

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

Michalina DĄBKOWSKA, Maria KALBOWIAK

**Derywatograficzne badania termicznej dysocjacji węglanów  
lantanowców lekkich**

Derivatographic Investigations of the Thermal Dissociation of Light  
Lanthanon Carbonates

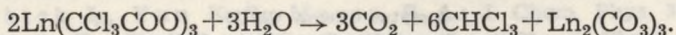
Дериватографические исследования термической диссоциации карбонатов  
легких лантанидов

Na temat termicznej dysocjacji węglanów lantanowców lekkich jest opublikowanych dość dużo prac badawczych, mimo to problem nadal pozostaje otwarty ze względu na możliwości praktycznego wykorzystywania danych o tworzeniu się, składzie i trwałości tych związków i ich produktów pośrednich, powstających podczas ogrzewania węglanów pierwiastków ziem rzadkich, zależnych od rozmaitych warunków przeprowadzania rozkładu badanych związków.

Badania termicznej dysocjacji węglanów cerytowych podjęli jako jedni z pierwszych Preiss i Rajner [8]. Do pomiarów stosowali oni próbki 250 mg ogrzewane w powietrzu i w strumieniu suchego  $\text{CO}_2$ . W wyniku badań wykazali, że w przypadku węglanów lantanu i neodymu krzywe termograwimetryczne przebiegu dysocjacji w powietrzu są analogiczne z krzywymi uzyskanymi w pomiarach w atmosferze  $\text{CO}_2$ . Na ogół rozkład węglanów w powietrzu zachodzi w niższych temperaturach niż w  $\text{CO}_2$ . Cer trójwartościowy utlenia się w powietrzu łatwiej kosztem tlenu atmosferycznego niż w  $\text{CO}_2$ , który redukuje do tlenku węgla. Preiss i Rajner w oparciu o badania produktów hydrolizy węglanów oraz ich rozkładu termicznego doszli do wniosku, że cząsteczki  $\text{CO}_2$  w strukturze węglanów cerytowych są związane różną mocą.

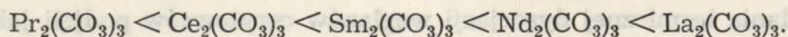
Szczegółowe badania dotyczące termicznej dysocjacji węglanu cerawego opublikowali w r. 1936 Blumenthal i Sotirova [2]. Murell,

Salutsky i Quill [6] przebadali w r. 1950 rozpad termiczny węglanów lantanu, neodymu i samaru, uzyskanych w reakcji homogenicznego ich wytrącania wskutek hydrolizy ich soli trójchlorooctanowych:



Uzyskane tym sposobem bardzo czyste krystaliczne węglany autorzy ci poddawali prażeniu wprost w piecach muflowych w temp 925°C. W wyniku swoich analiz zasugerowali wzory dla poszczególnych badanych węglanów:  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Wylczyli również stosunki molowe  $\text{CO}_2 : \text{Ln}_2\text{O}_3$ , które w analizowanych przez nich węglanach wyniosły: w przypadku lantanu — 2,98; neodymu — 2,95 i samaru — 2,82. Najniższą wartość tego stosunku w przypadku samaru w porównaniu z innymi lantanowcami, według tych badaczy można wytłumaczyć faktem, że samar przejawia tendencję do tworzenia zasadowego węglanu.

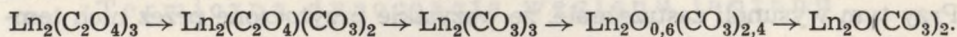
W r. 1960 Ambrożyj, Łuczniakowa i Sidorowa [1] przeprowadzili szczegółowe badania rozpadu termicznego węglanów lantanowców podgrupy ceru, opierając się na uzyskanych różnicowych krzywych termicznych DTA, które stanowiły podstawę do wykazania i oznaczania przemian fazowych, zakresów temperatur i efektów cieplnych tych przemian podczas stopniowego ogrzewania węglanów cerytówców. Niektóre dane liczbowe, uzyskane przez tych autorów (także i przez Preissa i Rajnera), zostaną przytoczone przy omawianiu naszych wyników dotyczących odpowiednich węglanów lantanowców i ich produktów przejściowych podczas dysocjacji termicznej. Autorzy ci brali do pomiarów stosunkowo bardzo małe próbki do badania — 20-miligramowe. Doszli do wniosku, że badane węglany pod względem ich trwałości termicznej można przedstawić w następującej kolejności:



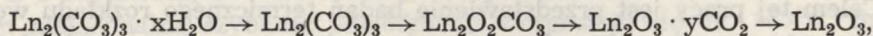
Domingues, Wilfong i Furlong [3] wśród opracowanych termograwimetrycznie zakresów temperatur tworzenia się tlenków lantanowców w wyniku termolizy badanych kilku soli lantanowców wymieniają, że półhydrat węglanu lantanu, ogrzewany z szybkością 2,5°C na minutę, rozkłada się do tlenku lantanu w temp. 845°C, natomiast jednohydrat węglanu cerawego w takich samych warunkach tworzy tlenek cerowy w 600°C. Przyspieszenie ogrzewania na 5° i 10°C na minutę podwyższa temperatury rozkładu tych soli do tlenków.

Glasner i Steinberg [4] w pracy swojej na temat termicznego rozkładu szczawianów lantanowców lekkich wspominają, że szczawiany, a także obojętne i zasadowe węglany pierwiastków ziem rzadkich, można przedstawić w następującej kolejności według stabilności tych soli:

$\text{Sm} < \text{Nd} < \text{La} < \text{Pr} < \text{Ce}$ . Badacze ci wykazali w swojej pracy następujące stadia pośrednie rozkładu termicznego:



Head i Holley [5] stwierdzili, że rozkład termiczny węglanów lantanowców można przedstawić według następującego schematu:



w którym  $x$  — ilość drobin wody w hydratách węglanów — przybiera różne wartości, zależnie od badanego związku, natomiast  $y$  (w związku  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CO}_2$ ) nie bywa mniejszy od jedności.

