

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

Michalina DĄBKOWSKA, Anna BRONISZEWSKA

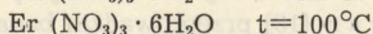
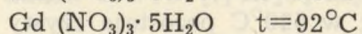
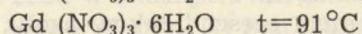
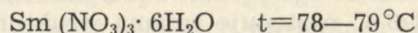
**Derywatograficzne badania termicznego rozkładu uwodnionych azotanów lantanowców. II. Termiczny rozkład azotanów Sm, Gd i Er**

Дериватографические исследования термического разложения гидратированных нитратов лантанидов. II. Термическое разложение нитратов Sm, Gd и Er

Derivatographic Investigations of Thermal Decomposition of the Rare-Earth Metal Nitrate Hydrates. II. Thermal Decomposition of Sm, Gd and Er Nitrates

W uzupełnieniu danych związanych z rozkładem termicznym azotanów lantanowców, przedstawionych w poprzedniej pracy [4], dołączamy z kolei wyniki badań odnośnie uwodnionych azotanów samaru, gadolinu i erbu.

Quill, Robey [10] oznaczyli temperatury topnienia tych związków:



Wymienione hydraty azotanów, według Moellera i Aftandiliana [9], tracą wodę krystalizacyjną pod wpływem ogrzewania i przekształcają się w zakresie temp. 150—300°C w zasadowe azotany. O pięciowodnym azotanie gadolinu, krystalizującym w układzie jednoskośnym, wspomina Sarkar [11]; uzyskał on także azotan gadolinu, który przedstawił wzorem:  $3\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . O tworzeniu się trwałych na powietrzu azotanów lantanowców o składzie  $\text{Ln}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_8$  publikował również Marsh [8].

Dutta [5] w wyniku badań za pomocą miareczkowania termometrycznego i rozkładu termicznego zasadowych azotanów lantanowców cięższych (Y, Yb i Gd) stwierdził, że w wyższych temperaturach ulegają one przekształceniu, tworząc produkty o składzie analogicznym  $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_5$ . Przy tym Dutta zwrócił uwagę na fakt, że gadolin jest pierwiastkiem jak gdyby pośrednim pomiędzy lantanowcami lżejszymi i cięższymi, a je-

go azotan podczas termicznej dysocjacji może przyjmować także strukturę azotanów zasadowych  $GdONO_3$  i „ponadzasadowych”  $Gd_2O_3 \cdot 2GdONO_3$ .

Według badań *Marsha* [8] zasadowy azotan samaru przyjmuje tylko formę przedstawioną wyżej dla lantanowców ciężkich. *Wendlandt* [12] również zwrócił uwagę, że sześciowodny azotan samaru podczas dysocjacji termicznej zachowuje się inaczej od analogicznych azotanów lantanu, prazeodymu i neodymu, mianowicie  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  rozkłada się z równoczesnym oddawaniem wody krystalizacyjnej wprost do  $SmONO_3$  i następnie do tlenku samaru, bez przyjęcia postaci bezwodnego azotanu samaru.

Rozkład termiczny sześciowodnego azotanu samaru badali także *Ambrożij* i *Lucznikowa* [1], którzy stwierdzili, że wydzielanie wody następuje w zakresie temp. 70—400°C, azotan samaru rozkłada się w 430°C do tlenoazotanu według reakcji:  $2Sm(NO_3)_3 + 4NO_2 + O_2$  i przy dalszym ogrzewaniu zachodzi całkowity rozkład w temp. 540°C do trójtlenku samaru:  $2SmONO_3 = Sm_2O_3 + 2NO_2 + O$ .

*Cziżikow*, *Rabinowicz* i *Subbotina* [3] przebadali rozkład uzyskanego gadolinu o składzie  $Gd(NO_3)_{3,1} \cdot 5,3H_2O$ , zawierającego zanieczyszczenia poniżej 0,01%. W oparciu o krzywe termograficzne DTA i rentgenogramy produktów rozkładu termicznego oraz badania przenikliwości magnetycznej tych związków w odpowiednich temperaturach, autorzy ci stwierdzili, że dehydratacja badanej soli jest dwustopniowa w 100—147°C i 147—305°C; następnie w zakresie 305—513°C azotan gadolinu rozkłada się z wytworzeniem tlenku gadolinu, z tym że w początkowym stadium do 378°C następuje zmiana struktury krystalicznej azotanu gadolinu z wydzielaniem części tlenków azotu, a od 378 do 513°C powstają tlenki gadolinu; w 520°C pozostaje czysty produkt  $Gd_2O_3$ .

