

Instytut Chemii UMCS
Pracownia Krystalografii

Anna BARCICKA, Bożena CIEŚLA,
Stanisław PIKUS, Krystyna STĘPNIAK

Wpływ obróbki hydrotermicznej na zeolit $Ce(NH_4)X$ o różnym stopniu wymiany
 NH_4^+ na Ce^{+3}

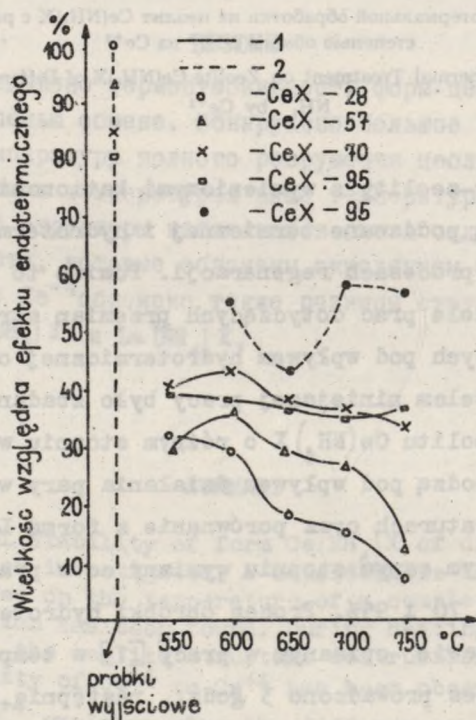
Влияние гидротермальной обработки на цеолит $Ce(NH_4)X$ с разной
степенью обмена NH_4^+ на Ce^{+3}

The Influence of Hydrothermal Treatment on Zeolite $Ce(NH_4)X$ of Different Exchange Degree
 NH_4^+ by Ce^{+3}

Katalizatory-zeolity z wymienionymi kationami ziem rzadkich w pracy często są poddawane termicznej i hydrotermicznej obróbce, szczególnie przy procesach regeneracji. Pomimo to w literaturze spotyka się niewiele prac dotyczących przemian strukturalnych zeolitów, zachodzących pod wpływem hydrotermicznej obróbki [4, 7, 9, 10, 11, 12]. Celem niniejszej pracy było zbadanie przemian strukturalnych zeolitu $Ce(NH_4)X$ o różnym stopniu wymiany NH_4^+ na Ce^{+3} , jakie zachodzą pod wpływem działania pary wodnej w podwyższonych temperaturach oraz porównanie z formą $La(NH_4)X$ [4]. Badano próbki o tym samym stopniu wymiany co w pracy [5], a mianowicie: 28, 57, 70 i 95%. Proces obróbki hydrotermicznej przeprowadzono w zestawie opisanym w pracy [1] w temp. 550, 600, 650, 700 i 750°C. Proces prowadzono 3 godz., następnie próbki pozostawiono w temperaturze pokojowej przy normalnym kontakcie z atmosferą na okres 10 dni. Wszystkie próbki po obróbce miały kolor szary.

BADANIA DTA

Wykonano termogramy wszystkich powyższych próbek, Stosowano szybkość grzania $14^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Temperaturę mierzono we wzorcu ZrSiO_4 . Na termogramach wszystkich próbek jest efekt endotermiczny związany z wydzielaniem się wody zeolitycznej, na efekt ten nakłada się efekt również endotermiczny wydzielania NH_3 . Efekt ten zawiera się średnio w zakresie $90 - 450^{\circ}\text{C}$. Zakres temperatury ulega pewnym zmianom; w miarę wzrostu temperatury obróbki hydrotermicznej obniża się górna granica zakresu do 410°C dla próbki CeX-95 i do 380°C dla próbki CeX-28. Temperatury końca efektu endotermicznego są wyższe dla próbek o większym stopniu wymiany dla wszystkich temperatur obróbki hydrotermicznej (ryc.1, tab. 1).



Ryc. 1. Zależność względnej wielkości efektu endotermicznego od temperatury obróbki próbek: 1 - parą wodną, 2 - w powietrzu; za 100% przyjęto powierzchnię największego pikę, wyrażoną w cm^2

Wielkość efektu endotermicznego próbki CeX-28 maleje stopniowo wraz ze wzrostem temperatury obróbki, wielkość efektu w przypadku próbek CeX-57 i CeX-70 nieznacznie wzrasta w temp. $600^{\circ}C$, a następnie maleje w znacznie większym stopniu w przypadku próbki CeX-57 niż próbki CeX-70. Wielkość efektu endotermicznego próbki CeX-95 ulega nieznacznym zmianom wraz ze wzrostem temperatury obróbki.