Pajakoff [7] przeprowadził termiczny rozkład węglanów lantanowców w atmosferze tlenu, pozostawiając badane próbki w piecach o różnych temperaturach. W swojej pracy przytacza uzyskane szczegółowe dane termicznego rozkładu od  $100^\circ\text{C}$  jednowodnego węglanu cerawego, jednowodnego węglanu prazeodymu i dwuwodnego węglanu neodymu, ogrzewanych do  $600^\circ\text{C}$  w atmosferze tlenu. Autor przypuszcza, że w badanych warunkach może powstawać węglan prazeodymu na czwartym stopniu utlenienia, wyróżniający się swoim zachowaniem podczas termicznego rozkładu (w porównaniu z węglanem neodymu lub innych pierwiastków ziem rzadkich) tym, że rozkłada się w wyraźnie niższej temperaturze ( $295\text{—}310^\circ\text{C}$ ) niż węglany lantanowców trójwartościowych (powyżej  $500^\circ\text{C}$ ).

Sastry i Yoganariisimhan [9] donoszą z kolei o możliwościach uzyskiwania trzech typów węglanów lantanowców, które można oddać wzorami:  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{CO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ . Tylko w przypadku termicznego rozpadu węglanu neodymu zaobserwowali pośredni związek  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0,3\text{CO}_2$ , który przechodzi dalej w tlenek neodymu.

Dwutlenojednowęglany lantanowców oraz ich rozkład termiczny były badane przez Turcotte'a, Sawyera i Eyringa [10]. Autorzy ci wykazali, że dwutlenojednowęglany pierwiastków ziem rzadkich mogą występować w trzech odmianach polimorficznych, o warstwowej strukturze krystalicznej typu tetragonalnego, jednoskośnego oraz heksagonalnego, a związki pośrednie  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CO}_2$  (o których donoszą inni autorzy) stanowią tylko mieszaninę  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (typu heksagonalnego) i  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Temperatury przemian polimorficznych poszczególnych dwutlenojednowęglanów z postaci tetragonalnej (I) w heksagonalną (II) oraz temperatury ich rozkładu i całkowitego przekształcenia się w tlenki danych lantanowców, wyznaczone przez tych autorów, są cytowane dalej w zestawieniu z naszymi wynikami. Autorzy ci wykonywali pomiary na automatycznej wadze Ainsworth, stosując różne szybkości ogrzewania pieca, od  $28^\circ$  do  $40^\circ\text{C}$  na godzinę; doszli do wniosku, że szybkość ogrzewania, preparatyka pró-

bek i wymiary kryształów, pobieranych do badania, mają większy wpływ na temperaturę rozpadu niż zastosowana w pomiarach różnica ciśnień  $\text{CO}_2$ . Przy tym wysunęli zastrzeżenie, że wszystkie przytoczone przez nich temperatury przemian fazowych lub rozkładu badanych substancji są bez wątplenia wyższe niż odpowiednie rzeczywiste wartości.

Celem tej pracy jest przedstawienie badań termicznego rozkładu węglanów lantanu, ceru, prazeodymu, neodymu i samaru przy użyciu derywatografu typu OD 102 (system F. Paulik—J. Paulik—L. Erdey) i porównanie ich z wynikami innych autorów.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Preparatyka węglanów lantanowców

Tlenki poszczególnych lantanowców o czystości 99,9% (produkcji Katedry Chemii Nieorganicznej UMCS) rozpuszczano w rozcieńczonym kwasie solnym; uzyskane roztwory nasycono gazowym  $\text{CO}_2$  i zadawano świeżo przyrządzonym roztworem węglanu amonowego. Wytrącone osady węglanów odpowiednich pierwiastków ziem rzadkich przemywano kilkakrotnie wodą redestylowaną nasyconą dwutlenkiem węgla (aż do zaniku reakcji na jon amonowy) i suszono w powietrzu. Uzyskano tym sposobem krystaliczne hydraty:  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### Aparatura i tok postępowania

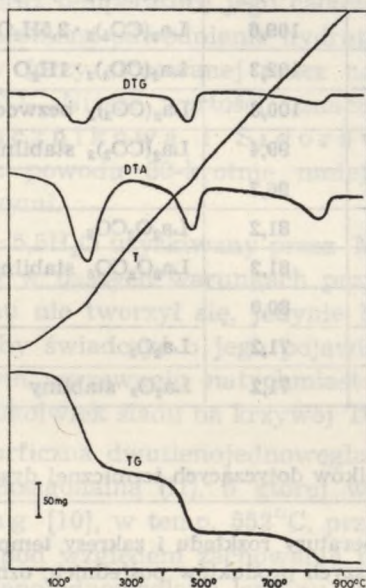
Pomiary derywatograficzne wykonano na derywatografie OD 102 (system F. Paulik—J. Paulik—L. Erdey). Próbkę poszczególnych węglanów lantanowców, najczęściej o masie 600 mg, utarte uprzednio w moździerzu porcelanowym, przykryte szklanką kwarcową przed wprowadzeniem ich do pieca, ogrzewano z szybkością  $9^\circ\text{C}$  na minutę do temp.  $900^\circ\text{C}$ . Podczas pomiarów stosowano głośności: TG — 500 mg, DTG — 1 : 5 lub 1 : 10 oraz DTA — 1 : 10 lub 1 : 20. Pomiary wykonywano w atmosferze powietrza.

W oparciu o uzyskane derywatogramy termicznego rozkładu poszczególnych lantanowców lekkich (kilka z nich przedstawiono na ryc. 1—5) oznaczono zakresy temperatur istnienia trwalszych postaci pośrednich i temperatury ich rozkładu oraz wyliczono w procentach masy pośrednich produktów rozkładu, przyjmując z założenia za 100% — masę poszczególnych bezwodnych węglanów badanych pierwiastków ziem rzadkich. Wyniki te są zebrane odpowiednio w tab. 1, 3, 5, 7 i 9.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

## Termiczna dysocjacja węglanu lantanu

W badanych warunkach ośmiowodny węglan lantanu, ogrzewany do  $950^{\circ}\text{C}$  z szybkością  $9^{\circ}\text{C}$  na minutę, zaczyna tracić wodę w  $100^{\circ}\text{C}$ , przy czym maksymalną szybkość odwodnienia obserwuje się ok.  $180^{\circ}\text{C}$ . Bezwodny węglan lantanu jest trwały w zakresie temp.  $310\text{--}410^{\circ}\text{C}$ .



