

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

Michalina DĄBKOWSKA

Derywatograficzne badania termicznego rozkładu uwodnionych azotanów lantanowców. III. Termiczny rozkład azotanów Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb i Lu

Дериватографические исследования термического разложения гидратных нитратов редкоземельных элементов. III. Термическое разложение нитратов Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu

Derivatographic Investigations of Thermal Decomposition of Rare Earth Elements Nitrate Hydrates. III. Thermal Decomposition of Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, and Lu Nitrates

Azotany pierwiastków ziem rzadkich, według danych *Marsha* [4], są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie i krystalizują z niej (ewentualnie z roztworów kwasu azotowego) w postaci różnych hydratów w zależności od lantanowca. Azotany lantanowców lekkich tworzą na ogół sześćohydraty. Azotany Eu, Gd, Tb i Dy mogą krystalizować w postaci pięcio- i sześćohydratów, przy czym na przykład $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ krystalizuje z wody, a $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — z roztworów stężonego HNO_3 . Natomiast azotany lantanowców ciężkich krystalizują przeważnie jako pięciohydraty. Ponadto *Marsh* [4] uzyskał w przypadku iterbu 5-, 4-, 3,5- oraz 3-hydraty azotanów tego pierwiastka, a w przypadku lutecy — $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. *Marsh* stwierdził, że wymienione sole są higroskopijne i łatwo się odwadniają nad stężonym kwasem siarkowym.

W przypadku azotanów lantanowców ciężkich *Wendlandt i Bear* [6] uzyskali wyłącznie czterohydraty, gdy badane sole suszyli w eksykatorze nad H_2SO_4 . Autorzy ci badali termiczny rozkład azotanów pierwiastków ziem rzadkich, biorąc do pomiarów derywatograficznych próbki 80—90 mg ogrzewane z szybkością $10,5^\circ\text{C}/\text{min}$ do badań DTA i stwierdzili, że podczas termicznego rozkładu czterowodnych azotanów lantanowców ciężkich tworzą się, jako produkty przejściowe, tlenoazotany pierwiastków

ziem rzadkich, z których tlenoazotany europu i dysprozu utrzymują się w zakresie pięćdziesięciu kilku stopni; tlenoazotany holmu, erbu i tulu są trwałe, ale w węższym zakresie temperatur; natomiast iterb i lutec podczas pirolizy nie tworzą zdefiniowanego przejściowego związku chemicznego, ale raczej mieszaninę LcONO_3 i Lc_2O_3 . W przypadku termicznego rozkładu $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ autorzy ci stwierdzili możliwość pojawienia się bezwodnego azotanu holmu — jako produktu pośredniego przed utworzeniem się tlenoazotanu holmu.

Azotan dysprozu był badany także i przez Dwornikową, Sewostjanowa i Ambrożego [2], którzy stwierdzili, że ogrzewany $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ najpierw się topi w temp. 90°C , około 120°C wydziela część tlenków azotu i wodę; kolejno w temp. $230\text{--}250^\circ\text{C}$ wydziela następną porcję tlenków azotu, a skład chemiczny pozostałej w tygłu substancji autorzy przedstawili stosunkami molowymi $1\text{Dy}_2\text{O}_3 : 1,60\text{N}_2\text{O}_5 : 10\text{H}_2\text{O}$. Dwornikowa i współprac. stwierdzili, że substancja ta traci wodę do 390°C , uzyskując w tej temperaturze skład $1\text{Dy}_2\text{O}_3 : 0,68\text{N}_2\text{O}_5$. Dalsze jej ogrzewanie prowadzi do powstania czystego tlenku dysprozu w temp. 765°C (ubytek masy 57,32%).

Temperatury topnienia badanych hydratów azotanów pierwiastków ziem rzadkich zostały oznaczone dokładniej przez Quilla i Robeya [5]:

$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	88°C
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	89°C
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	85°C

Z badań termicznych, które przeprowadził Dutta [1] wynika, że w przypadku termicznego rozkładu azotanu iterbu tworzy się pośredni produkt o składzie $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_5$. Kato [3] wykazał swymi badaniami, że ogrzewany azotan iterbu przekształca się w tlenek iterbu poniżej temp. 590°C .

Celem tej pracy jest przedstawienie wyników pomiarów derywatograficznych azotanów lantanowców ciężkich, z wykazaniem pośrednich produktów termicznego rozkładu tych związków i zakresów temperatur ich istnienia, odnośnie których dotychczasowe informacje w literaturze nie są jeszcze kompletne.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki chemiczne

Badane azotany uzyskiwano z tlenków poszczególnych lantanowców:

Eu_2O_3 o czystości 99,9%, firmy IE International Enzymes Limited Windsor-Berkshire, Anglia

Tb₄O₇ o czystości 99,9%, firmy Fluka A. G., Buchs SG, Szwajcaria
Dy₂O₃ o czystości 99,8%, produkcji Katedry Chemii Nieorg. UMCS,
Ho₂O₃ o czystości 99,8%, produkcji Katedry Chemii Nieorg. UMCS,
Tm₂O₃ o czystości 99,9%, firmy Koch-Light Laboratories LTD,
Colnbrook-Bucks, Anglia,
Lu₂O₃ o czystości 99,9%, firmy Fluka A. G., Buchs SG, Szwajcaria.