Zaznacza się więc wpływ stopnia wymiany na wielkość efektu endotermicznego: im wyższy stopień wymiany, tym większy efekt endotermiczny w przypadku wszystkich prawie temperatur obróbki hydrotermicznej. Również i temperatury maksimum efektu endotermicznego ulegają zmianie w zależności od stopnia wymiany i temperatury obróbki. Wraz ze wzrostem temperatury obróbki obniża się temperatura maksimum i to tym znacznie, im mniejszy jest stopień wymiany. Pewne odstępstwo obserwuje się w przypadku próbek CeX-57 i CeX-70 w temp. $600^{\circ}C$; temperatury maksimum mają niższe wartości od wartości w 550 i $650^{\circ}C$.

Tab. 1. Temperatury maksimum efektu endotermicznego w $^{\circ}C$

Próbka	Temperatura obróbki próbek parą wodną w $^{\circ}C$					
	wyjściowa	550	600	650	700	750
CeX-28	180	230	210	195	190	130
CeX-57	185	220	205	220	190	170
CeX-70	195	210	200	210	200	190
CeX-95	215	210	210	210	220	220

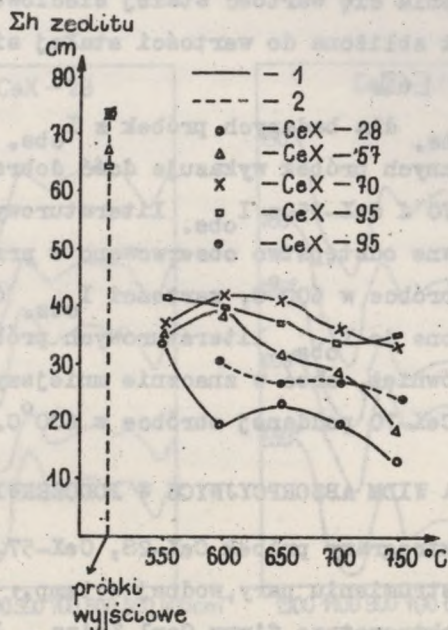
POMIARY RENTGENOGRAFICZNE

Dyfraktogramy wykonywano na dyfraktometrze URS-50, stosując nieodfiltrowane promieniowanie lampy Cr. Wykonano dyfraktogramy próbek CeX-28, CeX-57, CeX-70 i CeX-95 poddanych obróbce hydrotermicznej w temp.: 550, 600, 650, 700 i 750°C. Na dyfraktogramach wszystkich próbek występują piki pochodzące od struktury zeolitycznej. Piki dla próbek, wyłączwszy próbkę CeX-28, są wysokie i wyraźne. Na dyfraktogramie próbki CeX-28, poddanej obróbce w 750°C, obok już bardzo małych pików struktury zeolitycznej występują niewielkie piki struktury CeO₂.

Wartości Σh zeolitu służące do przybliżonego określania stopnia krystaliczności obliczano sumując wysokości (w cm) wszystkich pików pochodzących od fazy zeolitycznej na danym dyfraktogramie. Uwidacznia się zależność pomiędzy Σh zeolitu a stopniem wymiany próbek CeX-28, CeX-57 i CeX-70; im wyższy stopień wymiany, tym większa krystaliczność próbek CeX-28, CeX-57 i CeX-70 we wszystkich temperaturach obróbki hydrotermicznej. Odbiega od tej zależności próbka CeX-95, której krystaliczność jest nieco mniejsza od krystaliczności próbki CeX-70 (ryc. 2).

Krystaliczność próbek CeX-70 i CeX-95 zmienia się nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury obróbki, inaczej przedstawia się sprawa krystaliczności próbek CeX-28 i CeX-57. Dla temperatury obróbki 650°C krystaliczność próbek CeX-57 jest zbliżona do krystaliczności próbek CeX-70 i CeX-95; powyżej tej temperatury - do krystaliczności próbki CeX-28.

W temp. 600°C wzrasta krystaliczność próbek CeX-57 i CeX-70. Interesujący jest fakt, że krystaliczność próbki CeX-95 grzanej w powietrzu jest niższa od krystaliczności próbek CeX-70 i CeX-95 grzanych w strumieniu pary wodnej do temp. 750°C włącznie oraz do temp. 700°C, nawet dla próbki CeX-57. Dla próbek IaX sprawa przedstawiała się odwrotnie: niezależnie od stopnia wymiany próbki ogrzewane w powietrzu były bardziej krystaliczne od ogrzewanych w parze wodnej [3, 4].



Ryc. 2. Zależność Σh zeolitu od temperatury obróbki próbek; 1, 2 - patrz ryc. 1

Obliczone i ekstrapolowane wg funkcji $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 Q}{\sin Q} + \frac{\cos^2 Q}{Q} \right)$ wartości stałych sieciowych "a" w Å zamieszczone są w tab. 2.

Tab. 2. Wartości stałych sieciowych "a" w Å

Próbka	Temperatura obróbki próbek parą wodną w °C				
	550	600	650	700	750
CeX-28	24,94	24,96	24,86	24,94	24,98
CeX-57	25,04	24,95	24,96	24,98	25,01
CeX-70	25,02	24,95	24,96	24,97	24,98
CeX-95	24,98	24,96	24,96	24,96	24,96

Najmniej zmienia się wartość stałej sieciowej "a" próbki CeX-95, która jest zbliżona do wartości stałej sieciowej CeX grzanego w azocie [6].