Ryc. 1. Derywatogram węglanu lantanu  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$   
 $m=600$  mg,  $v=9^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;  
 czułości: TG=500 mg, DTG=1 : 10, DTA=1 : 20

W następnej reakcji endotermicznej węglan lantanu przekształca się w dwutlenojednowęglan lantanu, stabilny w zakresie temp.  $530\text{--}690^{\circ}\text{C}$ . Całkowite przejście w trójtlenek lantanu  $\text{La}_2\text{O}_3$  następuje w temp.  $850^{\circ}\text{C}$ , który dalej ogrzewany nie zmienia już swojej masy.

Wyznaczone przez nas temperatury rozkładu węglanu lantanu i zakresy trwałości bardziej stabilnych pośrednich związków podczas jego dysocjacji termicznej zostały zestawione w tab. 2 z odpowiednimi wynikami innych autorów.

Z porównania wyników widać, że mimo przeprowadzanych badań w odmiennych warunkach niektóre wyniki są do siebie zbliżone, np. temperatura całkowitego rozpadu węglanu lantanu ogrzewanego z szybkością  $2,5^{\circ}$  na minutę, oznaczona przez Dominguesa i współprac. [3], po-

Tab. 1. Wyniki derywatograficzne termicznej dysocjacji węglanu lantanu

Zakres temp. °C	Pozostała masa badanej próbki		Skład substancji	Teoretyczny %
	mg	%		
20—80	600	133,4	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wilg.	
80—100	595	132,3	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	131,4
100—120	545	121,2	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	121,6
120—180	493	109,6	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	109,8
180—280	460	102,3	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	103,9
280—300	451	100,3	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ bezwodny	100,0
300—410	447	99,4	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ stabilny	100,0
410—450	435	96,7		
450—530	365	81,2	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	80,8
530—690	365	81,2	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ stabilny	80,8
690—745	360	80,0		
745—850	320	71,2	$\text{La}_2\text{O}_3$	71,2
850—950	320	71,2	$\text{La}_2\text{O}_3$ stabilny	71,2

Tab. 2. Zestawienie wyników dotyczących termicznej dysocjacji węglanu lantanu

Skład substancji	Temperatury rozkładu i zakresy temperatur w °C istnienia trwalszych produktów pośrednich, oznaczone przez poszczegól- nych autorów					
	Ambrożyj [1]	Preiss [8]	Domin- gues [3]	Turcotte [10]	Head, Holley [10]	Nasze wyniki
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	do 90°					20—100°
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ bezwodny	w 150°	w 200°				w 280°
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ stabilny	150—380°	od 350°				300—410°
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$ stabilny	510—580°	600—900°		w 552° (I→II)		530—690°
$\text{La}_2\text{O}_3$ (koniec rozpadu)	830°	912°	845°	915°	960°	850°

krywa się z daną temperaturą, oznaczoną przez nas, przy szybkości ogrzewania  $9^{\circ}\text{C}$  na minutę.

Powstawanie  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  podczas swobodnej krystalizacji potwierdzają prace Ambrożego i współprac. [1], Sastry'ego [9] i nasze. Całkowicie został potwierdzony wniosek Preissa i Rajnera [8] o dużej analogii krzywych termogravimetrycznych węglanu lantanu badanego w powietrzu i w  $\text{CO}_2$ , z tym, że rzeczywiście w powietrzu uzyskano nieco niższe temperatury rozkładu obojętnego węglanu i dwutlenojednowęglanu lantanu oraz temperaturę jego całkowitego przekształcenia się w tlenek lantanu. Natomiast odwodnienie hydratów w powietrzu wymaga wyższej temperatury (przy stosowanej przez nas szybkości ogrzewania) niż w atmosferze  $\text{CO}_2$ . Niższe wartości oznaczonych temperatur przez Ambrożego, Łuczniową i Sidorową [1] wynikają chyba przede wszystkim z powodu 30-krotnie mniejszych próbek badanych w porównaniu z naszymi.

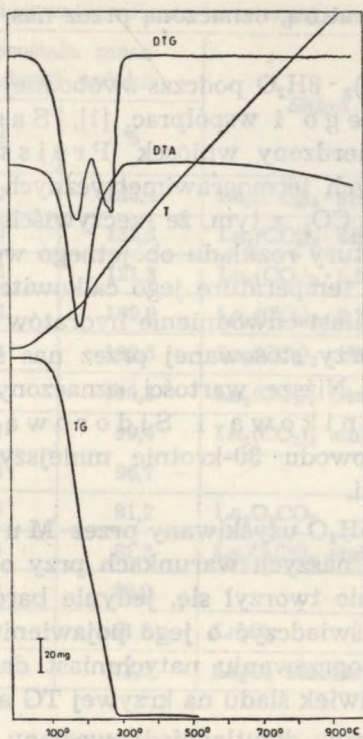
Hydrat  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  uzyskiwany przez Murella, Salutsky'ego i Quilla [6] w naszych warunkach przy ogrzewaniu ośmiowodnego węglanu lantanu nie tworzył się, jedynie bardzo małe wygięcie na krzywej DTG mogłoby świadczyć o jego pojawieniu się w temp.  $120^{\circ}\text{C}$ , ale przy jednostajnym ogrzewaniu natychmiast dalej się odwadnia bez pozostawienia jakiegokolwiek śladu na krzywej TG ani na DTA.

Przemiana polimorficzna dwutlenojednowęglanu lantanu z postaci tetragonalnej (I) w heksagonalną (II), o której wspominają Turcotte, Sawyer i Eyring [10], w temp.  $552^{\circ}\text{C}$ , przypada akurat w zakresie istnienia stabilnego (pod względem zachowania masy) w naszych warunkach badanego dwutlenojednowęglanu lantanu, jednakże na krzywej DTA nie zaznacza się w okolicy tej temp. żaden efekt cieplny, przy zastosowanej przez nas czułości pomiaru DTA 1 : 20.

