

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

Michalina DĄBKOWSKA, Hanna BOKSA

**Derywatograficzne badania termicznego rozkładu uwodnionych azotanów lantanowców. I. Termiczny rozkład azotanów La, Ce, Pr i Nd**

Дериватографические исследования термического разложения гидратированных нитратов лантанидов. I. Термическое разложение нитратов La, Ce, Pr, Nd

Derivatographic Investigations of Thermal Decomposition of the Rare-Earth Metal Nitrate Hydrates. I. Thermal Decomposition of La, Ce, Pr and Nd Nitrates

Azotany pierwiastków ziem rzadkich były badane przez wielu autorów; wyniki ich prac dotyczące preparatyki, własności fizycznych, rozpuszczalności uwodnionych i bezwodnych azotanów lantanowców zostały zebrane wraz z wykazem bibliografii przez Trombego, Loriaersa, Gaume-Mahn i Henry La Blanchetais [13, 17]. Również Vickery w swojej monografii dotyczącej chemii lantanowców [9] przedstawił obszerny materiał teoretyczny i doświadczalny, związany z azotanami pierwiastków ziem rzadkich i ich reakcjami termicznymi (zwłaszcza w stanie stopionym), które były proponowane do praktycznego wykorzystania w rozdzielaniu pierwiastków ziem rzadkich przez Berlina [2], Debraya [4], Marsha [8] i Vickery'ego [18].

Jednakże dane literaturowe na temat termicznej dysocjacji azotanów pierwiastków ziem rzadkich nie są jeszcze kompletne, nawet w przypadku dostępniejszych do badania pierwiastków grupy cerytowej. Moeller i Aftandilian [12] zwrócili uwagę, że ogrzewane przez nich sześćo-hydraty azotanów La i Ce(III) tracą w temp. 100°C po 3 drobiny wody krystalizacyjnej, a dalsze ogrzewanie tych soli do temp. 300°C nie prowadzi do uzyskania bezwodnych azotanów, lecz do zasadowych azotanów, które ogrzewane powyżej 300°C przekształcają się w tlenki. Somiya i Hirano [16], badający rozkład termiczny azotanów lantanu, praeodymu, neodymu i samaru w atmosferze dwutlenku węgla, doszli do wniosku, że w miarę wzrostu temperatury uzyskuje się kolejno następujące produkty rozkładu azotanów lantanowców:  $\text{LnONO}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{CO}_2$  i jako końcowe produkty  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Jedynie w przypadku rozkładu termicznego azota-



nu cerawego w atmosferze  $\text{CO}_2$  — autorzy ci stwierdzili odmienne zachowanie się tej soli przy ogrzewaniu i powstawanie  $\text{CeO}_2$  jako końcowego produktu rozpadu (bez przejścia przez pośredni tlenowęglan) w temperaturze o wiele niższej niż końcowe temperatury rozkładu pozostałych lantanowców, zmieniające się wraz z liczbą atomową danego lantanowca. Kato [8] podał, że  $\text{La}_2\text{O}_3$  uzyskuje się poniżej temp.  $745^\circ\text{C}$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (!) — poniżej  $690^\circ\text{C}$ , a  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  poniżej  $720^\circ\text{C}$ .

Prześciowe produkty rozpadu termicznego azotanów lantanowców grupy cerytowej badał Dutta [5, 6], który wyodrębnił je w postaci azotanów zasadowych o składzie:  $\text{LnONO}_3$  i  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{LnONO}_3$  (azotan „ponadzasadowy”). Istnienie takich połączeń Dutta potwierdził termometrycznymi i konduktometrycznymi badaniami roztworów badanych azotanów oraz pomiarami strat ich mas podczas rozkładu termicznego w określonych temperaturach.

Z badań przeprowadzonych przez Marsha [9] wynika, że temperatury topnienia poszczególnych azotanów i ich soli zasadowych są raczej niskie, około  $88$ — $92^\circ\text{C}$ . Marsh doniósł także o uzyskaniu innego typu zasadowych azotanów o składzie  $\text{Ln}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , dla których oznaczył ich gęstości i objętości molowe [11].

Wendlandt [20], przebadawszy termogramy azotanów lantanowców lżejszych od La do Sm, wykazał, że azotany lantanowców, z wyjątkiem ceru i samaru, przechodzą przez następujące stadia:  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{LnONO}_3 \rightarrow$  tlenki Ln. Hydrat azotanu cerawego rozkłada się według Wendlandta wprost do  $\text{CeO}_2$ , bez tworzenia zasadowej soli, natomiast hydrat azotanu samaru nie tworzy bezwodnego azotanu samaru.