*Wendlandt* i *Bear* [13] przeprowadzili badania nad termicznym rozkładem wielu uwodnionych soli lantanowców cięższych, obejmujących między innymi czterowodne azotany gadolinu i erbu. Według tych autorów  $Gd(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$  podczas termicznej dysocjacji zachowuje się analogicznie do azotanu samaru, przechodzi wprost w zasadowy azotan  $GdONO_3$ , ale na krzywej DTA nie uzyskuje się wyraźnego odcinka horyzontalnego odpowiadającego temu stanowi. W temp. 585°C tworzy się produkt stanowiący według tych badaczy prawdopodobnie mieszaninę  $Gd_2O_3$  i  $GdONO_3$ , której skład raczej przypadkowo odpowiada stechiometrycznemu połączeniu z przypisanym mu wzorem  $Gd_2O_3 \cdot GdONO_3$ . Tlenek gadolinu uzyskuje się powyżej 700°C.

*Babiczeskaja* i *Perelman* [2] opierając się na termogravimetrycznych badaniach czterowodnego azotanu gadolinu, wykazali, że sól ta topi się w 90°C, ogrzewana nadal do 232°C posiada jeszcze dwie wody w drobinie; od 370°C zaczyna się rozkład azotanu, w zakresie 416—448°C

utrzymuje się jako  $GdONO_3$ . Kolejne zaobserwowane efekty doprowadziły autorów do wniosku, że tworzy się produkt o wzorze  $Ln_4O_3(NO_3)_2$  i po ostatnim efekcie endotermicznym od  $582^\circ C$  powstaje tlenek gadolinu.

Tematykę rozkładu termicznego azotanu gadolinu podjęli także D w o r n i k o w a, S e w o s t j a n o w i A m b r o ż i j [6], stosując do badań termograficznych pirometr Kurnakowa i derywatograf Paulik-Paulik-Erdey. Autorzy ci stwierdzili, że na uzyskanych przez nich derywatogramach  $Gd(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ , ogrzewanego z szybkością  $10^\circ$  na minutę, wykazane jest 6 endotermicznych efektów. Pierwszy z efektów (podwójny) wskazuje na topnienie substancji ( $90^\circ$ ) i częściowy jej rozkład ( $110^\circ$ ) z wydzielaniem 1,87% tlenków azotu. W  $220^\circ C$  obserwuje się utratę masy w 21,25%; w  $410^\circ C$  zachodzi wydzielanie brunatnych tlenków azotu i w tej temperaturze produkt jest już całkowicie odwodniony, a ogólna utrata masy wynosi 45,62%. Następne etapy w  $510$  i  $610^\circ C$  — to wydzielanie tlenków azotu, a ogólna utrata masy 56,87%. Powyżej  $610^\circ C$  nie obserwuje się już strat masy substancji, jedynie efekt endotermiczny w zakresie temp.  $740$ — $820^\circ C$ ; badany debeyogram powstałego produktu w temp.  $760$ — $780^\circ C$  wskazywał na wyraźną strukturę  $Gd_2O_3$ .

Na temat termicznej dysocjacji azotanu erbu jest o wiele mniej danych w literaturze. W e n d l a n d t i B e a r [13] doświadczalnie stwierdzili, że wyniki w przypadku azotanu erbu są zasadniczo podobne do wyników rozkładu termicznego azotanu gadolinu, a ich krzywe termograficzne różnią się przede wszystkim tym, że na krzywej DTA azotanu erbu nie uzyskuje się poziomego odcinka, odpowiadającego mieszaninie tlenku i tlenoazotanu erbu; tlenek erbu w badanych warunkach tworzył się w zakresie  $500$ — $600^\circ C$ . Według badań K a t o [7]  $Er_2O_3$  uzyskuje się w temp.  $680^\circ C$ .

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Odczynniki chemiczne

Badane azotany uzyskiwano z tlenków poszczególnych lantanowców  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  i  $Er_2O_3$  (wszystkie o czystości 99,8% produkcji Katedry Chemii Nieorganicznej UMCS) przez roztwarzanie ich na gorąco w kwasie azotowym i odparowanie roztworów na łaźni wodnej aż do pojawienia się pierwszych kryształów. Końcową krystalizację azotanów przeprowadzono w suszarce próżniowej w temp.  $20^\circ C$  i próżni 0,05 atm.