#### Termiczna dysocjacja węglanu cerawego

W badanych przez nas warunkach (masa próbki = 530 mg, szybkość ogrzewania  $9^{\circ}/\text{min}$ , czułości TG — 200 mg, DTG — 1 : 5 i DTA — 1 : 10, w atmosferze powietrza) sześciowodny węglan cerawy zaczyna tracić wodę od  $95^{\circ}\text{C}$ ; żaden pośredni hydrat węglanu cerawego nie jest trwały. Dehydratacja zachodzi w reakcji endotermicznej równocześnie z rozpadem węglanu cerawego i utratą  $\text{CO}_2$ . W temp. ok.  $280^{\circ}\text{C}$  na krzywej TG obserwuje się lekkie załamanie w zakresie kilku stopni, mogące świadczyć o pojawieniu się ówierćwęglanu ceru. W temp.  $330^{\circ}\text{C}$  następuje całkowite przekształcenie w dwutlenek cerowy, który nie zmienia swojej masy do  $930^{\circ}\text{C}$ .

Konfrontacja naszych wyników z wynikami uzyskanymi przez innych

Ryc. 2. Derywatogram węglanu cerowego  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$  $m=530$  mg,  $v=9^\circ C/min$ ;

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

Tab. 3. Wyniki derywatograficzne termicznej dysocjacji węglanu cerowego

Zakres temp. $^\circ C$	Pozostała masa badanej próbki		Skład substancji	Teoretyczny %
	mg	%		
20—60	530	124,6	$Ce_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$ wilg.	
60—95	526	123,7	$Ce_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$	123,5
95—170	434	102,1	$Ce_2(CO_3)_3 \cdot 1H_2O$	103,9
170—230	393	92,4	$Ce_2O_4 + 2CO_2$ (?)	93,9
230—280	333	78,3	$Ce_2O_4 \cdot 0,5CO_2$ (?)	79,5
280—330	318	74,8	$CeO_2$	74,8
330—930	317	74,6	$CeO_2$ stabilny	74,8

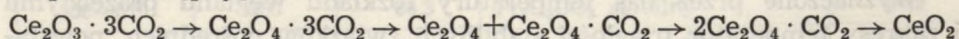


Tab. 4. Zestawienie wyników dotyczących termicznej dysocjacji węglanu cerawego

Skład substancji	Temperatury rozkładu i zakresy temperatur w °C istnienia trwalszych produktów pośrednich, oznaczone przez poszczególnych autorów				
	Preiss, Rajner [8] w CO <sub>2</sub>	Domingues [3]	Pajakoff [7] w O <sub>2</sub>	Ambrożyj [1]	Nasze wyniki w pow.
Ce <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O					do 95
Ce <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O				+	
Ce <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 1H <sub>2</sub> O			0—100		95—170
Ce <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			100—155		—
Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 3CO <sub>2</sub>	(180)		155—200	w 155 ślady CO <sub>2</sub>	
Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2CO <sub>2</sub>	r. 230				170—230
przemiany fazowe 3CeO <sub>2</sub> , 0,5CO <sub>2</sub>			200—330		
2CeO <sub>2</sub> · 0,5CO <sub>2</sub>	(trwały produkt)		330—500		w 280
„produkt o stałej masie”				300—500	
CeO <sub>2</sub>	w 610	w 600	w 550	w 575	330—930
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				> 740	—

autorów w przypadku węglanu cerawego wykazuje o wiele większe rozbieżności niż w przypadku lantanu; wiąże się to przede wszystkim z łatwością zmiany stopnia utlenienia ceru (III) i przejściem jego w cer (IV) (o czym było już wspomniane we wstępie pracy); proces ten zależy w dużej mierze od atmosfery przeprowadzonych badań.

Preiss i Rajner [8], badając rozkład termiczny węglanu cerawego w atmosferze dwutlenku węgla, stwierdzili, że proces jego rozkładu zachodzi przez następujące stadia:



Uzyskany w przedostatnim stadium produkt rozkładu, nazwany przez nich ćwierćwęglanem cerowym, miał barwę cytrynowożółtą i według tych badaczy stanowił trwały produkt dysocjacji w danych warunkach. Ponadto autorzy ci stwierdzili, że obecność ceru (IV) wpływa katalitycznie na rozpad węglanu cerawego, który zaczyna się od temp. 230°C; z tym, że tem-

peratura początku dysocjacji może być obniżona do  $184^{\circ}\text{C}$ , jeżeli preparaty węgla cerawego zostaną poddane wielogodzinnemu ogrzewaniu.

Temperaturę  $230^{\circ}\text{C}$  potwierdzają również prace Blumenthala i Sotirowej [2], którzy badali rozkład termiczny węgla cerawego pod różnymi ciśnieniami w atmosferze powietrza i  $\text{CO}_2$ . Stwierdzili, że podczas ogrzewania świeżego preparatu dysocjacja rozpoczyna się w  $230^{\circ}\text{C}$ , niezależnie od ciśnienia i natury gazu wypełniającego przyrząd. Faktycznie, w tab. 4 obserwuje się duże analogie w oznaczeniach temperatury pojawienia się  $\text{CeO}_2$ , związanego z rozkładem węgla cerawego.

Całkowite przekształcenie węgla cerawego w dwutlenek cerowy zachodzi w powietrzu w temperaturze o wiele niższej niż w atmosferze tlenu, oznaczonej przez Pajakoffa [7]. Trudniejsze utlenianie ceru (III) w atmosferze  $\text{CO}_2$  tłumaczy stosunkowo wysoką temperaturę oznaczoną przez Preissa i Rajnera [8]. Natomiast nie znajdujemy wytłumaczenia faktu, że Domingues i współprac. [3], mimo o wiele wolniejszego ogrzewania próbki w porównaniu z szybkością ogrzewania stosowaną przez nas, uzyskali wyjątkowo wysoką temperaturę całkowitego przekształcenia węgla cerawego w  $\text{CeO}_2$ .