Ambroziej i Lucznikowa [1] wyznaczyli z uzyskanych termogramów temperatury przemian fazowych badanych azotanów lantanowców i przeprowadzili analizę ilościową produktów otrzymanych w danych temperaturach przemian. Autorzy ci doszli do wniosków, że podczas dysocjacji termicznej azotany lantanu i neodymu tworzą odpowiednie azotyny jako pośrednie produkty przed końcowym przekształceniem się w tlenki  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , natomiast azotany ceru, prazeodymu i samaru przyjmują najpierw postać soli zasadowych (tlenoazotanów), które w wyższych temperaturach tworzą odpowiednio tlenki  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$  i  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Cziżikow, Rabinowicz i Subbotina [3] również przeprowadzali badania termicznego rozkładu azotanów ceru i neodymu, stosując metody chemiczne, rentgenograficzne i magnetometryczne, na których podstawie doszli do wniosków, że proces dehydratacji azotanu ceru zachodzi w zakresie temp.  $75$ — $130^\circ\text{C}$ , a azotanu neodymu w dwóch stadiach: w temp.  $80$ — $150^\circ$  i  $150$ — $300^\circ\text{C}$ ; natomiast odpowiednie tlenki podczas izo-



termicznego ogrzewania badanych azotanów uzyskuje się w przypadku ceru w 170°C, a neodymu w reakcji dwustopniowej, począwszy od 310°C.

Celem naszej pracy było przeprowadzenie badań termicznego rozkładu uwodnionych azotanów lantanowców lekkich przy użyciu derywatografu typu OD 102, systemu F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey i porównanie uzyskanych wyników z danymi w tej dziedzinie przez innych autorów.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Preparatyka azotanów lantanowców lekkich

Jako preparaty wyjściowe stosowano tlenki  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  oraz  $\text{CeO}_2$  (wszystkie o czystości 99,8%, produkcji Katedry Chemii Nieorganicznej UMCS), które po zwilżeniu wodą rozpuszczano w 6n  $\text{HNO}_3$  (z zachowaniem stechiometrycznych ilości) i po 2-godzinnym odparowywaniu roztworów na łaźni wodnej pozostawiono w eksykatorze z wodorotlenkiem sodu do wykrystalizowania azotanów. W przypadku rozpuszczania  $\text{CeO}_2$  w kwasie azotowym do roztworu dodawano nadtlenek wodoru w celu zapewnienia całkowitej redukcji Ce(IV) do azotanu cerawego. Azotany praeodymu i neodymu pozostawiono przez dwie doby w suszarce próżniowej w temp. 20° i próżni 0,05 atm.

Analitycznie stwierdzono, że uzyskane tym sposobem krystaliczne azotany lantanowców stanowią następujące hydraty:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### Aparatura i tok postępowania

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

Próbki badanych lantanowców o masie od 200 do 700 mg, lekko utarte w moździerzku porcelanowym dla rozdrobnienia kryształów, umieszczano w tygielkach platynowych, przykrywano szklanką kwarcową i ogrzewano w piecu, podwyższając równomiernie temperaturę z szybkością 1,5°; 3°; 4,5° lub 6°C na minutę. Pomiar derywatograficzny wykonywano z zastosowaniem czułości TG zależnych od masy próbki, DTG — 1:5 lub 1:10 a DTA — 1:10, 1:15 lub 1:20. Podczas pomiarów produkty lotne odprowadzano za pomocą włączonej pompy wodnej.

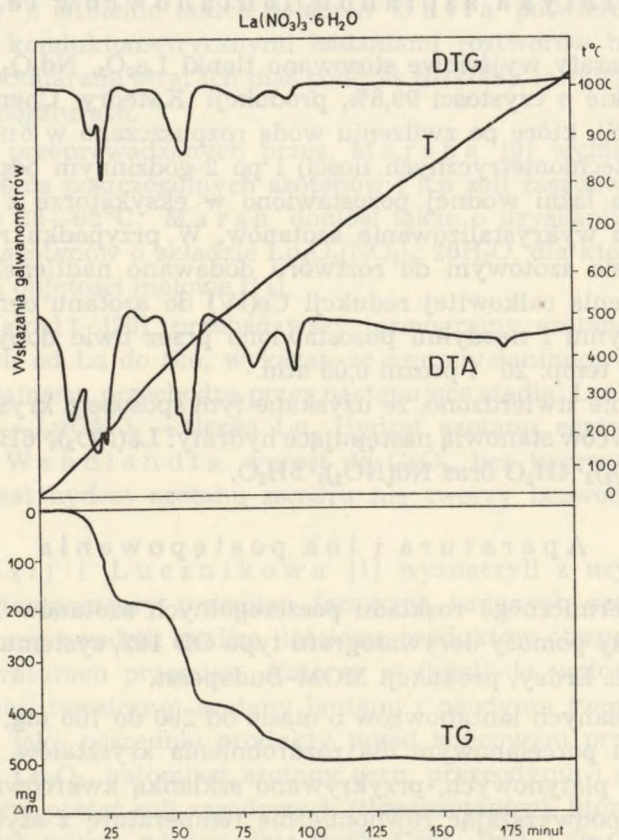
Kilka uzyskanych przez nas derywatogramów przedstawiają ryc. 1—4; dane liczbowe, dotyczące termicznej dysocjacji poszczególnych azotanów lantanowców, oraz skład uzyskiwanych produktów pośrednich w od-