Wymienione tlenki lantanowców roztwarzano na gorąco w 6-molowym kwasie azotowym (w przypadku tlenku terbu z dodatkiem H₂O₂) i odparowywano uzyskane roztwory przez ogrzewanie ich na łaźni wodnej aż do pojawienia się pierwszych kryształów. Kończącą krystalizację azotanów przeprowadzono na powietrzu w temp. 30—35°C, z wyjątkiem azotanu lutecy, który jest higroskopijny i wymagał suszenia w eksykatorze nad CaCl₂.

Analitycznie stwierdzono, że uzyskano tym sposobem następujące hydraty azotanów lantanowców: Eu(NO₃)₃ · 5H₂O, Tb(NO₃)₃ · 4H₂O, Dy(NO₃)₃ · 5H₂O, Ho(NO₃)₃ · 5H₂O, Tm(NO₃)₃ · 4H₂O, Yb(NO₃)₃ · 4H₂O i Lu(NO₃)₃ · 4H₂O.

Aparatura i tok postępowania

Badania termicznego rozkładu poszczególnych azotanów lantanowców ciężkich wykonano przy pomocy derywatografu OD 102, systemu F. Paulik — J. Paulik — L. Erdely, produkcji MOM Budapeszt.

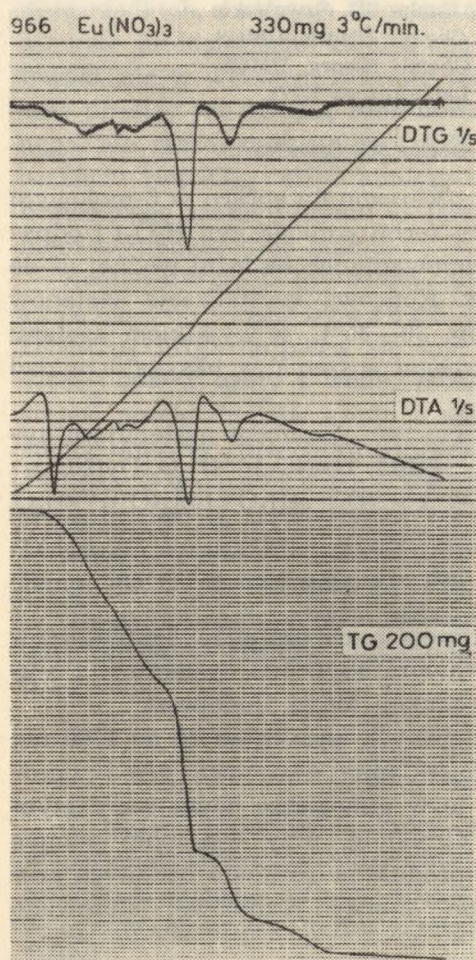
Próbki poszczególnych azotanów o różnych masach od 80 do 1400 mg w tyglach platynowych przykrywano szklanką kwarcową przed wprowadzeniem ich do pieca i ogrzewano je w atmosferze powietrza z szybkością przyrostu temperatury 3 lub 10°C/min, przy włączonej pompie wodnej w celu odprowadzania lotnych produktów rozkładu badanych azotanów. Jako substancję wzorcową do analizy różnicowej stosowano alfa—Al₂O₃.

Przykłady uzyskanych derywatogramów są przedstawione na ryc. 1—6 i odpowiednie dane liczbowe odnoszące się do termicznej dysocjacji poszczególnych azotanów lantanowców ujęte zostały w tab. 1—7. Nietrwałość powstających w odpowiednich temperaturach produktów pośrednich rozkładu zaznaczona jest w tych tabelach umieszczeniem wzorów nietrwałych związków w nawiasach.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Termiczna dysocjacja azotanu europu

Pięciohydrat azotanu europu ogrzewany z jednostajnym przyrostem temp. 3°C/min (ryc. 1) w atmosferze powietrza najpierw ulega topnie-



Ryc. 1. Derywatogram $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 $m=330$ mg, $T=900^\circ\text{C}$, $v=3^\circ\text{C}/\text{min}$
 czułości: TG=200 mg, DTG=1:5,
 DTA=1:5

niu ok. 80°C , następnie w reakcjach endotermicznych stopniowo traci wodę i część tlenków azotu, przekształcając się w tlenoazotan europu, który jest termicznie trwały w granicach dwudziestu kilku stopni (tab. 1). W badanych warunkach zwiększenie szybkości ogrzewania próbki powodowało zawężenie zakresu temperatur trwałości EuONO_3 .

Kolejny etap, zaznaczony na krzywych derywatograficznych — to rozkład tlenoazotanu z wydzieleniem tlenków azotu i utworzeniem najpierw $\text{EuONO}_3 \cdot \text{Eu}_2\text{O}_3$, a następnie powyżej 650°C termicznie trwałego tlenku europu.