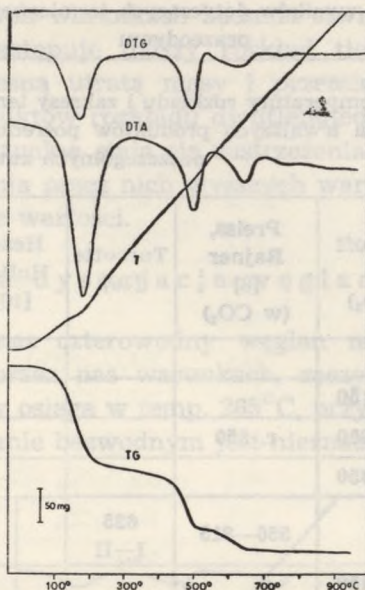
Ambróżyj i współprac. [1] zasygnalizowali jeszcze przejście  $\text{CeO}_2$  w trójtlenek cerawy w miarę ogrzewania go powyżej temp.  $740^{\circ}\text{C}$ ; wyniki naszych badań nie potwierdzają tego faktu.

### Termiczna dysocjacja węgla prazeodymu

Ośmiowodny węgiel prazeodymu ogrzewany w atmosferze powietrza w naszych warunkach badania wykazuje na krzywych DTA, TG i DTG (ryc. 3) trzy bardzo wyraźne procesy endotermiczne związane z utratą masy substancji. Podczas rozkładu termicznego uzyskano dość trwałe produkty pośrednie (tab. 5): bezwodny węgiel prazeodymu w zakresie temp.  $280\text{--}320^{\circ}\text{C}$  oraz dwutlenojednowęgiel prazeodymu w zakresie temp.  $550\text{--}570^{\circ}\text{C}$ , który ogrzewany dalej traci pozostały  $\text{CO}_2$  z równoczesnym wytworzeniem mieszaniny tlenków prazeodymu od  $668^{\circ}\text{C}$ , ulegającym utlenieniu i przemianom polimorficznym. Mieszanina tlenków Pr (III) i Pr (IV) nie zmienia już swojej masy w zakresie temp.  $690\text{--}950^{\circ}\text{C}$ , może być oddana wzorem  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

Wyznaczone przez nas temperatury rozkładu węgla prazeodymu i zakresy temperatur trwałości stabilnych związków pośrednich, powstałych podczas jego dysocjacji termicznej, zostały skonfrontowane w tab. 6 z odpowiednimi wynikami innych autorów.

Badania rozkładu termicznego hydratu węgla prazeodymu w tlenie, w dwutlenku węgla i w powietrzu wykazują, że związek ten traci wodę od ok.  $100^{\circ}$  do powyżej  $200^{\circ}\text{C}$ , z tym, że w tlenie całkowite odwodnienie

Ryc. 3. Derywatogram węglanu prazeodymu  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  $m=600$  mg,  $v=9^\circ\text{C}/\text{min}$ ;

czułości: TG=500 mg, DTG=1 : 5, DTA=1 : 10

Tab. 5. Wyniki derywatograficzne termicznej dysocjacji węglanu prazeodymu

Zakres temp. $^\circ\text{C}$	Pozostała masa badanej próbki		Skład substancji	Teoretyczny %
	mg	%		
20—80	600	132,0	$\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	131,2
80—280	455	100,1	$\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$ bezwodny	100,0
280—320	445	97,9	$\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$ stabilny	100,0
320—550	365	80,3	$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	80,9
550—570	365	80,3	$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ stabilny	80,9
570—580	363	79,9	j.w. lub $\text{PrO}_2 \cdot 0,5\text{CO}_2$ (?)	79,6
580—668	335	73,7	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	73,7
668—690	335	73,7	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (przemiana polimorf.)	
690—950	335	73,7	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ stabilny	73,7

Tab. 6. Zestawienie wyników dotyczących termicznej dysocjacji węglału prazeodymu

Skład substancji	Temperatury rozkładu i zakresy temperatur w °C istnienia trwalszych produktów pośrednich, oznaczone przez poszczególnych autorów					
	Pajakoff [7] (w O <sub>2</sub> )	Preiss, Rajner [8] (w CO <sub>2</sub> )	Turcotte [10]	Head, Holley [10]	Ambrożyj [1]	Nasze wyniki (w powietrzu)
Pr <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 8H <sub>2</sub> O					0—100	20—80
Pr <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 1H <sub>2</sub> O	100—150					
Pr <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	230—250	r. 350			150—230	280—320
Pr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · CO <sub>2</sub>	330—350					
Pr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		550—815	635 I—II		500—545	550—570
Pr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	400—450				545—750	
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		od 815				
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	450—550		845	825	750	668—950

następuje najwcześniej. Produkty pośrednie uzyskane przez P a j a k o f f a [7] podczas rozkładu termicznego węglału prazeodymu w atmosferze tlenu są bardzo różnorodne (w naszej pracy nie wszystkie zostały zacytowane), co wynika z możliwości zmiany stopnia utlenienia prazeodymu z III na IV. Według P a j a k o f f a [7] termiczny rozkład tego związku w atmosferze tlenu prowadzi najpierw do utworzenia tlenowęglanu prazeodymu, w którym Pr występuje na czwartym stopniu utleniania, a rozkład węglału Pr (IV) zachodzi w wyraźnie niższej temperaturze niż temperatura rozkładu węglanów innych lantanowców na trzecim stopniu utlenienia.

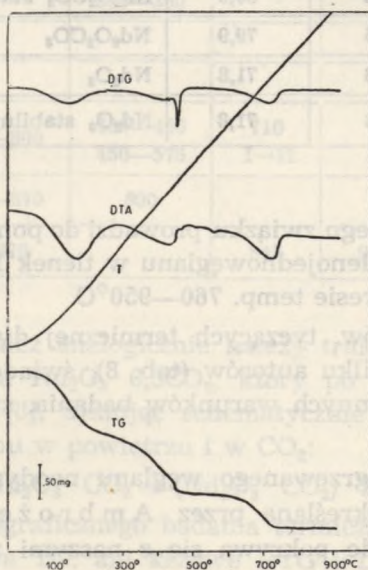
W końcowym etapie rozkładu w atmosferze tlenu w temp. 550°C P a j a k o f f uzyskał tlenek prazeodymu Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, a więc taki sam produkt, jaki uzyskuje się podczas termicznego rozkładu w powietrzu, tylko w wyższej temperaturze — ok. 670°C według naszych badań. Temperatury uzyskania Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, oznaczone przez Turcotte'a, Head a i Holleya oraz Ambrożego i współprac. mają wyższe wartości; najbardziej zbliżony do oznaczonej przez nas temperatury jest wynik A m b r o ż e g o, Ł u c z n i k o w e j i S i d o r o w e j [1].