powiednich zakresach temperatur, zawierają tabele 1—4. Masy pozostałych produktów w tyglu obliczano procentowo, przy tym dla ujednoczenia wyników — masy bezwodnych azotanów danych lantanowców przyjęto za 100%.

### OMÓWIENIE WYNIKÓW

#### Termiczna dysocjacja azotanu lantanu

Z krzywych derywatograficznych (ryc. 1) wynika, że sześciowodny azotan lantanu ogrzewany w badanych przez nas warunkach najpierw to-



Ryc. 1. Derywatogram  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 $m=800$  mg; szybkość ogrzewania  $V=5^\circ\text{C}/\text{min}$ .  
 czułości: TG=1000 mg, DTG=1:5, DTA=1:10

pi się (pik na krzywej DTA), następnie w dalszym ciągu reakcji endotermicznej traci stopniowo wodę (dwa piki na krzywych DTA i DTG oraz lekkie załamanie obniżającej się krzywej TG), przechodząc w temp. ok.  $300^\circ\text{C}$  przez trójwodnik w nietrwały bezwodny azotan lantanu.



Wyodrębnienie bezwodnego azotanu lantanu przez zwykłe ogrzewanie substancji nie jest możliwe, co zostało już stwierdzone przez Moellera i Aftandiliana [12].

Trwałszym pośrednim produktem termicznego rozkładu badanego azotanu lantanu w naszych warunkach okazał się tlenoazotan lantanu, uzyskany w zakresie temp. 460—510°C (tab. 1).

Tab. 1. Termiczna dysocjacja azotanu lantanu  
( $m_0=800$  mg)

Zakres temp. °C	$\Delta m$ mg	Masa pozost. %	Skład substancji	Teoret. %
20—65	0	131,5	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	133,2
65—108	11	128,7	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	127,7
108—200	82	115,2	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	116,6
200—280	84	101,8		
280—330	4	101,2		
330—370	5	100,4	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	100,0
370—460	188	69,6		
460—510	7	68,5	$\text{LaONO}_3$	66,8
510—595	70	57,3		
595—610	0	57,3	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{LaONO}_3$	57,0
610—630	43	50,2		
powyżej 630	0	50,2	$\text{La}_2\text{O}_3$	50,2

Dalsze ogrzewanie zasadowego azotanu lantanu prowadzi do utworzenia się produktu o składzie  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{LaONO}_3$  w zakresie temp. 595—610°C i od 630°C uzyskuje się trwały tlenek lantanu, który ogrzewany nawet do 1000°C nie zmienia swojej masy, jedynie ulega przemianie polimorficznej ok. 900°C.

Ambrozij i Łuczniakowa [1] na temat dysocjacji termicznej  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  donieśli, że w ich warunkach pomiaru w temp. 100°C istniał czterohydrat, w 250°C — dwuhydrat, w 425° — jednohydrat i w 440°C następowało całkowite odwodnienie, z tym że ślady rozkładu azotanu już pojawiły się od 250°. W zakresie temp. 450—600°C następuje, według tych autorów, rozkład azotanu do azotynu lantanu z wydzieleniem tlenu i z kolei azotyn, wydzielając dwutlenek azotu, przekształca się w tlenek lantanu o stałej masie od 610°C.

Jak widać z porównania tych wyników z naszymi, temperatury od-



wodnienia azotanu lantanu są wyższe od przedstawionych przez nas, jedynie temperatura całkowitego rozkładu do  $\text{La}_2\text{O}_3$  pokrywa się z naszym wynikiem. Temperatury odszczepiania wód krystalizacyjnych badanej substancji zależą w znacznym stopniu od czasu i od szybkości ogrzewania substancji. Friend i Hall [7] donoszą, że uzyskali częściowe odwodnienie sześćohydratu azotanu lantanu do jednohydratu wprost przez przechowywanie tej substancji w eksykatorze nad stężonym kwasem siarkowym w ciągu jednego roku. Quill i Robey [14] uzyskali czterohydrat azotanu lantanu z sześćohydratu przez pozostawienie go w eksykatorze nad  $\text{P}_2\text{O}_5$  w ciągu 72 godz.