Termiczną trwałość EuONO_3 stwierdzili także Wendlandt i Bear [6] z podkreśleniem nawet szerszego zakresu temperatur utrzymywania się stałej masy tego związku. Natomiast autorzy ci nie zwrócili uwagi w

Tab. 1. Termiczna dysocjacja azotanu europu

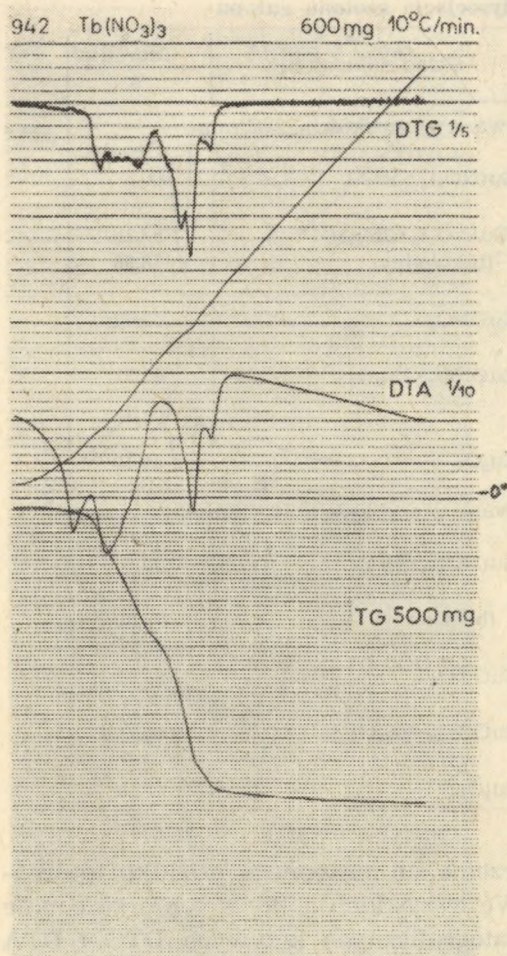
Zakres temp. °C	Masa %	Skład substancji	Teoret. %
Próbka 100 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min			
20–80	100	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100
80–130	96		
130–220	83	$(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	83,16
220–320	76	(bezwodny)	78,95
320–390	54		
390–425	54	EuONO_3	53,72
425–500	45		
500–520	45	$\text{EuONO}_3 \cdot \text{Eu}_2\text{O}_3$	45,31
520–550	44		
550–650	41		
> 650	41	Eu_2O_3	41,10
Próbka 600 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min			
20–100	100	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100
100–150	98,33		
150–360	75,66	(bezwodny)	78,95
360–430	54,66		
430–460	53,83	EuONO_3	53,72
460–540	46,33		
540–550	45,99	$\text{EuONO}_3 \cdot \text{Eu}_2\text{O}_3$	45,31
550–680	42,00		
> 680	41,50	Eu_2O_3	41,10

przypadku azotanu europu na tworzenie się następnego produktu pośredniego o składzie $\text{EuONO}_3 \cdot \text{Eu}_2\text{O}_3$. We wszystkich dokonanych przeze mnie pomiarach uzyskiwałam na derywatograficznych krzywych DTG i DTA powtarzające się odpowiednie piki w danych zakresach temperatur, świadczące o przekształcaniu się tlenoazotanu i tworzeniu się najpierw układu $\text{EuONO}_3 \cdot \text{Eu}_2\text{O}_3$, który nie zmieniał swojej masy w zakresie dwudziestu kilku stopni C przy wolniejszym ogrzewaniu próbki.

Na podstawie derywatogramu można stwierdzić, że $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ topi się w temp. ok. 85°C; pokrywa się to z oznaczoną temperaturą topnienia przez Quilla i Robeya [5].

Termiczna dysocjacja azotanu terbu

Z krzywych derywatograficznych wynika, że czterohydrat azotanu terbu ogrzewany z jednostajnym przyrostem temperatury 3°C/min w atmosferze powietrza ulega już od 50°C powolnemu odwodnieniu i zaczyna się



Ryc. 2. Derywatogram Tb(NO₃)₃·4H₂O
m=600 mg, *T*=900°C, *v*=10°C/min
 czułość: TG=500 mg, DTG=1:5,
 DTA=1:10

topić w temperaturze niższej od 80°C z równoczesną utratą wody krystalizacyjnej (tab. 2). Jeżeli badaną próbkę ogrzewa się szybciej (10°C/min), to utrata wody zaznaczona jest mniej wyraźnie na krzywych TG i DTG, natomiast temperatura topnienia Tb(NO₃)₃·4H₂O jest zaznaczona ostrym pikiem krzywej DTA z maksimum w temp. ok. 80°C.