Temperatura przemiany polimorficznej, którą zaobserwowali Turcotte, Sawyer i Eyring [10] w przypadku dwutlenojednowęglału prazeodymu, nie mieści się w oznaczonym przez nas zakresie temperatur istnienia tego stabilnego związku. W oparciu o derywatograficzne

krzywe DTA w naszych warunkach badania stwierdza się, że w tym zakresie temperatur następuje dalszy rozkład tlenowęgla prazeodymu  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  z równoczesną utratą masy i przemiana polimorficzna może zachodzić wśród produktów rozkładu dwutlenojednowęgla prazeodymu. W tym przypadku aktualne stają się zastrzeżenia Turcotte'a i współprac. o możliwości oznaczenia przez nich wyższych wartości temperatur niż odpowiednio rzeczywiste wartości.

### Termiczna dysocjacja węglanu neodymu

Uzyskany przez nas czterowodny węglan neodymu, ogrzewany do  $950^\circ\text{C}$  w badanych przez nas warunkach, zaczyna tracić wodę poniżej  $100^\circ\text{C}$ . Stan bezwodny osiąga w temp.  $265^\circ\text{C}$ , przy czym należy zaznaczyć, że trwałość jego w stanie bezwodnym jest nieznaczna.



Ryc. 4. Derywatogram węglanu neodymu  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
 czułości: TG=500 mg, DTG=1 : 10, DTA=1 : 20  
 $m=600$  mg,  $v=9^\circ\text{C}/\text{min}$ ;

W kolejnej reakcji endotermicznej węglan neodymu traci poniżej  $290^\circ\text{C}$  częściowo  $\text{CO}_2$ ; w  $490^\circ\text{C}$  obserwuje się na krzywej DTG bardzo ostre wcięcie, świadczące o gwałtownej utracie masy, po czym następuje przekształcenie związku w stabilny dwutlenojednowęglan neodymu, utrzymujący się bez zmiany masy w stosunkowo szerokim zakresie temperatur (tab. 7), ulegający jedynie przemianom polimorficznym, o których wyrażnie świadczą zmiany krzywej DTA.

Tab. 7. Wyniki derywatograficzne termicznej dysocjacji węglanu neodymu

Zakres temp. °C	Pozostała masa badanej próbki		Skład substancji	Teoret. %
	mg	%		
20—65	600	115,5	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	115,4
65—265	512	98,6	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ bezwodny	100,0
265—290	510	98,2	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ mało stabilny	100,0
290—340	500	96,3		
340—385	485	93,4	$\text{Nd}_2\text{O}_{0,6}(\text{CO}_3)_{2,4}$ (?)	94,6
385—490	430	82,8	$\text{Nd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$	83,7
490—530	423	81,4	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	81,2
530—617	418	80,5	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ stabilny	81,2
617—650	415	79,9	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	81,2
650—760	373	71,8	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	71,8
760—950	373	71,8	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ stabilny	71,8

Dalsze ogrzewanie tego związku prowadzi do ponownej reakcji endotermicznej rozkładu dwutlenojednowęglanu w tlenek  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , nie zmieniający już swojej masy w zakresie temp. 760—950°C.

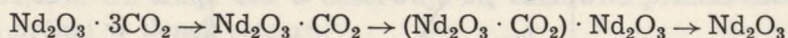
Zestawienie wyników, dotyczących termicznej dysocjacji węglanu neodymu badanej przez kilku autorów (tab. 8), świadczy o dużej zbieżności wyników, mimo odmiennych warunków badania, streszczonych we wstępie tej pracy.

Jedynie trwałość ogrzewanego węglanu neodymu w stanie bezwodnym — wyraźnie podkreślana przez Ambrożego, Łuczniową i Sidorową [1], nie pokrywa się z naszymi wynikami. W naszych warunkach badania stan ten jest mało stabilny; nawet istnieje pewne prawdopodobieństwo częściowego już rozkładu tego związku przed całkowitym odwodnieniem i otrzymania stanu  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , o którym donoszą Sastry i Yoganariisimhan [9]; procentowa zawartość teoretyczna takiego związku wynosiłaby 98,3% — a więc jest bardzo zbliżona do przyjętego z założenia 100% dla bezwodnego węglanu danego lantanowca. Nie uzyskano jednak pośredniego związku  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0,3\text{CO}_2$  (zasygnalizowanego również przez Sastry'ego), co do którego Turcotte ogólnie wypowiedział się, że tego typu związki stanowią właściwie mieszaninę odpowiednich tlenowęglanów i tlenków lantanowców.

Tab. 8. Zestawienie wyników dotyczących termicznej dysocjacji węglanu neodymu

Skład substancji	Temperatury rozkładu i zakresy temperatur w °C istnienia trwalszych pośrednich produktów oznaczone przez poszczególne autorów					
	Preiss, Rajner [8]	Pajakoff [7]	Turcotte [10]	Head, Holley [10]	Ambrożyj [1]	Nasze wyniki
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$					+	
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$						20—65
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		150				
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$	> 200	295—330 330—350			260—360	265—290
$\text{Nd}_2\text{O}_{0,6}(\text{CO}_3)_{2,4}$						340—385
$\text{Nd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$						ok. 490
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	550—800	400—450 450—575	710 I→II		510—545	530—617 617—650
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3$	810—870	600			545—670	
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	> 870		845	870	> 670	760—950

Wydaje się, że również analogicznie należy traktować pojawienie się ćwierćwęglanu neodymu  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_2$ , który po raz pierwszy zgłosili Preiss i Rajner [8], ujmując schematycznie badany rozkład termiczny węglanu neodymu w powietrzu i w  $\text{CO}_2$ :



