

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

Wanda BRZYSKA, Wiesława BŁASZCZAK

### Termiczny rozkład anyżanów pierwiastków ziem rzadkich

Термический распад анизатов редкоземельных элементов

Thermal Decomposition of Rare Earths Anisates

Kwas 4-metoksybenzoesowy zwany kwasem anyżowym jest substancją krystaliczną, trudno rozpuszczalną w wodzie [1]. Znane są sole kwasu anyżowego z Na, K,  $\text{NH}_4$  [2], Mg [3], Ca, Sr, Ba [2], Zn, Cd, Pb, Cu, Hg [3], Mn, Ni i Cr [1]. W poprzedniej pracy [4] opisano preparatykę anyżanów lantanowców, lantanu i itru, ich skład, widma IR, X i rozpuszczalność w wodzie w temp. 295 K. Anyżany pierwiastków ziem rzadkich otrzymano jako sole krystaliczne, trudno rozpuszczalne w wodzie w ogólnym wzorze  $\text{Ln}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{COO}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Anyżan lantanu otrzymano jako sól dwuwodną, ceru – jako 2,5-wodną, anyżany pozostałych lantanowców i itru – jako sole bezwodne.

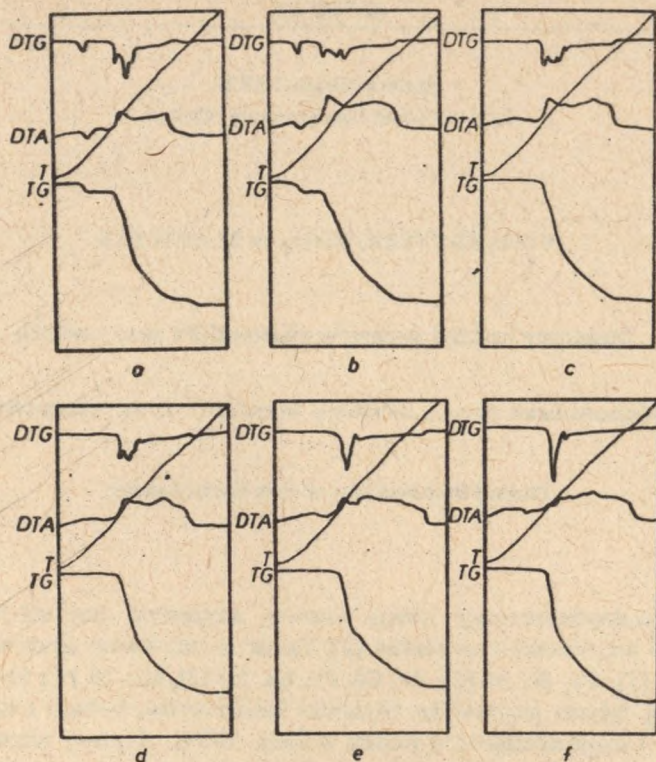
Celem niniejszej pracy było zbadanie trwałości termicznej otrzymanych kompleksów i wyznaczenie energii aktywacji reakcji dehydratacji dla anyżanu lantanu i ceru.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Zbadano rozkład termiczny anyżanów La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Yb, Lu i Y. Pomiarów wykonano na derywatografie OD-102. Próbkę anyżanów pierwiastków ziem rzadkich ogrzewano w tyglach ceramicznych z prędkością 9K/min w atmosferze powietrza do temp. 1173 K, stosując następujące czułości: TG – 200 mg, DTG –  $\frac{1}{10}$ , DTA –  $\frac{1}{20}$ .

Na podstawie derywatogramów, zarejestrowanych dla badanych anyżanów pierwiastków ziem rzadkich, (ryc. 1), w tab. 1 zestawiono dane temperaturowe rozkładów termicznych.





Ryc. 1. Derywatogramy anizantów: a – La, b – Ce, c – Pr, d – Nd, e – Sm, f – Y

Tab. 1. Dane temperaturowe rozkładów termicznych anizantów pierwiastków ziem rzadkich

Wzór kompleksów	$\Delta T_1$	$T_{min.}$	$\Delta T_2$	$T_k$	Ubytek masy	
					wyliczony %	znaleziony %
$\text{La}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	363–428	413	523–973	973	74,10	74,2
$\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	373–423	403	743–1053	1053	73,00	73,0
$\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$	–	–	613–993	993	71,35	72,0
$\text{Nd}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$	–	–	553–1053	1053	71,85	72,2
$\text{Sm}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$	–	–	583–1093	1093	71,12	71,2
$\text{Eu}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$	–	–	533–993	993	70,92	71,0
$\text{Gd}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$	–	–	553–1053	1053	70,32	71,0
$\text{Ho}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$	–	–	503–993	993	69,44	69,5
$\text{Er}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$	–	–	533–993	993	69,18	69,2
$\text{Yb}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$	–	–	493–953	953	68,60	69,0
$\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$	–	–	511–1093	1093	68,30	68,0
$\text{Y}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$	–	–	493–1049	1049	79,13	80,0



$\Delta T_1$  – zakres temperatur odpowiadający endoefektowi dehydratacji (K) określonej liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej.