Analitycznie stwierdzono, że uzyskano tym sposobem następujące hydraty azotanów lantanowców:  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  oraz  $Er(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ .

## Aparatura

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

Tok postępowania był analogiczny do opisanego w poprzedniej pracy [4]. Do badań użyto zwykle tygielki platynowe z wgłębieniami na termoparę oraz tygielki złożone z 5 płaskich talerzyków platynowych warstwowo nałożonych na cienką rurkę platynową, otaczającą termoparę podczas pomiaru derywatograficznego.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

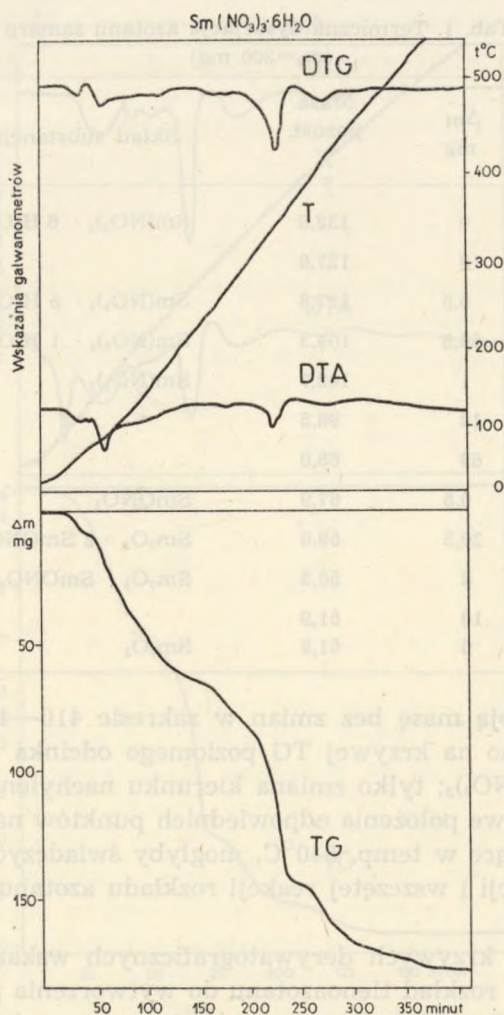
### Termiczna dysocjacja azotanu samaru

Zakresy temperatur przekształcania się azotanu samaru w poszczególne produkty pośrednie podczas jego termicznej dysocjacji do tlenku samaru okazały się najwyraźniejsze na derywatogramach przeprowadzonych pomiarów, gdy próbki badanego  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  były umieszczone w tyglu złożonym z pięciu płaskich talerzyków platynowych (ryc. 1).

Sześciowodny azotan samaru, badany w naszych warunkach, tracił jedną drobinę wody krystalizacyjnej poniżej  $70^\circ\text{C}$ , następnie zaczynał topić się w  $79^\circ\text{C}$  z równoczesnym stopniowym oddawaniem pozostałej wody krystalizacyjnej. Całkowita dehydratacja następuje ok.  $200^\circ\text{C}$ , ale azotan w stanie bezwodnym nie jest trwały i ulega dalszym przekształceniom z wydzielaniem tlenków azotu. W zakresie tylko kilku stopni około temperatury  $370^\circ\text{C}$  utrzymuje się tlenoazotan samaru, który nadal ogrzewany rozkłada się częściowo do tlenku w zakresie  $380\text{--}435^\circ\text{C}$ , tworząc produkt o składzie  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 2\text{SmONO}_3$ . Rozkład kończy się w temp. ok.  $580^\circ\text{C}$  całkowitym przekształceniem azotanu w tlenek samaru.

Porównanie wyników naszych z wynikami Ambrożego i Lucznikowej [1] wykazuje dużą zgodność pod względem stwierdzenia tworzenia się tlenoazotanu samaru jako produktu przejściowego oraz temperatury całkowitego jego rozkładu do tlenku samaru. Natomiast temperatura całkowitej dehydratacji azotanu samaru wykazana przez nas jest o wiele niższa od wskazanej przez Ambrożego i Lucznikową; nie ma ona jednak zasadniczego znaczenia, gdyż, jak stwierdzono, bezwodny  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  jest rzeczywiście bardzo nietrwały i rozkłada się dalej do  $\text{SmONO}_3$ .