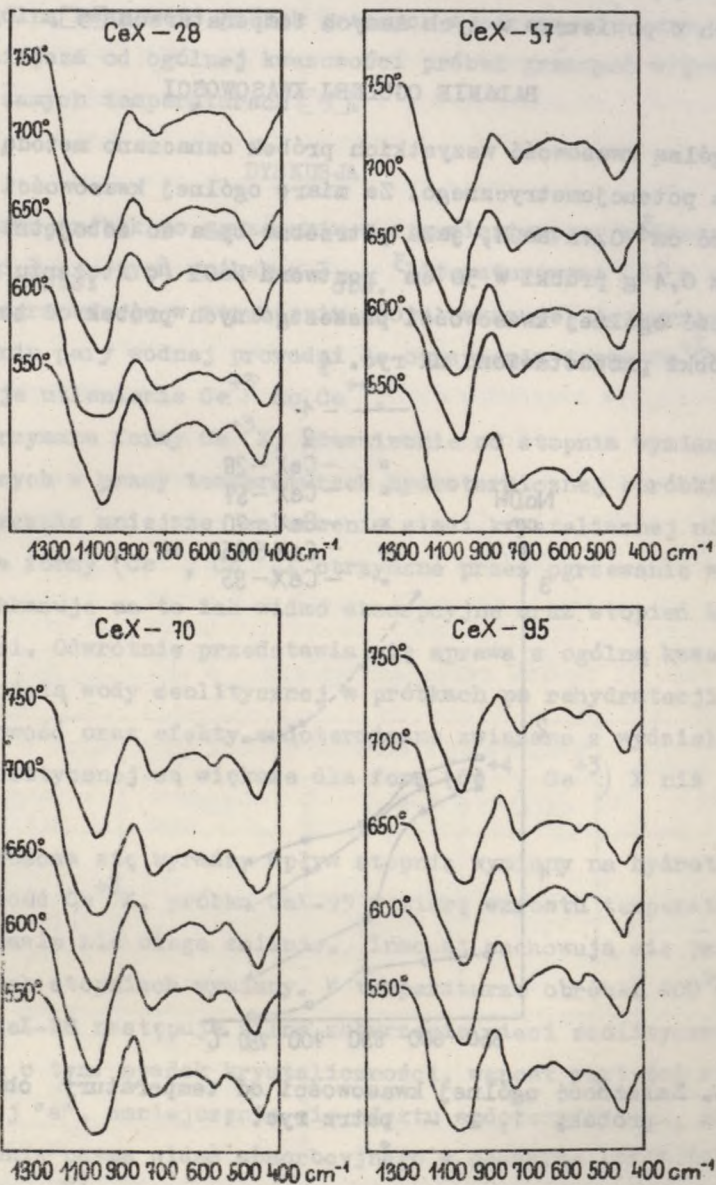
Porównano $I_{obs.}$ dla badanych próbek z $I_{obs.}$ podanymi w pracy [6]. $I_{obs.}$ badanych próbek wykazuje dość dobrą zgodność, zwłaszcza próbek CeX-70 i CeX-95 z $I_{obs.}$ literaturowymi dla CeX grzanego w azocie. Pewne odstępstwo obserwowano w przypadku próbki CeX-57 poddanej obróbce w 600°C, wartości $I_{obs.}$ dla tej próbki są bardziej zbliżone do $I_{obs.}$ literaturowych próbki wyjściowej, zaznacza się to również, choć w znacznie mniejszym stopniu, w przypadku próbki CeX-70 poddanej obróbce w 600°C.

BADANIA WIDM ABSORPCYJNYCH W PODCZERWIENI

Wykonano spektrogramy próbek CeX-28, CeX-57, CeX-70 i CeX-95 ogrzewanych w strumieniu pary wodnej w temp.: 550, 600, 650, 700 i 750°C na spektrometrze firmy Carl Zeiss - Jena UR-20. Wyniki zamieszczono na ryc. 3.

Pasmo w obszarze 1000-1080 cm^{-1} próbki CeX-28 rozszerza się zwłaszcza po obróbce w 600°C, po obróbce w 700 i 750°C zaznacza się lekko pasmo przy liczbie falowej 1130 cm^{-1} . Pasmo przy liczbie falowej 560 cm^{-1} próbki CeX-28 maleje w miarę wzrostu temperatury obróbki, znikając całkowicie po obróbce w 700°C.