$\Delta T_2$  – zakres temperatur (K) odpowiadający rozkładowi bezwodnej soli i deflagracji pozostałości węgla aż do otrzymania tlenku.

$T_{min.}$  – temperatura (K) odpowiadająca minimum na krzywej DTA.

$T_k$  – temperatura (K) powstania tlenku.

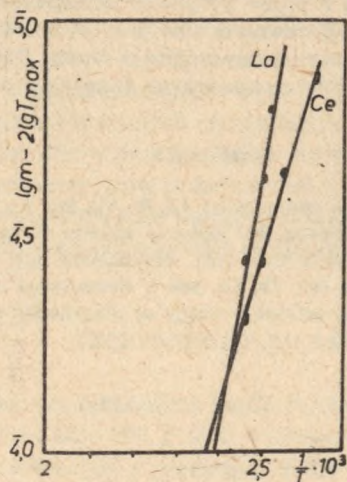
W oparciu o otrzymane wyniki należy stwierdzić, że rozkład anyzanów lantanu i ceru odbywa się dwustopniowo. W pierwszym etapie następuje dehydratacja anyzanów, co jest związane z silnym efektem endotermicznym, a następnie zachodzi gwałtowny rozkład bezwodnych kompleksów do tlenków. Bezwodne anyzany Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Yb, Lu i Y rozkładają się jednostopniowo do tlenków. W temp. 973–1093 K powstają tlenki pierwiastków ziem rzadkich.

Na podstawie danych uzyskanych z krzywych TG i DTA można wyliczyć energię aktywacji reakcji dehydratacji [5, 6, 7, 8]. Energię tę wyznaczano dla anyzanu lantanu i ceru metodą graficzną jako tangens kąta nachylenia prostej otrzymanej w układzie współrzędnych:  $\lg m - 2 \lg T_{max.} - 1/T$ ; gdzie:

$m$  – ubytek masy w mg bezpośrednio oznaczony z krzywej TG;

$T_{max.}$  – maksymalna temperatura endoefektu odzwierciedlającego proces dehydratacji;

$T$  – temperatura wskazująca ubytek masy w danym punkcie na krzywej TG.



Ryc. 2. Graficzne określenie energii aktywacji reakcji dehydratacji anyzanów lantanu i ceru.

Tab. 2. Energia aktywacji reakcji dehydratacji anyzanów lantanu i ceru

Wzór kompleksu	Zakres temperatur reakcji dehydratacji (K)	Temp. piklu DTG $T_{max.}$ (K)	Ubytek masy wyliczony %	Ubytek masy znaleziony %	Energia aktywacji reakcji dehydratacji (Kcal/mol)
$\text{La}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	363–428	413	5,73	5,60	5,25
$\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	373–428	403	7,05	6,90	3,33



Uzyskane wyniki przedstawiono na ryc. 2 i zestawiono w tab. 2. Jak wynika z uzyskanych danych, energia aktywacji reakcji dehydratacji anyzanu lantanu wynosi 5,25 Kcal/mol, a ceru — 3,33 Kcal/mol.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Verlag I: von Springer, Berlin 1932.
2. Engelhardt E.: Ann. 108, 240 (1855).
3. Landenburg S.: Ann. 141, 246 (1863).
4. Brzyska W., Błaszczak W.: Inorg. and Nuclear Chem. (wysłane do druku).
5. Freeman E. S., Carrol B.: J. Phys. Chem. 62, 394 (1958).
6. Horowitz H. H., Metzger E.: Anal. Chem. 35, 1464 (1963).
7. Пилоян Ц. О., Новикова О. С.: Жур. неорг. хим. 12, 602 (1967).
8. Пупликова О. Н., Неокладнова Л. Н., Усова О. П., Зарецки М. Н.: Жур. общ. хим. 48, 189 (1978).

#### РЕЗЮМЕ

Исследовано условия термического распада анизатов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Er, Gd, Ho, Eu, Yb, Lu и Y. На основе полученных результатов сконстатировано, что гидраты анизатов лантана и церия уступают дегидратации и переходят в безводные соли, а потом в окиси. Безводные анизаты La, Ce, Pr, Lu, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Yb и Y уступают распаду и переходят в окиси. Определено также энергию активации реакции дегидратации анизатов лантана и церия.

#### SUMMARY

The conditions of thermal decomposition of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Yb, Lu, and Y anisates were studied. The results showed that hydrated anisates of La, and Ce lost their water of crystallization, formed anhydrous salts and, then decomposed into oxides. Anhydrous anisates of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Ho, Yb, Lu, and Y decomposed into oxides at a temperature of 973–1093 K. The values of the activation energy of dehydration reactions of lanthanum and cerium anisates have been determined.