Zasadniczą różnicę między wynikami Ambrożego i Lucznikowej [1] oraz naszymi stanowi pośredni produkt rozkładu — azotyn lantanu, którego my w oparciu o krzywe derywatograficzne potwierdzić nie możemy.

Uzyskane przez nas pośrednie produkty o składzie  $\text{LaONO}_3$  i  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{LaONO}_3$  zgadzają się z uzyskanymi przez Dutta [6], jedynie w tym przypadku istnieją różnice w zakresach trwałości tych związków. Temperatury oznaczone przez nas są wyższe od temperatur podanych przez Dutta, który np. podał, że tlenek lantanu uzyskiwał już w  $400^\circ\text{C}$ . Powstawanie zasadowego azotanu lantanu wykazali także Wendlandt [20] i Moeller [12]. Temperatura całkowitego przekształcenia się azotanu w tlenek lantanu oznaczona przez Kato [8] jest jeszcze wyższa od podanej przez nas.

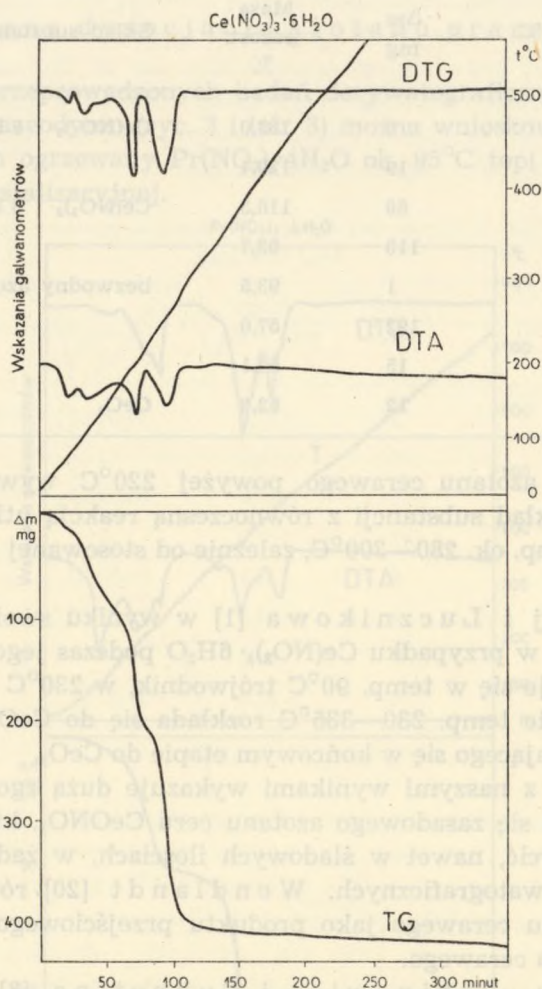
### Termiczna dysocjacja azotanu cerawego

Pomiary derywatograficzne termicznego rozkładu sześćohydratu azotanu ceru zostały przeprowadzone z różnymi szybkościami ogrzewania próbek, które były umieszczone w zwykłym tygielku platynowym lub w tygielku złożonym z 5 płaskich talerzyków platynowych, warstwowo nałożonych na cienką rurkę platynową, wewnątrz której znajdowała się termopara. Pomimo różnych warunków pomiarów uzyskane wyniki są raczej do siebie zbliżone, stadia pośrednie zdecydowanie bardzo krótkotrwałe i z tego powodu trudne do wyizolowania i oznaczenia ich danych.

Przytaczamy dla ilustracji derywatogram azotanu cerawego, którego próbka o masie 700 mg była umieszczona w tygielku pięciotalerzowym i ogrzewana z szybkością  $1,5^\circ\text{C}$  na minutę do  $600^\circ\text{C}$ .

W warunkach tych uzyskano najwyraźniej zaznaczone przejściowe produkty pośrednie: trójwodnik w temp. ok.  $160^\circ\text{C}$  po stopniowo oddawanych drobinach wody i także stopniowo zmieniających się reakcjach endotermicznych; dalsze ogrzewanie wywoływało ostre przejście w endo-

termicznej reakcji do stanu bezwodnego azotanu ceru w zakresie temp. 210—220°C.