Spektrogramy próbek CeX-57 i CeX-70 wykazują podobieństwo położenia i wielkości pasm. Pasmo przy liczbie falowej 560 cm^{-1} w miarę wzrostu temperatury obróbki stopniowo maleje, bardziej w przypadku próbki CeX-58, w przypadku próbki CeX-70 jest jeszcze wyraźne po obróbce w temp. 750°C. W obu seriach próbek zaznacza się analogiczne zmiany pasma w obszarze 1000-1080 cm^{-1} : dla temp. 550°C zaznacza się poszerzenie tego pasma i przegięcie przy liczbie falowej 1130 cm^{-1} , a w temp. 600°C pasmo to jest węższe, z wyraźnie zaznaczonym maksimum. Spektrogramy próbek CeX-95 wykazują bardzo nieznaczne zmiany położenia i wielkości pasm, stosunkowo najbardziej zaznacza się stopniowe zmniejszanie się pasma przy liczbie falowej 560 cm^{-1} .

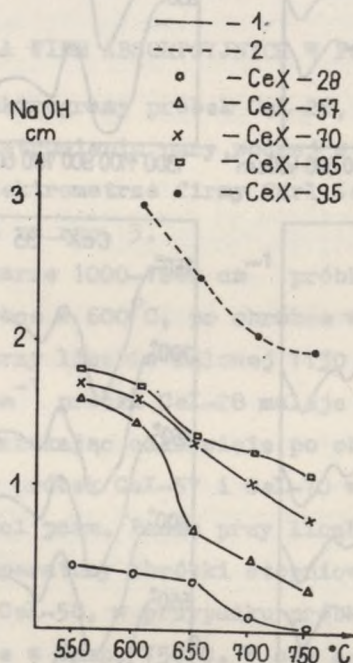


Ryc. 3. Widma absorpcyjne próbek w podczerwieni

Spektrogramy wszystkich próbek poddanych obróbce parą wodną wykazują mniejsze różnice położenia i wielkości pasm od próbek grzanych w powietrzu w tych samych temperaturach [5].

BADANIE OGÓLNEJ KWASOWOŚCI

Ogólną kwasowość wszystkich próbek oznaczano metodą miareczkowania potencjometrycznego. Za miarę ogólnej kwasowości przyjęto ilość cm^3 0,1n NaOH, jaka potrzebna była do zobojętnienia zawiesiny 0,4 g próbki w 50 cm^3 roztworu NaCl (o stężeniu 200 g/l). Zależność ogólnej kwasowości poszczególnych próbek od temperatury obróbki przedstawiono na ryc. 4



Ryc. 4. Zależność ogólnej kwasowości od temperatury obróbki próbek; 1, 2 - patrz ryc. 1

Im większy jest stopień wymiany, tym większa jest ogólna kwasowość próbek we wszystkich temperaturach obróbki. Do temperatury obróbki 600°C wartość ogólnej kwasowości próbki CeX-57 jest zbliżona do wartości ogólnej kwasowości próbek CeX-70.

i CeX-95, powyżej tej temperatury szybko maleje i zbliża się przy $650^{\circ}C$ do wartości ogólnej kwasowości próbki CeX-28.

Ogólna kwasowość próbek grzanych w strumieniu pary wodnej jest mniejsza od ogólnej kwasowości próbek grzanych w powietrzu w tych samych temperaturach [5].

DYSKUSJA

Barwa próbek po ogrzewaniu w strumieniu pary wodnej oraz zgodność $I_{obs.}$ tych próbek z $I_{obs.}$ literaturowymi [6] w przypadku CeX ogrzewanego w strumieniu azotu wskazuje, że ogrzewanie w strumieniu pary wodnej prowadzi do otrzymania formy $Ce^{+3}X$, nie następuje utlenienie Ce^{+3} do Ce^{+4} .

Otrzymane formy $Ce^{+3}X$, niezależnie od stopnia wymiany przy stosowanych w pracy temperaturach hydrotermicznej obróbki, wykazują znacznie mniejsze zaburzenia sieci krystalicznej niż analogiczne formy $(Ce^{+4}, Ce^{+3})X$ otrzymane przez ogrzewanie w powietrzu. Wskazuje na to ich widmo absorpcyjne oraz stopień krystaliczności. Odwrotnie przedstawia się sprawa z ogólną kwasowością oraz ilością wody zeolitycznej w próbkach po rehydratacji, ogólna kwasowość oraz efekty endotermiczne związane z wydzielaniem wody zeolitycznej są większe dla form $(Ce^{+4}, Ce^{+3})X$ niż dla $Ce^{+3}X$.