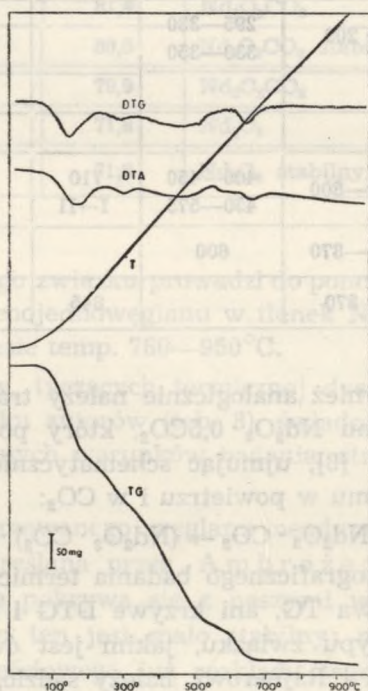
W warunkach derywatograficznego badania termicznego rozkładu węglanu neodymu ani krzywa TG, ani krzywe DTG i DTA nie wskazują na pojawienie się tego typu związku, jakim jest ćwierćwęglan neodymu. Czyli wbrew Preissowi i Rajnerowi, należy sądzić, że rozkład termiczny węglanu neodymu w powietrzu różni się nie tylko odpowiednio niższymi temperaturami rozkładu, ale także i brakiem tego właśnie stadium pośredniego  $(\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2) \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3$ . Natomiast Ambrożyj i współprac. [1] w swojej pracy stwierdzili istnienie takiego związku w zakresie temp. 545—670°C; w naszych warunkach, podkreślamy to jeszcze raz, nie uzyskano ćwierćwęglanu neodymu, natomiast uzyskaliśmy analogiczny związek w przypadku badania termicznej dysocjacji węglanu samaru.

Na podkreślenie zasługuje we wszystkich warunkach badania zgodność wyników na temat dużej trwałości i dość szerokiego zakresu temperatur

istnienia dwutlenojednowęglanu neodymu. Również i temperatury przekształcenia się jego w tlenek neodymu, oznaczone przez poszczególnych autorów, nie odbiegają daleko od siebie.

### Termiczna dysocjacja węglanu samaru

Krzywe derywatograficzne, uzyskane podczas termicznego rozkładu węglanu samaru, badanego w warunkach analogicznych jak i dla pozostałych węglanów cerytowych, nie wykazywały dostatecznie wyraźnych zmian do oznaczenia temperatur rozkładu i istnienia pośrednich związków trwalszych. Należało zastosować większe czułości: TG — 200 mg, DTA — 1 : 20, DTG — 1 : 10, przy masie próbki 450 mg. Uzyskany przez nas derywatogram ilustruje ryc. 5.



Ryc. 5. Derywatogram węglanu samaru  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
 $m=450$  mg,  $v=9^\circ\text{C}/\text{min}$ ;  
 czułości: TG=200 mg, DTG=1 : 10, DTA=1 : 20

Jak wynika z derywatogramu, czterowodny węgiel samaru traci wodę poniżej  $100^\circ\text{C}$  i osiąga stan bezwodny ok. temp.  $220^\circ\text{C}$ . Stabilność jego, podobnie jak w przypadku węglanu neodymu, jest nieznaczna. Dalsze ogrzewanie prowadzi do częściowej utraty  $\text{CO}_2$ ; małe ugięcie na krzywej TG przypada w zakresie temp.  $340\text{--}360^\circ\text{C}$ , w którym procent straty



Tab. 9. Wyniki derywatograficzne termicznej dysocjacji węglanu samaru

Zakres temp. °C	Pozostała masa badanej próbki		Skład substancji	Teoretyczny %
	mg	%		
20—60	450	115,7	$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	115,0
60—220	394	101,1	$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ bezwodny	100,0
220—245	390	100,3	$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ stabilny	100,0
245—340	367	94,4	$\text{Sm}_2\text{O}_{0,6}(\text{CO}_3)_{2,4}$	94,5
340—360	364	93,6	$\text{Sm}_2\text{O}_{0,6}(\text{CO}_3)_{2,4}$ (?) stabilny	94,5
360—570	300	77,2	$\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_2$	77,0
570—590	297	76,4	$\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_2$ stabilny	77,0
590—610	296	76,2	$\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_2$	77,0
610—690	282	72,5	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	72,5
690—930	281	72,3	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ stabilny	72,5

masy może sugerować ewentualne utworzenie się postaci  $\text{Sm}_2\text{O}_{0,6}(\text{CO}_3)_{2,4}$ , o której wspominają Glasner i Steinberg [4].

Bardziej trwały stan uzyskuje się od  $570^\circ$  do prawie  $610^\circ\text{C}$ ; w zakresie tym tworzy się mieszanina produktów, którą można oddać wzorem  $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_2$ , czyli tzw. ćwierćwęglan samaru. W badaniach naszych krzywe derywatograficzne nie wykazywały żadnych zmian świadczących o istnieniu dwutlenojednowęglanu samaru, tak charakterystycznego dla produktów pośrednich rozkładu termicznego węglanów innych lantanowców. Teoretycznie wyliczony procent masy pozostałej wynosiłby wówczas 81,69%. Od temp.  $690^\circ\text{C}$  obserwuje się całkowite przekształcenie badanej próbki w tlenek samaru.

Zestawienie wyników, dotyczących termicznej dysocjacji węglanu samaru badanej przez kilku autorów, zawiera tab. 10. Temperatury uzyskania bezwodnego węglanu samaru i całkowitego jego przejścia w  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , oznaczone przez Ambrożego, Łuczniową i Sidorową [1], są całkowicie zgodne z naszymi wynikami. Również temperatura rozkładu dwutlenojednowęglanu samaru z przekształceniem się w tlenek samaru, oznaczona przez Turcotte'a i współprac. [10], pokrywa się z naszym wynikiem. Natomiast mamy zastrzeżenia co do temperatury przemiany polimorficznej  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (I) w  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (II), (cytowanej w pracy [10]), który w naszych warunkach badania nie okazał się stabilny nawet w wąskim zakresie temperatur; notabene, temp.  $690^\circ\text{C}$  jest identyczna z temperaturą uzyskania  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , cytowaną przez tych samych autorów, a więc jest to chyba tylko błąd drukarski.