Ryc. 2. Derywatogram  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$   
 $m=700$  mg; szybkość ogrzewania  $V=2^\circ C/min$ .  
 czułości: TG=500 mg, DTG=1:5, DTA=1:20

Uzupełnić tu jednak należy, że w kilkunastu wykonanych przez nas pomiarach w podobnych warunkach zawsze uzyskiwałyśmy bardzo wyraźne załamanie na krzywej TG w tym zakresie temperatur, przy prawie niezmienionych pozycjach DTA i DTG, ale zawartość procentowa pozostałej w tyglu masy substancji wahała się w granicach od 93 do 97% i zawsze była niższa od 100%, co dowodzi, że w danym zakresie temperatur zaczynał się jednocześnie dalszy rozkład bezwodnego azotanu cerawego.



Tab. 2. Termiczna dysocjacja azotanu cerawego  
 ( $m_0=700$  mg)

Zakres temp. °C	$\Delta m$ mg	Masa pozost. %	Skład substancji	Teoret. %
20—40	0	133,0	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	133,1
40—90	19	129,4		
90—160	69	116,3	$Ce(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	116,6
160—210	119	93,7		
210—223	1	93,5	bezwodny azotan (?)	100,0
223—290	192	57,0		
290—380	15	54,1		
380—500	12	52,8	$CeO_2$	52,8

Ogrzewanie azotanu cerawego powyżej  $220^\circ C$  wywoływało bardzo gwałtowny rozkład substancji z równoczesną reakcją utlenienia ceru do  $CeO_2$  już od temp. ok.  $280-300^\circ C$ , zależnie od stosowanej szybkości ogrzewania.

Ambrozij i Lucznikowa [1] w wyniku swoich badań doszli do wniosku, że w przypadku  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  podczas jego termicznej dysocjacji uzyskuje się w temp.  $90^\circ C$  trójwodnik, w  $230^\circ C$  odwodnioną sól, która w zakresie temp.  $230-335^\circ C$  rozkłada się do  $CeONO_3$  i następnie do  $Ce_2O_3$  utleniającego się w końcowym etapie do  $CeO_2$ .

Porównanie z naszymi wynikami wykazuje dużą zgodność, z wyjątkiem tworzenia się zasadowego azotanu ceru  $CeONO_3$ , którego nie udało się nam uchwycić, nawet w śladowych ilościach, w żadnym z licznych pomiarów derywograficznych. Wendlandt [20] również nie uzyskał tlenoazotanu cerawego jako produktu przejściowego dysocjacji termicznej azotanu cerawego.

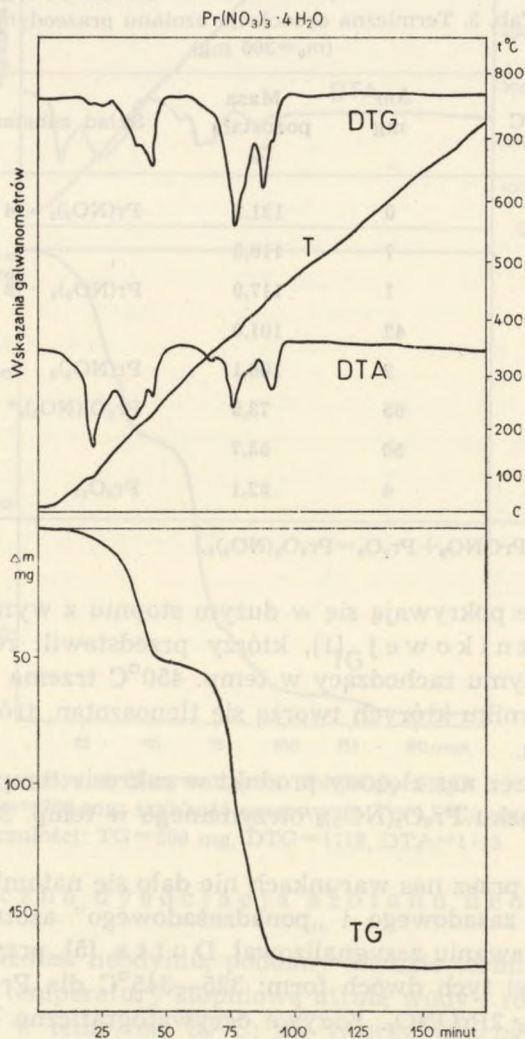
Cziżikow, Rabinowicz i Subbotina [3] w końcowych wnioskach swej pracy cytują o wiele niższe w stosunku do naszych wyników temperatury procesu dehydratacji azotanu cerawego oraz powstawania tlenku cerowego; są to jednak temperatury, w których pojawiają się w nieznacznych ilościach dane produkty rozpadu termicznego, ale całkowite przekształcenie substancji następuje w temperaturach wyższych. Czas ogrzewania badanej próbki nie wchodzi tutaj w rachubę, bowiem autorzy zastosowali szybkość ogrzewania o wiele większą ( $10^\circ C/min.$ ) niż w naszych pomiarach. Cziżikow i współprac. [3] wyjaśnili, że endotermiczny efekt, zaznaczony na krzywej DTA z minimum w  $260^\circ C$ , związany jest z całkowitym przeobrażeniem azotanu w  $CeO_2$ , co zostało