Zaznacza się wyraźny wpływ stopnia wymiany na hydrotermiczną trwałość $Ce^{+3}X$, próbka CeX-95 w miarę wzrostu temperatury obróbki prawie nie ulega zmianie. Inaczej zachowują się próbki o mniejszych stopniach wymiany. W temperaturze obróbki $600^{\circ}C$ w próbce CeX-28 następuje silne zaburzenie sieci zeolitycznej. Świadczą o tym: spadek krystaliczności, wzrost wartości stałej sieciowej "a", zmniejszenie się efektu endotermicznego, znaczne poszerzenie pasma widma absorpcyjnego w obszarze liczb falowych $1000-1080\text{ cm}^{-1}$. Poddane obróbce w tej temperaturze próbki CeX-57 i CeX-70 są bardziej krystaliczne, posiadają po rehydratacji więcej i słabiej związanej wody. Zbliżanie się, zwłaszcza w przypadku próbki CeX-57, wartości $I_{obs.}$ do $I_{obs.}$ literaturowych dla hydratu

CeX sugeruje możliwość następującej interpretacji: ogrzewanie w strumieniu pary wodnej próbki CeX-28, zawierającej stosunkowo mało jonów Ce^{+3} , powoduje analogiczną przebudowę sieci zeolitycznej jak obserwowana u form: NH_4X [2], NH_4Y [8] i LaX o małym stopniu podstawienia [7, 9], związanej z dealuminacją. Tego rodzaju przebudowa zachodzi w stopniu znacznie już mniejszym w próbce CeX-57 i w jeszcze mniejszym w próbce CeX-70, ale może powodować zahamowanie migracji jonów Ce^{+3} z pozycji II, w jakiej znajduje się większość jonów Ce^{+3} w formie wyjściowej - hydracie, na pozycje I' i I wewnątrz komórki sodalitowej i II na zewnątrz komórki sodalitowej.

Występuje zasadnicza różnica pomiędzy trwałością hydrotermiczną formy LaX a formą CeX o różnych stopniach wymiany. Próbki CeX poddane obróbce parowo-termicznej są bardziej krystaliczne i większa jest ich kwasowość ogólna od próbek LaX poddanych takiej obróbce. Zestawiono to w niżej zamieszczonej tab. 3.

Tab. 3. Ogólna kwasowość wyrażona w cm^3 0,1n NaOH

Próbka	Temperatura obróbki próbek parą wodną w $^{\circ}C$			
	600	650	700	750
LaX-41	0,70	0,30	0,08	0,08
LaX-86	1,25	0,70	0,15	0,10
LaX-98	1,5	1,25	0,30	0,10

CeX-28	0,40	0,37	0,11	0,08
CeX-57	1,43	0,71	0,52	0,30
CeX-70	1,61	1,31	1,13	0,80
CeX-95	1,70	1,32	1,25	1,10

O ile różnice obserwowane dla form CeX i LaX grzanych w powietrzu można tłumaczyć utlenianiem się Ce^{+3} do Ce^{+4} , o tyle powyższe różnice, gdy w obu przypadkach jony są na tym samym stopniu utlenienia, można tłumaczyć skłonnością jonów La^{+3} do reakcji z glinokrzemianami i brakiem tej skłonności w przypadku jonów Ce^{+3} . Przy rozkładzie form cerowych i to dopiero w wysokich temperaturach obserwuje się wydzielanie CeO_2 i Ce_2O_3 , podczas gdy nigdy nie obserwowano wydzielania się La_2O_3 . Oznaczałoby to, że La^{+3} przy przebudowie szkieletu zeolitycznego reaguje z wydzielonymi związkami, co powoduje tworzenie się szkieletu bardziej wodorowego i w konsekwencji dalszy jego rozkład w procesie obróbki hydrotermicznej.

PISMIENICTWO

1. Barcicki J., Wołacewicz W.: Przem. Chem. 50, 729 (1971).
2. Barcicka A., Barcicki J., Pikus S., Wołacewicz W.: Przem. Chem. 53, 340 (1974).
3. Barcicka A., Pikus S.: Przem. Chem. 55, 407 (1976).
4. Barcicka A., Pikus S.: Przem. Chem. 55, 593 (1976).
5. Barcicka A., Cieśla B., Stępnia K.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA, 33 (1978).
6. Hunter F.D., Scherzer J.: J. of Catalysis 20, 246 (1971).
7. Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B.: J. Chem. Soc., Faraday Trans 1, 69, 373 (1973).
8. Scherzer J., Bass J.L.: J. of Catalysis 28, 101 (1973).
9. Scherzer J., Bass J.L., Hunter F.D.: J. Phys. Chem. 79, 1194 (1975).
10. Scherzer J., Bass J.L.: J. Phys. Chem. 79, 1200 (1975).
11. Топчева К.В., Виноградова Л.А., Заркович Я.А.: Вест. Моск. Унив. Химия 16 4, 407 (1975).
12. Zulfugarov Z.G., Zulfugarova L.Sh., Kakhramanova Ch.G., Muradova S.A., Annagiev M. Kh., Askerov A.G., Ozhafarova E. M., Ozhafarova S., Yusifova A.: Mech. Hydrocarbon React., Symp. 1973 Pub. 1975, 379.

РЕЗЮМЕ

Обнаружено, что при нагревании в присутствии водяного пара цеолита $Ce(NH_4)X$ с разной степенью обмена не происходит окисление Ce^{+3} до Ce^{+4} , вследствие этого гидротермальная обработка

вызывает меньшее понижение кристалличности, чем нагревание в воздухе. Обнаружено большие разницы гидротермической стабильности форм $Ce(NH_4)X$ и $La(NH_4)X$ при аналогических степенях обмена.