Tab. 10. Zestawienie wyników dotyczących termicznej dysocjacji węglanu samaru

Skład substancji	Temperatury rozkładu i zakresy temperatur w °C istnienia trwałszych produktów pośrednich, oznaczone przez poszczególne autorów			
	Ambrożyj, Łuczniakowa [1]	Turcotte, Sawyer [10]	Head, Holley [10]	Nasze wyniki
$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$				20—60
$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$	245			220—245
$\text{Sm}_2\text{O}_{0,6}(\text{CO}_3)_{2,4}$ (?)				340—360
$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$		690 I → II		—
$\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_2$				570—590
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	640—1000	690	760	690—930

## WNIOSKI

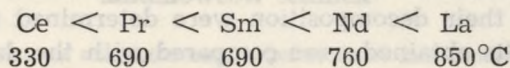
1. Porównanie wyników, dotyczących termicznej dysocjacji poszczególnych węglanów lantanowców lekkich, wykazało mimo różnych metod badania w niektórych przypadkach duże zbieżności, w niektórych zaś odmienne wyniki oznaczeń.

2. Kolejność badanych węglanów  $\text{Pr} < \text{Ce} < \text{Sm} < \text{Nd} < \text{La}$ , uszeregowanych przez Ambrożego, Łuczniakową i Sidorową [1] pod względem stabilności tych związków, potwierdził Pajakoff [7] z uzupełnieniem, że różnice pomiędzy ich trwałościami pogłębiają się w atmosferze tlenu. Natomiast według Glasnera i Steinberga [4], wykazywana stabilność normalnych i zasadowych węglanów może być ujęta szeregiem  $\text{Ce} < \text{Pr} < \text{La} < \text{Nd} < \text{Sm}$ . W oparciu o wyniki naszych badań derywatograficznych możemy stwierdzić, że jeżeli bierze się pod uwagę stabilność ogrzewanych węglanów w sensie utrzymujących się w stanie bezwodnym bez zmiany masy w pewnym zakresie temperatur, to należy wymienić tylko  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  oraz  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$ ; inne węglany badanych lantanowców w naszych warunkach ulegały rozkładowi przed uzyskaniem stanu bezwodnego: od 220°C — sól samaru, od 265°C — sól neodymu, od 280°C — sól ceru.

3. Jeżeli weźmie się pod uwagę zakres temperatur stabilności dwutleno-nejednowęglanów, uzyskanych w stadium pośrednim podczas termicznej dysocjacji badanych węglanów, to  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (530—690°) i  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (530—650°) występują prawie w pokrywających się zakresach temperatur,

а  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  в некоем меньшем диапазоне (550—570°), а также близком, что указывает на неудачу при попытках использования этого типа соединений, несмотря на их большую термическую стабильность, в целях их разделения. Двухвалентные оксиды церия и самария в исследованных нами условиях являются нестабильными. Предположение Муреллы, Салутского и Куилла [6], что самарий показывает тенденцию к образованию основных солей — в наших условиях исследования скорее не получила подтверждения. Более стабильные основные соли образуют лантан и неодим при термической диссоциации оксидов лантаноидов легких.

4. Если учесть под внимание температуры конечного разложения исследованных оксидов с полным превращением их в оксиды соответствующих лантаноидов при термической диссоциации исследованных гидратов оксидов лантаноидов в наших условиях, то получается следующий ряд:



который близок к ряду предложенному Амбуросом, Лучниковой и Сидоровой [1], а отличающийся от него расположением церия и неодима, что может быть объяснено использованием ими препаратов, загрязненных; основные соли церия часто оказывают каталитическое влияние на термический разложение соединений других лантаноидов.

#### ПИСЬМЕННИЦТВО

1. Амброжий М. Н., Лучникова Е. Ф., Сидорова М. И.: Ж. неорг. хим. 5, 366—371 (1960).
2. Blumenthal M., Sotirova Z.: Roczniki Chem. 18, 366—373 (1936).
3. Domingues L. P., Wilfong R. L., Furlong R. R.: U.S. Interior Bur. Mines Rep. Invest. 1962, nr 6029; [цит.] Chem. Zentr. 135, 22—0644 (1964).
4. Glasner A., Steinberg M.: J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 39—48 (1961).
5. Head E. L., Holley C. E.: Rare Earth Research II, New York 1964, s. 51; [цит.] Turcotte [10].
6. Murell L., Salutsky M., Quill L.: J. Am. Chem. Soc. 72, 3306—3307 (1950).
7. Pajakoff Sw.: Monatsh. 97 B, 733—743 (1966).
8. Preiss J., Rajner N.: Z. anorg. Chem. 131, 287—298 (1923).
9. Sastry R. L. N., Yoganariisimhan S. R. Y.: J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1165 (1966).
10. Turcotte R. P., Sawyer J. O., Eyring R.: Inorg. Chem. 8, 238—246 (1969).

#### РЕЗЮМЕ

При помощи дериватографа OD 102, система F. Paulik—J. Paulik—L. Erdey, исследовали ход термической диссоциации следующих карбонатов редкоземельных элементов:  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

На основе полученных дериватограмм (некоторые из них даны на рис. 1—5) определили границы температур существования промежуточных продуктов и температуры их распада (табл. 1, 3, 5, 7, 9). Полученные результаты сравнили с результатами, приведенными в литературе (табл. 2, 4, 6, 8, 10).

### SUMMARY

The course of thermal dissociation of the following carbonates of the rare earth elements:  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was examined by means of the derivatograph OD 102, system F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey.

On the basis of derivatograms (some of them presented in Figs 1—5) the ranges of temperatures of existence of intermediate products and temperatures of their decomposition were determined (Tables 1, 3, 5, 7 and 9). The results obtained were compared with the data from chemical literature (Tables 2, 4, 6, 8 and 10).