Dalsze ogrzewanie powoduje stopniową dehydratację próbki (ok. 260°C) z równoczesnym częściowym rozkładem bezwodnego azotanu terbu. Trzeba zaznaczyć, że żaden z produktów pośrednich dysocjacji badanego azotanu terbu nie jest trwały termicznie. Temperaturę ewentualnego pojawienia się TbONO₃ (ok. 370°C) można wyznaczyć tylko dzięki

Tab. 2. Termiczna dysocjacja azotanu terbu

Zakres temp. °C	Masa %	Skład substancji	Teoret. %
Próbka 100 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min			
20–40	100	Tb(NO ₃) ₃ · 4H ₂ O	100
40–105	96		
105–150	91	(Tb(NO ₃) ₃ · 2H ₂ O)	91,36
150–270	81	(bezwodny)	82,37
270–360	55		
360–365	55	(TbONO ₃)	56,58
365–560	45		
> 560	44,5	Tb ₄ O ₇	44,64
Próbka 600 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min			
20–98	100	Tb(NO ₃) ₃ · 4H ₂ O	100
98–150	98,33		
150–200	91,63	(Tb(NO ₃) ₃ · 2H ₂ O)	91,36
200–260	83,33	(bezwodny)	82,37
260–380	56,64	(TbONO ₃)	56,58
380–620	46,64		
> 620	45,14	Tb ₄ O ₇	44,64

zaznaczonym pikom na krzywych DTG i DTA, powtarzających się we wszystkich pomiarach.

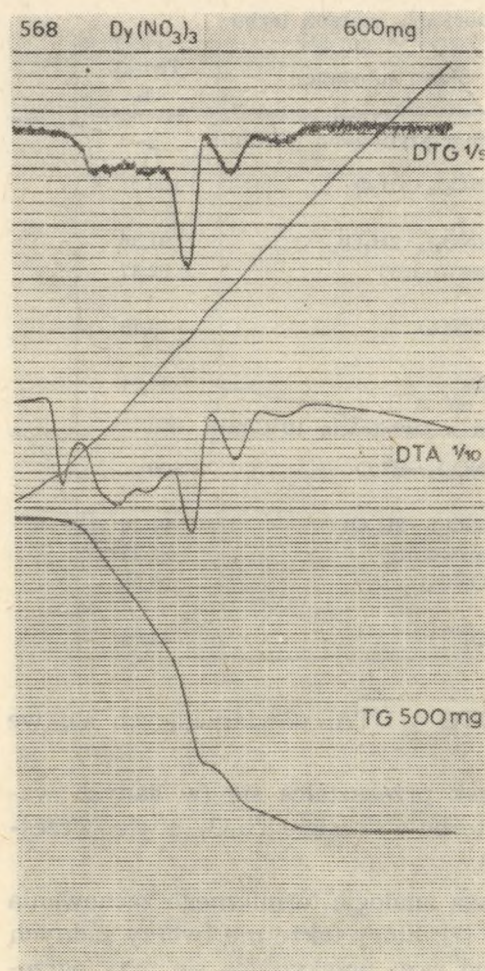
Okolo temp. 550°C badany związek przekształca się (w danych warunkach) w trwałą termicznie tlenek terbu o składzie Tb₄O₇, a więc z częściowym utlenieniem Tb(III) do Tb(IV).

W przypadku tym zauważa się dużą analogię termicznego zachowania się azotanu terbu i azotanu cerawego [7], który także nie tworzy żadnych trwalszych produktów pośrednich i od razu przekształca się przy ogrzewaniu w CeO₂.

Jak dotychczas, w literaturze nie było szczegółowszych danych o termicznym zachowaniu się azotanu terbu. Wynikająca z krzywych derywatograficznych wartość temperatury topnienia Tb(NO₃)₃ · 4H₂O jest nieco niższa od wyznaczonej przez Quilla i Robeya [5] dla sześćohydratu tej soli (89°C).

Termiczna dysocjacja azotanu dysprozu

Wyniki przeprowadzonych derywatograficznych badań termicznego rozkładu pięciohydratu azotanu dysprozu (ryc. 3, tab. 3) w zasadzie pokrywają się z wnioskami Wendlandta i Beara [6], którzy badali rozkład termiczny Dy(NO₃)₃ · 4H₂O, ale odbiegają od wyników Dwora-



Ryc. 3. Derywatogram $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 $m=600$ mg, $T=900^\circ\text{C}$, $v=10^\circ\text{C}/\text{min}$
 czułości: TG=1:5, DTG=1:5,
 DTA=1:10

kowej i współprac. [2]. Temperatura topnienia $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ok. 90°C) pokrywa się z temperaturą oznaczoną przez *Marsha* $88\text{--}92^\circ\text{C}$ [4].

Wśród produktów rozkładu, poza stosunkowo trwałym tlenoazotanem dysprozu (wymienionym przez *Wendlandta*, nie wymienionym przez *Dworakową*) zaznacza się na krzywych derywatograficznych także układ $\text{DyONO}_3 \cdot \text{Dy}_2\text{O}_3$, mniej trwały termicznie, o którym wspominał także *Dutta* [1] przy ogólnym omawianiu azotanów lantanowców ciężkich.