potwierdzone przez nich rentgenograficznie. Pod tym względem wyniki nasze wykazują dużą zgodność.

### Termiczna dysocjacja azotanu prazeodymu

W wyniku przeprowadzonych badań derywatograficznych czterowodnego azotanu prazeodymu (ryc. 3 i tab. 3) można wnioskować, że w badanych warunkach ogrzewany  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ok.  $95^\circ\text{C}$  topi się z częściową utratą wody krystalizacyjnej.



Ryc. 3. Derywatogram  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
 $m=300$  mg; szybkość ogrzewania  $V=4,5^\circ\text{C}/\text{min}$ .  
 czułości: TG=200 mg, DTG=1:5, DTA=1:10



Trójwodnik azotanu prazeodymu tworzy się w zakresie temp. 125—130°C (lekkie załamanie na krzywej TG przy równoczesnym utrzymaniu poziomu na krzywych DTG i DTA).

W zakresie ok. 310—400°C następuje rozkład azotanu w ten sposób, że część azotanu prazeodymu przekształca się w tlenoazotan, część zaś przechodzi w tlenek, wskutek czego skład substancji można przedstawić wzorem  $2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{PrONO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$ . Powyżej 450°C uzyskuje się  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  jako końcowy produkt rozpadu termicznego.

Tab. 3. Termiczna dysocjacja azotanu prazeodymu  
( $m_0=300$  mg)

Zakres temp. °C	$\Delta m$ mg	Masa pozostała %	Skład substancji	Teoret. %
20—65	0	121,2	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	122,0
65—125	7	118,3		
125—130	1	117,9	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	116,5
130—250	42	101,0		
250—310	2	100,1	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	100,0
310—400	65	73,9	$\text{Pr}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_8^*$	72,7
400—450	50	53,7		
450—600	4	52,1	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	52,07

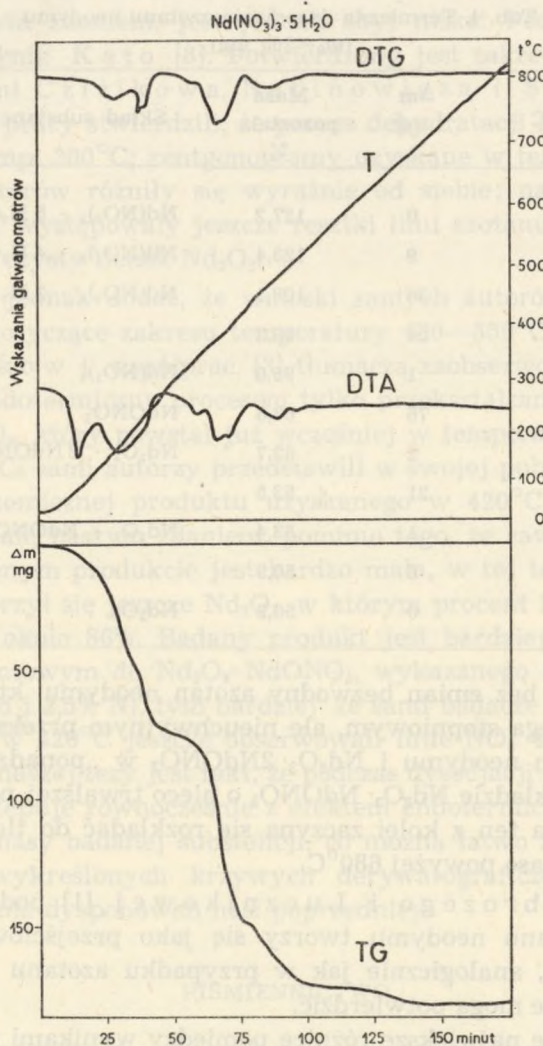
\*  $2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{PrONO}_3 + \text{Pr}_2\text{O}_3 = \text{Pr}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_8$ .

