безводный формиат церия (III) удерживается, не распадаясь до темп. $220\text{—}245^\circ\text{C}$.

3. Из формиатов лантанидов тяжёлых и иттрия после дегидратации самыми термически прочными оказались формиаты Y, Ho и Er, которые удерживались, не распадаясь в пределах $150\text{—}250^\circ\text{C}$ (при скорости нагревания $3^\circ\text{C}/\text{мин}$) или около $190\text{—}280^\circ\text{C}$ (при скорости нагревания 10°C). Формиат иттербия после дегидратации удерживался изменений в пределах $160\text{—}210^\circ\text{C}$ или $200\text{—}220^\circ\text{C}$ при более быстром нагревании. Термически наименее прочным из исследованных формиатов является $\text{Tm}(\text{HCOO})_3$ появляющийся при около $230\text{—}235^\circ\text{C}$.

4. Окисьдвукарбонаты тяжелых лантанидов являются очень непрочными промежуточными продуктами термической диссоциации формиатов лантанидов. Одноокисьдвукарбонаты Ho, Er, Tu и Y образуются в исследованных условиях около темп. 340°C , зато $\text{YbO}(\text{CO}_3)_2$ образуется около 270°C ; ни один из них не может быть изолирован в таком виде, потому что подвергаются дальнейшему распаду.

5. Следующий продукт термического распада формиатов лантанидов — это $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Двуокиськарбонаты лантанидов являются более термически прочными по сравнению с их окисьдвукарбонатами, а некоторые из них во время нагревания не изменяют своей массы в очень широком пределе температур. $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ является термически прочным в самом широком пределе температур, а после него наступают двуокиськарбонаты Nd, Sm, Gd и Dy. $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ тоже является термически прочным, но в значительно узком пределе температур. Двуокиськарбонаты других лантанидов во время нагревания подвергаются постепенному распаду; $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ является самым наименее прочным термически.

6. Последний этап термического распада формиатов лантанидов составляют соответствующие их окиси, с тем, что в самой низкой температуре образуется CeO_2 (без промежуточных продуктов распада), зато преобразование формиата лантана через двуокиськарбоната до La_2O_3 требует самой высокой температуры (табл. 6). В общем про-

цесс образования отдельных окисей редкоземельных элементов во время постепенного нагревания их формиатов можно представить при помощи следующей схемы: $\text{CeO}_2 \ll \text{Pr}_6\text{O}_{11}, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3 < \text{Y}_2\text{O}_3 < \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Tm}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3 < \text{Yb}_2\text{O}_3 < \text{Gd}_2\text{O}_3 \ll \text{La}_2\text{O}_3$.

SUMMARY

The author gives the results of derivatographic measurements of thermal decomposition of heavy lanthanons formates, with regard to various mass and rate of heating of samples (Tables 1—4). Next, the author gives his general conclusions resulting from the comparison between the obtained data corresponding thermal dissociation also of light lanthanons formates, heated at the same rate of temperature increase (3° and 10° C/min). The conclusions are following:

1. Dihydrates of heavy lanthanons formates and yttrium formate do not change their mass at the temperature of up to $100\text{--}110^\circ\text{C}$.

2. Anhydrous formates of light lanthanons are thermically stable up to ca $270\text{--}300^\circ\text{C}$ in the applied conditions, depending on the rate of heating the samples 80 mg and 600 mg. The anhydrous cerium (III) formate does not decompose up to $220\text{--}245^\circ\text{C}$.

3. Within the group of heavy lanthanons formates, the most stable ones, after dehydration, are the formates of Y, Ho, and Er, which do not decompose between 150° and 250°C (at the rate of heating 3° C/min), or about $90^\circ\text{--}250^\circ\text{C}$ (at the rate of heating $10^\circ\text{C}/\text{min}$). The ytterbium formate, after dehydration does not undergo any changes within the temperature range $160^\circ\text{--}210^\circ\text{C}$, or in the range $200^\circ\text{--}220^\circ\text{C}$ at the greater rate of heating. $\text{Tm}(\text{HCOO})_3$, occurring at ca $230\text{--}235^\circ\text{C}$, is the least thermically stable formate among the lanthanons formates.

4. The oxydicarbonates of heavy lanthanons are very unstable intermediate products of thermal dissociation of the rare earth elements formates. The mono-oxydicarbonates of Ho, Er, Tu, and Y are formed (under the applied conditions) at about 340°C , while $\text{Yb}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ — at about 270°C ; none of these intermediate products can be obtained in such form, since they undergo a further decomposition.

5. The next product of thermal decomposition of the rare earth elements formates is $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Lanthanons dioxycarbonates are much more thermically stable than their mono-oxydicarbonates, and some of them do not change their mass within quite a broad range of temperatures during the heating. $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ is the most thermically stable within the broadest range of temperatures; it is followed by the dioxycarbonates of