Termiczna dysocjacja azotanu holmu

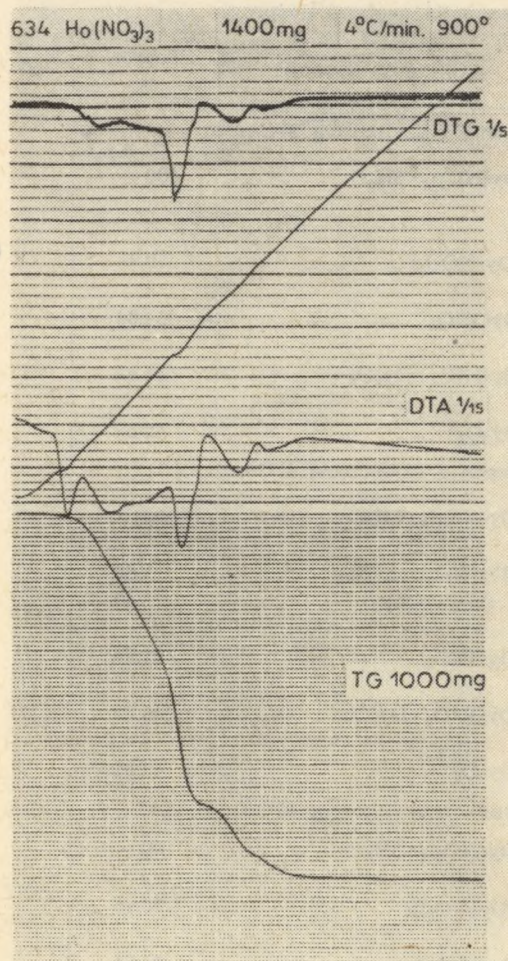
Badane derywatograficzne próbki pięciohydratu azotanu holmu, o różnych masach, ogrzewane z różnymi przyrostami temperatur na minutę, wykazują analogiczny przebieg termicznej dysocjacji (ryc. 4, tab. 4).

Tab. 3. Termiczna dysocjacja azotanu dysprozu

Zakres temp. °C	Masa %	Skład substancji	Teoret. %
Próbka 100 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min			
20-70	100	Dy(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	100
70-140	98		
140-290	78,5		
290-300	78	(Dy(NO ₃) ₃)	79,46
300-380	55,5		
380-420	55	DyONO ₃	54,84
420-490	47		
490-500	47	DyONO ₃ · Dy ₂ O ₃	46,63
500-590	43		
> 590	42	Dy ₂ O ₃	42,52
Próbka 200 mg ogrzewana z szybkością 4°C/min			
20-70	100	Dy(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	100
70-142	98		
142-235	88	(Dy(NO ₃) ₃ · 2H ₂ O)	87,68
235-323	76	(bezwodny)	79,46
323-380	55,2		
380-425	55	DyONO ₃	54,84
425-500	47		
500-505	47	DyONO ₃ · Dy ₂ O ₃	46,63
505-600	43		
> 600	42	Dy ₂ O ₃	42,52
Próbka 600 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min			
20-90	100	Dy(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	100
90-270	85		
270-350	75,84	(Dy(NO ₃) ₃)	79,46
350-432	55,00		
432-440	55,00	DyONO ₃	54,84
440-535	46,67		
535- 542	46,17	DyONO ₃ · Dy ₂ O ₃	46,63
542-630	43,00		
> 630	42,50	Dy ₂ O ₃	42,52

Temperatura topnienia Ho(NO₃)₃ · 5H₂O, odczytana z krzywych derywatograficznych, wynosi ok. 90°C. Jako pośredni produkt termicznie trwały, tworzy się tlenoazotan holmu ok. 400°C, utrzymujący masę bez zmian w zakresie ponad 30°C. Następnie pojawia się jeszcze HoONO₃ · Ho₂O₃, ale o wiele mniej trwały termicznie.

W przypadku termicznego rozkładu azotanu holmu osiągnięte wyniki z badań nie pokrywają się z wnioskami Wendlandta i Beara [6], według których podczas rozkładu powstawał trwały bezwodny azotan hol-



Ryc. 4. Derywatogram $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 $m=1400$ mg, $T=900^\circ\text{C}$, $v=4^\circ\text{C}/\text{min}$
 czułości: TG=1000 mg, DTG=1:5,
 DTA=1:15

mu. W żadnym przypadku w badanych przez mnie warunkach derywato-
 graficznych nie pojawiły się nawet małe odchylenia krzywych derywato-
 graficznych TG i DTG, które mogłyby wskazywać na pojawienie się
 azotanu holmu bezwodnego (teoret. 79,57% masy wyjściowej próbki) ani
 sugerowanej przez Wendlandta i Beara postaci $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HoONO}_3$
 (67,33%).