Wyniki nasze pokrywają się w dużym stopniu z wynikami A m b r o ż e g o i L u c z n i k o w e j [1], którzy przedstawili rozkład termiczny azotanu prazeodymu zachodzący w temp. 450°C trzema równaniami chemicznymi, w wyniku których tworzą się tlenoazotan, trójtlenek i dwutlenek prazeodymu.

Uzyskany przez nas złożony produkt w zakresie temp. 310—400°C posiada skład związku  $\text{Pr}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_8$  otrzymanego w temp. 320°C przez S a r k a r a [15].

W badanych przez nas warunkach nie dało się natomiast uchwycić oddzielnych form zasadowego i „ponadzasadowego” azotanu prazeodymu, o których powstawaniu zasygnalizował D u t t a [5], przytaczając również zakresy trwałości tych dwóch form: 325—345°C dla  $\text{PrONO}_3$  oraz 365—390°C dla  $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PrONO}_3$ . Krzywe derywatograficzne DTG i DTA wykazują możliwość przebiegu reakcji rozkładu w dwóch stadiach, ale wyodrębnienie tych dwóch form w naszych warunkach było niemożliwe; krzywa TG wykazuje tylko lekkie, bardzo nieznaczne wygięcie (ryc. 3).





### Termiczna dysocjacja azotanu neodymu

Pięciowodny azotan neodymu, poddany analizie termicznej, wykazuje w miarę wzrostu temperatury stopniową utratę wody i równocześnie topnienie substancji w temp. ok.  $80^\circ\text{C}$ ; nie tworzy jakichś trwalszych hydratów pośrednich. Całkowita dehydratacja azotanu neodymu następuje ok.  $270^\circ\text{C}$  (częściowo rozłożony — tab. 4).

W zakresie temp.  $270\text{--}300^\circ\text{C}$  w badanych warunkach pomiaru utrzy-



Tab. 4. Termiczna dysocjacja azotanu neodymu  
 ( $m_0=300$  mg)

Zakres temp. °C	$\Delta m$ mg	Masa pozostała %	Skład substancji	Teoret. %
20—60	0	127,2	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	127,3
60—120	9	123,4	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	121,8
120—205	36	108,1	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	110,9
205—270	28	96,3		
270—305	1	95,8	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	100,0
305—425	76	63,6	$\text{NdONO}_3$	70,3
425—435	2	62,7	$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{NdONO}_3$	59,1
435—520	21	53,5		
520—580	1	53,4	$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{NdONO}_3$	57,4
580—680	6	50,9		
powyżej 630	0	50,9	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	50,9

muje się prawie bez zmian bezwodny azotan neodymu, który w wyższej temperaturze ulega stopniowym, ale nieuchwytnym przekształceniom poprzez tlenoazotan neodymu i  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NdONO}_3$  w „ponadzasadowy” azotan neodymu o składzie  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{NdONO}_3$  o nieco trwalszej postaci w zakresie 520—580°C, a ten z kolei zaczyna się rozkładać do tlenku neodymu, osiągając stałą masę powyżej 680°C.

Według Ambrożego i Lucznikowej [1] podczas dysocjacji termicznej azotanu neodymu tworzy się jako przejściowy produkt — azotyn neodymu, analogicznie jak w przypadku azotanu lantanu; czego nasze pomiary nie mogą potwierdzić.

Wydaje się, że największe różnice pomiędzy wynikami poszczególnych autorów występują w przypadku omawiania dysocjacji termicznej właśnie azotanu neodymu.

Ambrożej i Lucznikowa [1] stwierdzili utrzymanie się bezwodnego azotanu neodymu jeszcze w temp. 400°C. Według Dutta [5] rozkład następuje o wiele wcześniej — w zakresie temp. 325—345°C tworzy się  $\text{NdONO}_3$  i następnie przekształca się w  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NdONO}_3$ , trwały w temp. 365—395°C.

Nasze wyniki zbliżone są do wyników Dutta, również i Wendlanda [20], wykazując rozkład azotanu neodymu od ok. 300°C i tworzenie się zasadowych azotanów neodymu. Natomiast temperatura całkowitego przekształcenia się substancji w tlenek neodymu, podana przez tych



autorów, naszym zdaniem, jest jednak zbyt niska. Pod tym względem zgodny jest wynik Kato [8]. Potwierdzony jest także badaniami rentgenograficznymi Cziżikowa, Rabinowicza i Subbotiny [3], którzy w swej pracy stwierdzili, że proces dehydratacji azotanu neodymu zachodzi do temp. 300°C; rentgenogramy uzyskane w temp. 350° i 420°C przez tych autorów różniły się wyraźnie od siebie; na rentgenogramie w temp. 590°C występowały jeszcze resztki linii azotanu. W 700°C autorzy ci uzyskali czysty tlenek  $Nd_2O_3$ .