SUMMARY

It has been found that during hydrothermal treatment of form $Ce(NH_4)X$ of different exchange degree, the oxidation of Ce^{+4} to Ce^{+3} does not occur. As a result of the lack of oxidation, hydrothermal treatment causes a smaller decrease of crystallinity than air heating. Considerable differences in hydrothermal stability of forms $Ce(NH_4)X$ and $La(NH_4)X$ of analogous exchange degree have been found.

1. Barcicka A., Cieřla B., Pikus S., Stępniać K., *Acta Chem. Slovaca*, 1975, 20, 1047-1052.

2. Barcicka A., Cieřla B., Pikus S., Stępniać K., *Acta Chem. Slovaca*, 1975, 20, 1053-1058.

3. Barcicka A., Cieřla B., Pikus S., Stępniać K., *Acta Chem. Slovaca*, 1975, 20, 1059-1064.

4. Barcicka A., Cieřla B., Pikus S., Stępniać K., *Acta Chem. Slovaca*, 1975, 20, 1065-1070.

5. Barcicka A., Cieřla B., Pikus S., Stępniać K., *Acta Chem. Slovaca*, 1975, 20, 1071-1076.

6. Hunter J.D., *Acta Chem. Slovaca*, 1975, 20, 1077-1082.

7. Barcicka A., *Acta Chem. Slovaca*, 1975, 20, 1083-1088.

8. Barcicka A., *Acta Chem. Slovaca*, 1975, 20, 1089-1094.

9. Barcicka A., *Acta Chem. Slovaca*, 1975, 20, 1095-1100.

10. Barcicka A., *Acta Chem. Slovaca*, 1975, 20, 1101-1106.

11. Barcicka A., *Acta Chem. Slovaca*, 1975, 20, 1107-1112.

12. Barcicka A., *Acta Chem. Slovaca*, 1975, 20, 1113-1118.

82-2a	0,0	0,0	11,0	80,0
85-2a	1,43	0,71	25,0	65,0
87-2a	1,61	1,1	1,11	88,0

Одобрено для публикации в журнале "Acta Chem. Slovaca" 1975 г. № 20, стр. 1047-1052.

- 1. G. G. Chistyakov, G. B. Rask, E. N. Kiselevskaya, L. K. Kuznetsova:** *On the Phase Equilibria of the System La-Fe-Ni.*
Etude de l'équilibre de phase du système La-Fe-Ni.
The Phase Equilibria of the System La-Fe-Ni.
- 2. M. G. Lisyak, J. E. Korobogatyj:** *Badania dotyczące kinetycznego wpływu soli na chemizm reakcji hamowania z kwasem nadtlenowym i na zmiany energii wadłeniowej.*
The Investigation of Certain Influence of Nickel on Oxidation-Reduction of Hydroperoxide with Peroxide Acid on the Kinetics of the Peroxide Decomposition.
- 3. T. Wróblewska, W. Marjańska, J. Walszyna, E. Czubińska:** *Wpływ jonów polaryzacji elektrody na proces redukcji kompleksu ferrytlenkowego.*
The Effect of the Electrode Polarization Pulse on the Process of Discharge-Reduction of Iron Oxidation Complexes.
- 4. M. Janaszek, J. Z. Błaszczak:** *Właściwości fizyczne i chemiczne związków kompleksowych z kwasem 2-mercaptobenzosulfonowym.*
Researches on the Properties of the Complexes of the 2-Mercaptobenzosulfonic Acid with Diaminophthalocyanines or Quaternary Ammonium Salts.
- 5. W. Rudziński, J. Markiewicz, H. Jarczyk:** *Adsorpcja na powierzchniach niejednorodnych. Studium kinetyczny reakcji energii adsorpcyjnej na powierzchni adsorbentów porowatych.*
Absorption on Heterogeneous Surfaces. Quantitative Evidence of the Distribution of Adsorption Energy on Real Surfaces.
- 6. E. Zminkowska-Hallip, J. Matyja:** *Badania porównawcze krzywej zależności regionalnej wydzielania tlenku.*
Vergleichende passiver Quecksilberkathoden in konzentrierten Elektrolyten.
- 7. W. Hallip, J. Matyja:** *Badania elektrochemiczne produktów reakcji jonów Mg^{2+} i CrO_4^{2-} .*
Untersuchungen der elektrochemischen Produkte der Reaktion von Mg^{2+} und CrO_4^{2-} .
- 8. W. Rudziński, S. Sokół-Was:** *Evaluation of the Energy Distribution Function in Physical Adsorption as the Problem of Laplace Transform. I. Evaluation of the Energy Distribution Function from the Second Gas-Gold Virtual Conditions.*
Wycenianie funkcjonalnego rozkładu energii adsorpcyjnej jako problem transformacji Laplace'a. I. Wycenianie funkcji dystrybucji z drugiego wirtualnego warunku gaz-gold state.
- 9. W. Rudziński, S. Sokół-Was:** *Evaluation of the Energy Distribution Function in Physical Adsorption as the Problem of Laplace Transform. II. Spatial Distribution of Adsorption Energy Evaluated from the Third Gas-Gold Virtual Conditions.*
Wycenianie przestrzelnego rozkładu energii adsorpcyjnej jako problem transformacji Laplace'a. II. Obliczenia przestrzennego rozkładu energii adsorpcyjnej z trzeciego wirtualnego warunku gaz-gold state.
- 10. W. Hryciak, F. Cios:** *O zmianach charakterystyk iach.*
On the Adsorption Characteristics of Ions.
- 11. W. Dziatko:** *O strukturach niektórych kationów II-wartościowych.*
On the Structure of some II-Valency Cations.
- 12. J. Wysocka-Litke, B. Paćkowska, Y. Mielniczek:** *Badania nad...*
Research on...