Termiczna dysocjacja azotanu tulu

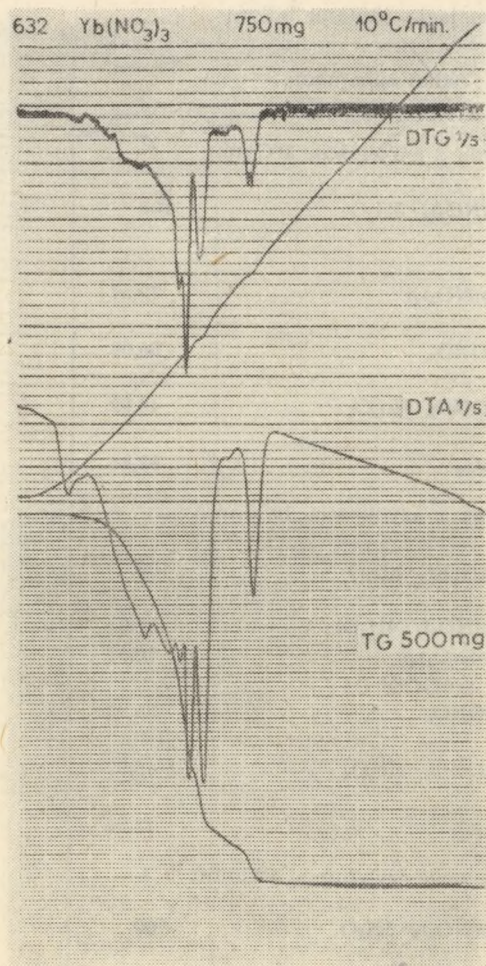
Badany derywato graficznie czterowodny azotan tulu ulega najpierw
 topnieniu w temp. 70°C , następnie stopniowej dehydratacji z równoczes-

Tab. 4. Termiczna dysocjacja azotanu holmu

Zakres temp. °C	Masa %	Skład substancji	Teoret. %
Próbka 100 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min			
20-74	100	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100
74-145	94,5		
145-180	90,5		
180-320	75,0	$(\text{Ho}(\text{NO}_3)_3)$	79,57
320-370	55,0		
370-420	55,0	HoONO_3	55,08
420-495	47,5		
495-510	46,6	$\text{HoONO}_3 \cdot \text{Ho}_2\text{O}_3$	46,92
510-570	43,5		
> 570	42,6	Ho_2O_3	42,84
Próbka 600 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min			
20-70	100	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100
70-95	99,17		
95-170	95,00	$(\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	95,91
170-335	76,17	$(\text{Ho}(\text{NO}_3)_3)$	79,57
335-410	55,33		
410-430	54,17	HoONO_3	55,08
430-520	47,00		
520-535	46,33	$\text{HoONO}_3 \cdot \text{Ho}_2\text{O}_3$	46,92
535-605	43,33		
> 605	42,50	Ho_2O_3	42,84
Próbka 1400 mg ogrzewana z szybkością 4°C/min			
20-100	100	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100
100-120	99,43		
120-400	54,29		
400-435	54,29	HoONO_3	55,08
435-510	46,43		
510-520	46,43	$\text{HoONO}_3 \cdot \text{Ho}_2\text{O}_3$	46,92
520-600	42,85		
> 600	42,85	Ho_2O_3	42,84

nym przekształceniem się ok. temp. 400°C w TmONO_3 , który jest mniej trwały termicznie niż poprzednio wymieniane tlenoazotany lantanowców ciężkich. W temp. ok. 470°C pojawia się z kolei nietrwały produkt o składzie $\text{TmONO}_3 \cdot \text{Tm}_2\text{O}_3$, który powyżej 520°C przekształca się w Tm_2O_3 — końcowy produkt rozkładu.

W przypadku azotanu tulu uzyskano bardzo dużą zgodność z wynikami Wendlandta i Beara [6]. Dokładniejsze zakresy temperatur,



Ryc. 5. Derywatogram Yb(NO₃)₃ · 4H₂O
m = 750 mg, *T* = 900°C, *v* = 10°C/min
 czułości: TG = 500 mg, DTG = 1:5,
 DTA = 1:5

dotyczące rozkładu termicznego Tm(NO₃)₃ · 4H₂O w oparciu o uzyskane derywatogramy przy różnych szybkościach ogrzewania badanej próbki, są podane w tab. 5.

Termiczna dysocjacja azotanu iterbu

Z uzyskanych krzywych derywatograficznych czterohydratu azotanu iterbu wynika, że przebieg dysocjacji termicznej tego związku zależy w większym stopniu niż w przypadkach innych lantanowców od szybkości ogrzewania i masy badanej próbki.

Derywatogramy uzyskane z badań małej próbki Yb(NO₃)₃ · 4H₂O (100 mg), ogrzewanej z szybkością przyrostu temperatury 3°/min, wskazują na