Pragniemy jednak dodać, że wnioski samych autorów przedstawione w ich pracy, dotyczące zakresu temperatury 480—550°C są inne, mianowicie Cziżikow i współprac. [3] tłumaczą zaobserwowany w tym zakresie efekt endotermiczny procesem tylko przekształcania się siatki krystalicznej  $Nd_2O_3$ , który powstał już wcześniej w temperaturze nieco wyższej od 400°C. Ci sami autorzy przedstawili w swojej publikacji także wynik analizy chemicznej produktu uzyskanego w 420°C (75,7% Nd oraz 0,49% N). Jednak, naszym zdaniem, pomimo tego, że zawartość procentowa azotu w danym produkcie jest bardzo mała, w tej temperaturze jednak nie wytworzył się jeszcze  $Nd_2O_3$ , w którym procent Nd powinien wynosić przecież około 86%. Badany produkt jest bardziej zbliżony swoim składem procentowym do  $Nd_2O_3 \cdot NdONO_3$ , wykazanego w naszych badaniach (77,8% Nd i 2,5% N), tym bardziej że sami badacze rentgenogramów stwierdzili, że w 420°C jeszcze obserwowali linie  $NO_3$ . Drugim dowodem potwierdzenia naszej tezy jest fakt, że podczas dysocjacji termicznej powyżej 480°C występuje równocześnie z efektem endotermicznym także i kolejny ubytek masy badanej substancji, co można łatwo zaobserwować na jednocześnie wykreślonych krzywych derywatograficznych DTA, DTG i TG, którymi nie dysponowali nasi poprzednicy.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Амброжий М. Н., Лучникова Е. Ф.: [в:] Труды II совещания по термохимии в г. 1957, Москва 1961, стр. 304—308.
2. Berlin N.: Svenska Akad. Handl. 1835, 212; [cyt.] Vickery [19].
3. Чижиков Д. М., Рабинович Б. Н., Субботина Е. А.: Ж. неорг. хим. 10, 2527—2534 (1965).
4. Debray H.: Compt. rend. 96, 828 (1883).
5. Dutta N. K.: Science and Culture 9, 166—167 (1943).
6. Dutta N. K.: J. Indian Chem. Soc. 22, 97—101 (1945); [cyt.] Chem. Abstr. 40, 33537 (1946).
7. Friend J. N., Hall D. A.: J. Chem. Soc. 1938, 1920—1921.
8. Kato T.: J. Chem. Soc. Japan 52, 774—777 (1931); [cyt.] Pascal [13] s. 960.
9. Marsh J. K.: J. Chem. Soc. 1941, 561—562.
10. Marsh J. K.: J. Chem. Soc. 1946, 17—20.
11. Marsh J. K.: J. Chem. Soc. 1947, 1084—1086.



12. Moeller T., Aftandilian V. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5249—5250 (1954).
13. Pascal P.: *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. T. VII, Paris 1959.
14. Quill L., Robey R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2591 (1937).
15. Sarkar N.: *Bull. Soc. Chim.* **42**, 185 (1927); [cyt.] Trombe F. i współprac. [17] s. 967.
16. Somiya T., Shizo H.: *J. Soc. Chem. Ind. Japan — Suppl. Binding* **34**, 11, 459, 461 (1931); [cyt.] Pascal P. [13] s. 960.
17. Trombe F., Loriers J., Gaume-Mahn F., Henry La Blanchetais Ch.: *Éléments de terres rares* [w:] Pascal P. [17] t. VII, cz. II, ss. 568—975.
18. Vickery R. C.: *J. Chem. Soc.* **1949**, 2508.
19. Vickery R. C.: *Chemistry of Lanthanons*, London 1953.
20. Wendlandt W. W.: *Anal. Chim. Acta* **15**, 435 (1956).

### РЕЗЮМЕ

Приводятся результаты исследований по термическому разложению гидратированных легких лантанидов:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Исследования проводились при помощи дериватографа типа OD 102, системы F. Paulik—J. Paulik—L. Erdey.

Полученные результаты сравнивались с соответствующими данными других авторов, занимающихся исследованиями в этой области.

### SUMMARY

The results of the research on the thermal dissociation of hydrated nitrates of light lanthanides:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , were presented in the paper. The research was carried out with the use of a OD 102 type derivatograph of F. Paulik's—J. Paulik's—L. Erdey's system.

The obtained results were discussed in comparison with corresponding data of other authors in this field.