Wendlandt w swoich pomiarach w ogóle nie zaobserwował przejścia w stan bezwodny azotanu samaru [12]. Zastosowanie specjalnego tygla w pomiarach derywatograficznych pozwoliło nam na uchwycenie zakresu temperatur istnienia bezwodnego  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ .



Ryc. 1. Derywatogram  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 $m=300$  mg; szybkość ogrzewania  $V=1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ .  
 czułości: TG=200 mg, DTG=1:5, DTA=1:10  
 (tygiel złożony z 5 płaskich talerzyków platynowych)

### Termiczna dysocjacja azotanu gadolinu

Na uzyskanych krzywych TG, DTG i DTA termicznej dysocjacji pięciowodnego azotanu gadolinu (ryc. 2) zaznaczona jest bardzo wyraźnie temperatura topnienia badanej substancji ( $92^\circ\text{C}$ ) i rozkład hydratu w zakresie temp.  $75\text{--}410^\circ\text{C}$  z utratą masy, odpowiadającej wydzielonej wodzie krystalizacyjnej i części tlenków azotu, aż do wytworzenia się tlenoazotanu gadolinu, jedynego nieco trwalszego produktu pośredniego, któ-

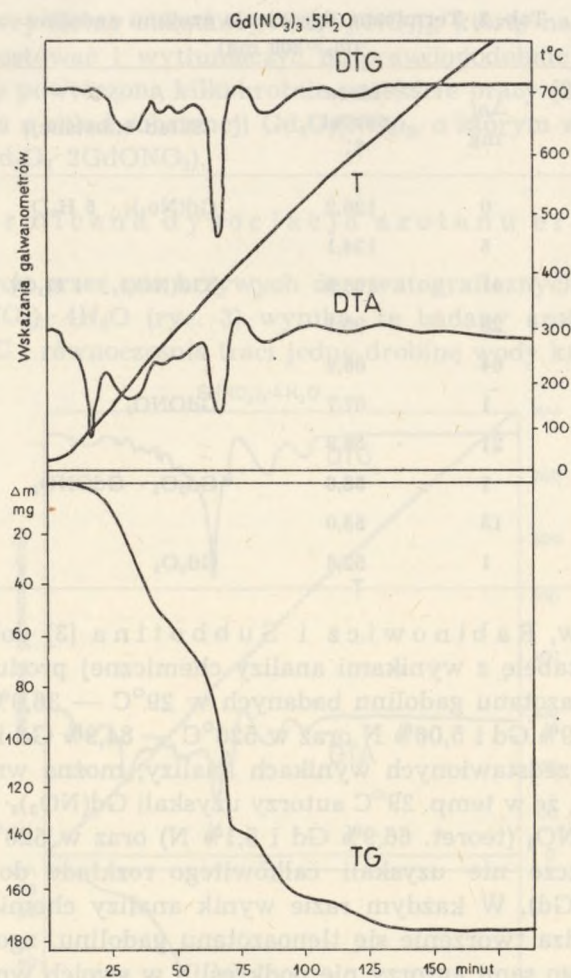
Tab. 1. Termiczna dysocjacja azotanu samaru  
 ( $m_0=300$  mg)

Zakres temp. °C	$\Delta m$ mg	Masa pozost. %	Skład substancji	Teoret. %
20—50	0	132,0	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	132,1
50—70	10	127,6		
70—75	0,5	127,3	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	126,8
75—200	52,5	104,3	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	105,4
200—210	1	102,7	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	100,0
210—270	12	98,5		
270—370	69	68,0		
370—380	0,5	67,9	$\text{SmONO}_3$	67,9
380—435	20,5	59,0	$\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SmONO}_3$	59,8
435—500	6	56,3	$\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot \text{SmONO}_3$	55,9
500—580	10	51,9		
> 580	0	51,9	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	51,8

ry utrzymuje swoją masę bez zmian w zakresie 410—430°C. Natomiast nie zaobserwowano na krzywej TG poziomego odcinka odpowiadającego bezwodnemu  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ ; tylko zmiana kierunku nachylenia krzywej TG i równocześnie zerowe położenia odpowiednich punktów na krzywych DTG i DTA, przypadające w temp. 340°C, mogłyby świadczyć o kończącej się reakcji dehydratacji i wszczętej reakcji rozkładu azotanu z wydzieleniem tlenków azotu.