вызывает меньшее понижение кристалличности, чем нагревание в воздухе. Обнаружено большие различия гидротермической стабильности форм $\text{Ce}(\text{NH}_4)\text{X}$ и $\text{La}(\text{NH}_4)\text{X}$ при аналогических степенях обмена.

SUMMARY

It has been found that during hydrothermal treatment of form $\text{Ce}(\text{NH}_4)\text{X}$ of different exchange degree, the oxidation of Ce^{+3} to Ce^{+4} does not occur. As a result of the lack of oxidation, hydrothermal treatment causes a smaller decrease of crystallinity than air heating. Considerable differences in hydrothermal stability of forms $\text{Ce}(\text{NH}_4)\text{X}$ and $\text{La}(\text{NH}_4)\text{X}$ of analogous exchange degree have been found.

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA

Nakład, 550 egz.+25 nadb. Ark. wyd. 12, ark. druk. 15,75. Papier offsetowy kl. III, B5, 80 g. Oddano do składu w marcu 1979 r., podpisano we wrześniu 1979 r., wydrukowano w październiku 1979 r. Cena zł 36.—

ANNALES

UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XXXI/XXXII

SECTIO AA

1976/1977

15. O. Charczenko, O. Bodak, E. Hładyszewskyj, L. Bondarenko: Równowagi fazowe w układzie La—Fe—Ni.
The Phase Equilibria of the System La—Fe—Ni.
16. W. Zinczuk, J. Skorobogaty: Badania dotyczące katalitycznego wpływu niklu na chemiluminescencję luminolu z kwasem nadkaprynowym i na kinetykę rozkładu nadtlenokwasu.
The Investigation of Catalic Influence of Nickel on Chemiluminescence of Luminol with Percapric Acid on the Kinetics of the Peracid's Decomposition.
17. T. Wróblewska, W. Marina, J. Wataman, E. Czikryzowa: Wpływ szybkości polaryzacji elektrody na proces redukcji kompleksów szczawianowych cynku.
The Effect of the Electrode Polarization Rate on the Process of Discharge-Ionisation of Zinc Oxalate Complexes.
18. M. Janczewski: Z badań nad syntezą i własnościami kwasów arylosulfonowych. XII. O niektórych pochodnych kwasu 1,5-bromonafalenosulfonowego.
Recherches sur la synthèse et les propriétés chimiques des acides arylsulfoniques XII. Acide 1,5-bromonaphalènesulfonique et quelques-uns de ses dérivés.
19. W. Rudziński, J. Narkiewicz, M. Jaroniec: Adsorpcja na powierzchniach heterogenicznych. Metody ilościowej oceny rozkładu energii adsorpcji na powierzchni adsorbentów rzeczywistych.
Adsorption on Heterogeneous Surfaces. Quantitative Estimation of the Distribution of Adsorption Energy on Real Surfaces.
20. E. Zminkowska-Halliop, J. Matysik: Badania pasywacji kroplowej elektrody rtęciowej w elektrolitach stężonych.
Untersuchungen passiver Quecksilberelektroden in konzentrierten Elektrolyten.
21. W. Halliop, J. Matysik: Badania sferolitycznych produktów reakcji jonów Mn^{+2} i CrO_4^{-2} .
Untersuchungen der sphärolitischen Produkte der Reaktion von Mn^{+2} und CrO_4^{-2} .
22. W. Rudziński, S. Sokołowski: Evaluation of the Energy Distribution Function in Physical Adsorption as the Problem of Laplace Transform. I. Evaluation of the Energy Distribution Function from the Second Gas—Solid Virial Coefficient.
Wyznaczanie różniczkowego rozkładu energii adsorpcji jako problem transformaty Laplace'a. I. Wyznaczanie funkcji dystrybucji z drugiego współczynnika wirialnego gaz—ciało stałe.
23. W. Rudziński, S. Sokołowski: Evaluation of the Energy Distribution Function in Physical Adsorption as the Problem of Laplace Transform. II. Spatial Distribution of Adsorption Energy Evaluated from the Third Gas—Solid Virial Coefficient.
Wyznaczanie różniczkowego rozkładu energii adsorpcji jako problem transformaty Laplace'a. II. Określenie przestrzennego rozkładu energii adsorpcji z trzeciego współczynnika wirialnego gaz—ciało stałe.
24. W. Brzyska, E. Cios: O alkanodwukarboksylanach indu.
On the Alkanodicarboxylates of Indium.
25. W. Brzyska: O śluzanach niektórych kationów II-wartościowych.
On the Mucates of some II-Valency Cations.
26. J. Wysocka-Lisek, B. Paszkowska, K. Mularczyk: Badanie efektu matrycowego w spektrograficznej analizie pierwiastków ziem rzadkich. I. Wpływ Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Zn i Cd na intensywność linii spektralnych Y, La, Ce, Pr, Nd i Sm podczas wzbudzenia w łuku prądu zmiennego między elektrodami węglowymi.
The Matrix Effect Study in the Spectrographic Analysis of Rare Earth Elements. I. The Influence of Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Zn and Cd on the Spectral Lines Intensity of Y, La, Ce, Pr, Nd and Sm in the Current Arc Exciting between C-Electrodes.