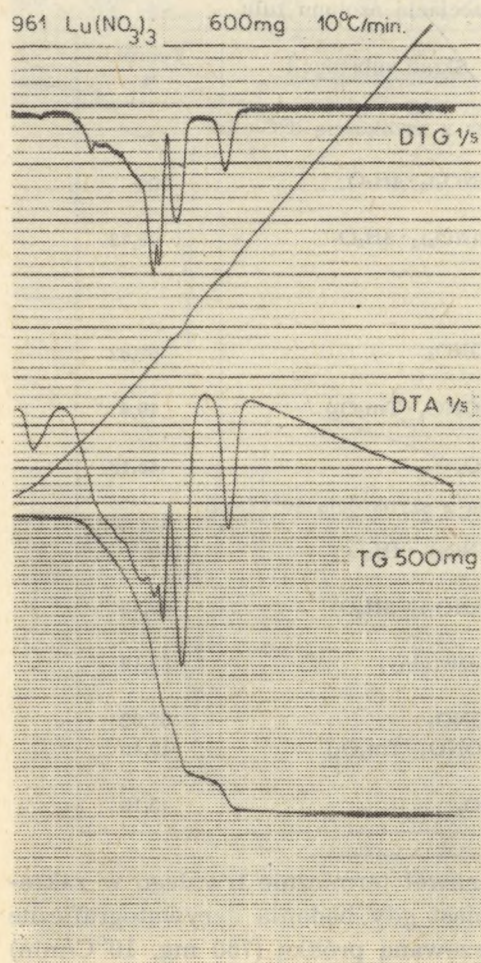
Tab. 5. Termiczna dysocjacja azotanu tulu

Zakres temp. °C	Masa %	Skład substancji	Teoret. %
Próbka 100 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min			
20—55	100	Tm(NO ₃) ₃ · 4H ₂ O	100
55—95	98		
95—140	96	(Tm(NO ₃) ₃ · 3H ₂ O)	95,78
140—220	87		
220—290	73		
290—365	57		
365—410	56	TmONO ₃	57,82
410—465	47		
465—470	46,5	(TmONO ₃ · Tm ₂ O ₃)	49,4
470—520	44,5		
> 520	44,5	Tm ₂ O ₃	45,18
Próbka 600 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min			
20—60	100	Tm(NO ₃) ₃ · 4H ₂ O	100
60—110	99,67		
110—170	96,67	(Tm(NO ₃) ₃ · 3H ₂ O)	95,78
170—250	88,33		
250—375	60,00	(bezwodny)	83,12
375—410	54,69		
410—430	54,69	TmONO ₃	57,82
430—495	48,67	(TmONO ₃ · Tm ₂ O ₃)	49,40
495—550	45,00		
> 550	44,67	Tm ₂ O ₃	45,18

możliwość tworzenia się YbONO₃ — nawet termicznie trwałego w zakresie temp. 370—410°C (tab. 6). Natomiast gdy badania derywatograficzne prowadzi się z większą i szybciej ogrzewaną próbką (750 mg, 10°C/min) — tlenoazotan iterbu raczej nie występuje w czystej formie (ryc. 5). W takich warunkach uzyskiwano na krzywych TG tylko wygięcia, które mogą świadczyć o powstawaniu nietrwałych produktów, których skład i temperatury są wymienione w tab. 6. Z produktów tych na uwagę zasługuje przede wszystkim Yb(NO₃)₃ · 5YbONO₃.

O tworzeniu się trwałych na powietrzu azotanów lantanowców o składzie Ln₆O₅(NO₃)₈ wspominał Marsh [8]. Dutta [1] przedstawił skład tych związków wzorem 3Yb₂O₃ · 4N₂O₅. Wendlandt i Bear [6] stwierdzili, że azotan iterbu podczas dysocjacji termicznej nie tworzy zdefiniowanego produktu rozkładu, lecz mieszaninę YbONO₃ i Yb₂O₃.

Temperatura topnienia Yb(NO₃)₃ · 4H₂O, odczytana z derywatogramów, wynosi ok. 70°C. Według danych Marsha, temperatury topnienia pięciohydratu i czterohydratu azotanu iterbu leżą w granicach 88—92°C.



Ryc. 6. Derywatogram $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 $m=600$ mg, $T=900^\circ\text{C}$, $v=10^\circ\text{C}/\text{min}$
 czułości: TG=500 mg, DTG=1:5,
 DTA=1:5

Termiczna dysocjacja azotanu łutecu

Rozkład termiczny czterohydratu azotanu łutecu (ryc. 6) w przeprowadzonych warunkach pomiarów, niezależnie od szybkości ogrzewania próbki, odznacza się pojawieniem nietrwałego produktu o składzie $\text{Lu}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_8$, odpowiadającym $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{LuONO}_3$ i następnie trwalszego termicznie produktu $2\text{LuONO}_3 \cdot \text{Lu}_2\text{O}_3$ (tab. 7). Całkowite przekształcenie w tlenek Lu_2O_3 następuje ok. temp. 510° (540° — przy szybkim ogrzewaniu).

Temperatura topnienia $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, odczytana z derywatogramów, wynosi ok. 60°C . Przy tym warto zauważyć, że czterowodny azotan lute-

Tab. 6. Termiczna dysocjacja azotanu iterbu

Zakres temp. °C	Masa %	Skład substancji	Teoret. %
Próbka 100 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min			
20—45	100	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100
45—80	98,8		
80—100	98,8	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	97,91
100—205	91,0	$(\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	91,64
205—290	76,0		
290—340	62,0		
340—370	58,0		
370—410	57,5	YbONO_3	58,23
410—460	49,0	$(\text{YbONO}_3 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3)$	49,88
460—510	45,5		
> 510	45,5	Yb_2O_3	45,70
Próbka 750 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min			
20—80	100	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100
80—120	99,33		
120—180	97,33	$(\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O})$	97,91
180—260	88,93		
260—370	62,26		
370—371	62,26	$(\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{YbONO}_3)$	62,41
371—420	53,46		
420—430	52,93	$2\text{YbONO}_3 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3$	51,97
430—470	51,33		
470—478	50,33	$\text{YbONO}_3 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3$	49,88
478—550	46,13		
> 550	45,60	Yb_2O_3	45,70

cu podczas topnienia nie ulega rozkładowi i nie traci wody hydratacyjnej przy ogrzewaniu nawet do 100° lub nieco wyżej.