Dalsza analiza krzywych derywatograficznych wskazuje, że od 430° do 530° następuje rozkład tlenoazotanu do wytworzenia produktu o składzie  $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{GdONO}_3$ , który utrzymuje swoją masę w obrębie kilku stopni i w końcowym etapie od 540°C przekształca się w tlenek gadolinu. W badanych przez nas warunkach całkowite przekształcenie w tlenek następuje w 630°C.

W przypadku termicznej dysocjacji azotanu gadolinu największą zgodność w porównaniu z naszymi wykazują wyniki W e n d l a n d t a i B e a r a [13]. O możliwości powstawania zasadowego i ponadzasadowego azotanu gadolinu twierdził także D u t t a [5], z tym że oznaczony przezeń stosunek tlenu do tlenoazotanu gadolinu wynosił jak 1:2. W badanych przez nas warunkach częściej uzyskiwałyśmy produkty o składzie zbliżonym do wykazywanego przez W e n d l a n d t a, czyli w stosunku  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{GdONO}_3 = 1:1$ , ale bywały przypadki uzyskania przez nas produktu przejściowego o składzie wymienionym przez D u t t a. Do rozstrzygnięcia



Ryc. 2. Derywatogram  $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

$m=300$  mg; szybkość ogrzewania  $V=4,5^\circ C/min$ .

czułości: TG=200 mg, DTG=1:5, DTA=1:10

dyskusji, czy tego typu produkty dysocjacji należą do związków, czy też stanowią po prostu mieszaninę tlenku i tlenoazotanu o przypadkowej proporcji stechiometrycznej, należałoby przebadać dokładniej struktury tych połączeń. W każdym razie można podkreślić powtarzalność powstawania tego rodzaju produktów wraz z wyraźnymi na derywatogramach efektami cieplnymi dla omawianego etapu reakcji rozkładu.

Według danych Babczeskiej i Perelmana [2], bezwodny azotan gadolinu przekształcał się w  $GdONO_3$  i następnie w  $Gd_4O_3(!)(NO_3)_2$ , niespotykany w żadnej z poprzednich prac.

Tab. 2. Termiczna dysocjacja azotanu gadolinu  
( $m_0=300$  mg)

Zakres temp. °C	$\Delta m$ mg	Masa pozost. %	Skład substancji	Teoret. %
20—75	0	126,2	$Gd(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$	126,2
75—100	5	124,1		
100—250	41	106,9	$[Gd(NO_3)_3 \cdot 1 H_2O]$	105,2
250—340	28	95,1		
340—410	64	68,2		
410—430	1	67,7	$GdONO_3$	68,5
430—530	21	58,9		
530—540	1	58,6	$Gd_2O_3 \cdot GdONO_3$	58,0
540—630	13	53,0		
> 630	1	52,6	$Gd_2O_3$	52,8

Cziżikow, Rabinowicz i Subbotina [3] dołączyli w swojej publikacji tabelę z wynikami analizy chemicznej produktów dysocjacji termicznej azotanu gadolinu badanych w 29°C — 36,0% Gd i 9,1% N, w 310°C — 66,9% Gd i 5,06% N oraz w 520°C — 84,9% Gd i 0,0% N. Opierając się na przedstawionych wynikach analizy, można wnioskować (nasze wyliczenia), że w temp. 29°C autorzy uzyskali  $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ; w temp. 310°C —  $GdONO_3$  (teoret. 66,9% Gd i 5,1% N) oraz w 520°C najprawdopodobniej jeszcze nie uzyskali całkowitego rozkładu do tlenku  $Gd_2O_3$  (teoret. 86,8% Gd). W każdym razie wynik analizy chemicznej w temp. 310°C potwierdza tworzenie się tlenoazotanu gadolinu, zgodnie z innymi badaczami, czego sami autorzy nie podkreślili w swoich wnioskach.