405

ANNALE
UNIVERSITATIS MARIAE
LUBLIN—POLONIAE
VOL. XXXI/XXXII SECTIO

27. T. Bany, M. Santus: Badania w dziedzinie 3-
Investigation of 3-Alkyl-4- α -Pyridil-1,2,4-
28. T. Bany, M. Santus: O reakcjach 3,4-dwupoc
zolitoliu-5 z jonami niektórych metali.
The Reactions of 3,4-Disubstituted Deri
Metallic Ions.
29. T. Bany, M. Dobosz: Cyjanoetylowanie i aminometylowanie 1,2,4-triazolu.
Cyanoethylation and Aminomethylation of 1,2,4-Triazole.
30. T. Bany, B. Modzelewska, M. Santus: Synteza niektórych pochodnych układu
1,2,4-triazolu i 1,3,4-tiadiazolu z zastosowaniem N₃-podstawionych amidrazonów jako
produktów wyjściowych.
Synthesis of some Derivatives of 1,2,3-Triazole and 1,3,4-Thiadiazole Ring System
Using N₃-Substituted Amidrazones as Starting Products.
31. M. Janczewski, M. Podgórski: Z badań nad syntezą i własnościami kwasów arylo-
sulfinyowych. XIII. O niektórych pochodnych kwasu 3-fenantrenosulfinyowego.
Recherches sur la synthèse et les propriétés chimiques des acides arylsulfinyques.
XIII. Acide 3-phénanthrènesulfinyque et quelques-uns de ses dérivés.
32. W. Brzyska: O kompleksach lantanowców z kwasem benzeno-1,3,5-trójkarboksyowym.
On the Complexes of Lanthanons with Benzeno-1,3,5-tricarboxylic Acid.
33. W. Brzyska: O 3-ketobutanokarboksylanach lantanowców i itru.
On the 3-ketobutanocarboxylates of Lanthanons and Yttrium.
34. M. Janczewski, W. Janowski: The Effect of Molecular Structure on Optical Prop-
erties of Sulfoxide Systems. LIX. Synthesis of Racemic o-Tolylsulfinyldimethyl-
acetic Acid and Its Resolution into Optical Antipodes.
Wpływ budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów sulfotlenkowych.
LIX. Synteza racemicznego kwasu o-toliliosulfinylodwumetylooctowego i jego roz-
szczepienie na antypody optyczne.
35. M. Janczewski, W. Janowski: Effect of Molecular Structure on Optical Properties
of Sulfoxide Systems. LX and LXI. Synthesis of Racemic m- and p-Tolylsul-
foxydimethylacetic Acids and Their Resolution into Optical Antipodes.
Wpływ budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów sulfotlenkowych.
LX i LXI. Synteza racemicznych kwasów m- i p-toliliosulfoksydwumetyloocto-
wych i ich rozszczepienie na antypody optyczne.
36. T. Lawgmin, A. Waksmundzki: Preparatyka i własności wymienne polifosforanu
cyrkonylu.
Preparation of Zirkonyl Polyphosphate and Its Ion-Exchange Properties.
37. W. Brzyska: O preparatyce i niektórych właściwościach trójmelitanów lantanowców i itru.
On the Preparation and some Properties of Trimellitates of Lanthanons and Yttrium.
38. M. Przeglanski: Badanie mechanizmu procesów elektrodowych melaniny katecholowej
na KER.
The Study of the Mechanism of Catechal Melanine Electrode Processes on DME.

Adresse:

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
BIURO WYDAWNICTW

Plac Marii

Curie-Skłodowskiej 5

20-031 LUBLIN

POLOGNE

Biblioteka Uniwersytetu
MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
w Lublinie

405133

CZASOPISMA

1978

Cena zł 36,—