W przypadku azotanu lutecy pojawia się analogiczny produkt o składzie $\text{Ln}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_8$, jaki uzyskiwał Marsh [8] podczas preparatyki azotanów lantanowców na powietrzu. Wendlandt i Bear [6] w swojej pracy zwrócili tylko uwagę, że azotan lutecy podczas ogrzewania zachowuje się podobnie jak azotan iterbu.

* * *

Porównanie termicznego zachowania się poszczególnych azotanów lantanowców i uogólnienie wniosków będzie tematem następnej pracy, po przeprowadzeniu derywatograficznych badań wszystkich azotanów lantanowców w analogicznych warunkach.

Tab. 7. Termiczna dysocjacja azotanu lutecu

Zakres temp. °C	Masa %	Skład substancji	Teoret. %
Próbka 100 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min			
20—100	100	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100
100—140	98		
140—205	92	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	91,68
205—240	90		
240—340	66		
340—350	64	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{LuONO}_3$	62,57
350—390	54		
390—440	52	$(2\text{LuONO}_3 \cdot \text{Lu}_2\text{O}_3)$	52,06
440—520	46		
> 520	45,5	Lu_2O_3	45,94
Próbka 480 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min			
20— 40	100	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100
40—110	98,96		
110—140	98,96		
140—240	90,62		
240—355	63,54		
355—360	63,12	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{LuONO}_3$	62,57
360—410	52,70		
410—475	52,08	$\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{LuONO}_3$	52,06
475—540	45,83		
> 540	45,83	Lu_2O_3	45,94

PIŚMIENNICTWO

1. Dutta N.: J. Indian Chem. Soc. **22**, 107—110 (1945).
2. Дворникова Л. М., Севостянов В. П., Амброжий М. Н.: Ж. неорган. хим. **14**, 2325—2328 (1969).
3. Kato T.: J. Chem. Soc. Japan **52**, 774—777 (1931).
4. Marsh J. K.: J. Chem. Soc. **1941**, 561—562.
5. Quill L. L., Robey R. F.: J. Am. Chem. Soc. **59**, 1071—1073 (1937).
6. Wendlandt W. W., Bear J. L.: J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 276—280 (1960).
7. Dąbkowska M., Boksa H.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **28**, 119—132 (1973).
8. Marsh J. K.: J. Chem. Soc. **1947**, 1084—1086.

РЕЗЮМЕ

Исследования термической диссоциации следующих гидратных нитратов редкоземельных: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

проводились на дериватографе OD 102 системы Ф. Паулик — Я. Паулик — Л. Ердей.

Термическая стойкость и пределы температур существования (в исследованных условиях) промежуточных продуктов разложения нитратов отдельных лантанидов представлены в табл. 1—7. Полученные результаты сравнены с результатами исследований других авторов.

SUMMARY

Investigations of the thermal dissociation of the following lanthanon nitrate hydrates: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were made by means of the derivatograph OD 102, of the system of F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey.

The thermal stability and ranges of temperatures of existence (under the examined conditions) of intermediate decomposition products of nitrates of the particular lanthanons were presented in Tables 1—7. The results obtained were compared with those of other authors.

Studies on the Derivatives of 1,2,4-Triazolethion-5. VI. Hydroxymethylated Chloromethylation and Formylation of 1,2,4-Triazolethion-5 Derivatives

W poprzednich pracach [1, 2, 3] badaliśmy pewne własności chemiczne pochodnych 1,2,4-triazolotjonu-5 o wzorze:



gdzie $\text{R}=\text{CH}_2, \text{CH}_3$

Jak wynika ze wzoru, należało spodziewać się przebiegu reakcji podstępowienia i addycji przy azocie N_1 lub N_2 , biorąc też pod uwagę możliwość istnienia tautomerii tiowio-talowej w tego typu związkach, mogły powstawać również 3-pochodne. Związki te poddaliśmy więc reakcji z chlorowymoczanem styliu, bromooctanem styliu, α -fenylobromooctanem styliu, bromidem siliu [1], z także reakcją acetylowania [2] i cyjanostylowania [3]. Stwierdziliśmy, że reakcje z bromooctanem styliu, α -fenylobromooctanem styliu, bromidem siliu i z skrylonitrylem w obecności etanolowego roztworu zachodziły wyłącznie przy azocie N_1 ; natomiast reakcje z chlorowymoczanem styliu, bromooctanem etylowym i chlorkiem benzolu zachodziły przy azocie N_2 . Pochodne N_1, N_2 -dwupodstawione otrzymano w