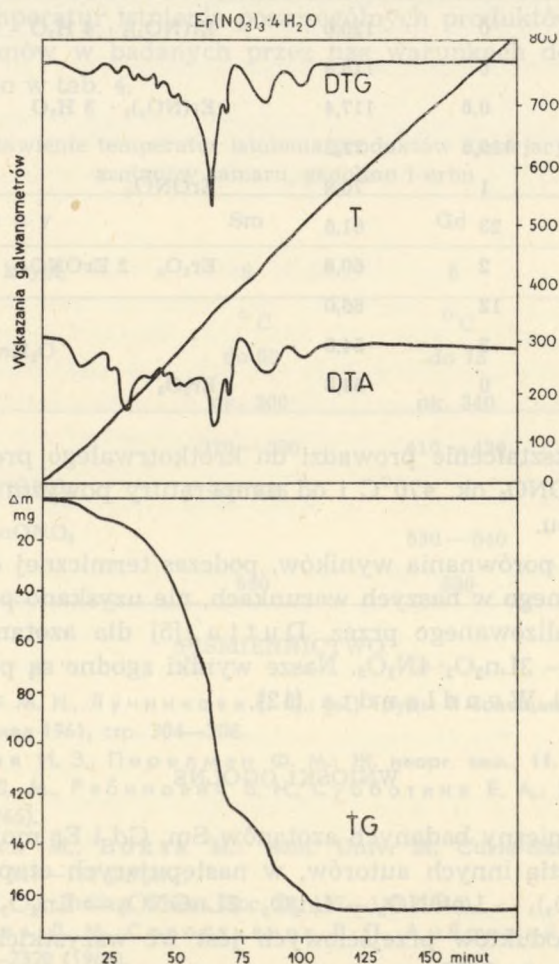
Derywatogramy  $Gd(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  uzyskane przez Dwornikową, Sewostjanową i Ambrożego [6] przy pomocy takiego samego aparatu, jaki był przez nas stosowany, zostały zinterpretowane przez tych autorów wyłącznie od strony efektów endotermicznych, zachodzących podczas dysocjacji azotanu gadolinu, bez określenia składu produktów przejściowych. Fakt ten upoważnił nas do omówienia naszych badań derywatograficznych tego związku (podjętych zresztą niezależnie i jeszcze przed poznaniem publikacji Dwornikowej i współprac., z wykazaniem zakresu temperatur istnienia produktów przejściowych rozkładu. Dwornikowa i współprac. [6] ograniczyli się tylko do notatki stwierdzającej, że ich wyniki składu produktów przejściowych pokrywają się z wynikami przedstawionymi przez Babiczeską i Perelmana [2]. Potwierdzenie wyników prowadzi w rezultacie do zaakceptowania przez



nich przejściowej formy substancji  $Gd_4O_3(NO_3)_2$ , którą, naszym zdaniem, należałoby sprostować i wytłumaczyć najprawdopodobniej omyłką drukarską, niestety powtórzoną kilkakrotnie w tekście pracy [2]. Według nas, chodzi tu chyba o skład substancji  $Gd_4O_5(NO_3)_2$ , o którym wspominał także Dutta ( $Gd_2O_3 \cdot 2GdONO_3$ ).

### Termiczna dysocjacja azotanu erbu

Z uzyskanych przez nas krzywych derywatograficznych rozkładu termicznego  $Er(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$  (ryc. 3) wynika, że badany azotan topi się w temp. ok.  $100^\circ C$  i równocześnie traci jedną drobinę wody krystalizacyjnej.



Ryc. 3. Derywatogram  $Er(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$   
 $m=300$  mg; szybkość ogrzewania  $V=4,5^\circ C/min.$   
 czułości: TG=200 mg, DTG=1:5, DTA=1:10

Trójhdydrat azotanu erbu istnieje w badanych przez nas warunkach w zakresie 120—140°C, następnie rozkłada się w temp. 140—380°C z wydzieleniem pozostałych drobin wody i w dużej części tlenków azotu, przekształcając się w tlenoazotan erbu, utrzymujący stałą masę do 400°C (tab. 3).

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

Zakres temp. °C	$\Delta m$ mg	Masa pozost. %	Skład substancji	Teoret. %
20—60	0	120,0	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	120,4
60—120	6	118,8		
120—140	0,5	117,4	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	115,3
140—380	115,5	71,2		
380—400	1	70,8	$\text{ErONO}_3$	69,4
400—470	23	61,6		
470—480	2	60,8	$\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ErONO}_3$	61,8
480—530	12	56,0		
530—550	3	54,8		
> 550	0	54,8	$\text{Er}_2\text{O}_3$	54,2

Dalsze przekształcenie prowadzi do krótkotrwałego produktu o składzie  $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ErONO}_3$  ok. 470°C i od temperatury powyżej 550°C do czystego tlenku erbu.

Jak widać z porównania wyników, podczas termicznej dysocjacji azotanu erbu, badanego w naszych warunkach, nie uzyskano produktu przejściowego, sygnalizowanego przez Dutta [5] dla azotanów lantanowców cięższych —  $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_5$ . Nasze wyniki zgodne są pod tym względem z wynikami Wendlanda [12].

#### WNIOSKI OGÓLNE

Rozkład termiczny badanych azotanów Sm, Gd i Er może być oddany, zgodnie z sugestią innych autorów, w następujących etapach:  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{LnONO}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{LnONO}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$ , jednakże najtrwalszym z produktów przejściowych jest we wszystkich przypadkach tylko tlenoazotan  $\text{LnONO}_3$ .

Porównanie derywatogramów uwodnionych azotanów samaru, gadolinu i erbu wykazuje dużą analogię termicznego rozkładu wszystkich trzech

badanych azotanów pod względem przekształcania się w odpowiednie tlenoazotany.

Stopniowe zmiany można zaobserwować w temperaturach końcowej dehydratacji badanych azotanów od Sm do Er; właściwie tylko z krzywych derywatograficznych azotanu samaru można wykazać temperaturę jego całkowitego odwodnienia, natomiast w przypadku azotanu erbu jest ona nieuchwytna, co dowodzi, że dehydratacja azotanu erbu zachodzi równocześnie z dalszym rozkładem azotanu.

Natomiast przeciwnie, zakres istnienia pośredniego (zawsze krótkotrwałego) produktu o składzie  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{LnONO}_3$  można zauważyć tylko na derywatogramie azotanu erbu.

Zakresy temperatur istnienia poszczególnych produktów rozkładu termicznego azotanów w badanych przez nas warunkach derywatograficznych zestawiono w tab. 4.

Tab. 4. Zestawienie temperatur istnienia produktów dysocjacji termicznej azotanów samaru, gadolinu i erbu

A z o t a n y	Sm	Gd	Er
ilość wód kryst.	6	5	4
	°C	°C	°C
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	do 50	do 75	do 60
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	ok. 200	ok. 340	—
$\text{LnONO}_3$	370—380	410—430	380—400
$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{LnONO}_3$	ok. 435		470—480
$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{LnONO}_3$		530—540	
$\text{Ln}_2\text{O}_3$	580	630	550

#### PIŚMIENNICTWO

1. Амброжий М. Н., Лучникова Е. Ф.: [в:] Труды II совещания по термохимии в г. 1957, Москва 1961, стр. 304—308.
2. Бабицкая И. З., Перелман Ф. М.: Ж. неорг. хим., **11**, 1817—1821 (1966).
3. Чижиков Д. М., Рабинович Б. Н., Субботина Е. А.: Ж. неорг. хим. **10**, 2527—2534 (1965).
4. Dąbkowska M., Boksa H.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **28**, 119—132 (1973).
5. Dutta N. K.: J. Indian. Chem. Soc. **22**, 107—110 (1945).
6. Дворникова Д. М., Севостьянов В. П., Амброжий М. Н.: Ж. неорг. хим. **14**, 2325—2328 (1969).
7. Kato T.: J. Chem. Soc. Japan **52**, 774—777 (1931).
8. Marsh J. K.: J. Chem. Soc. **1947**, 1084—1086.
9. Moeller T., Aftandilian V. D.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 5249 (1954).

10. Quill L. L., Robey R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1071 (1937).
11. Sarkar N.: *Ann. Chim. (Paris)* **8**, 239 (1927).
12. Wendlandt W. W.: *Anal. Chim. Acta* **15**, 435 (1956).
13. Wendlandt W. W., Bear J. L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12**, 276—280 (1960).

### РЕЗЮМЕ

Исследовалось термическое разложение  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Исследования проводились при помощи дериватографа типа OD 102 системы F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey. Термическое разложение исследуемых нитратов редкоземельных элементов протекает (в соответствии с предположениями авторов) по следующим этапам:  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{LnONO}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot m\text{LnONO}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$ .

В табл. 4 сопоставляются температурные области промежуточных продуктов термической диссоциации нитратов в исследуемых условиях.

### SUMMARY

The thermal dissociation of  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was examined with the use of a OD 102 type derivatograph of F. Paulik's — J. Paulik's — L. Erdey's system. The thermal decomposition of the examined nitrates of rare earth elements progresses in the following stages:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{LnONO}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot m\text{LnONO}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$ , in accordance with suggestions by other authors.

In table 4 range of temperatures existing of intermediate products of thermal dissociation of nitrates in the researched conditions is listed.