

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

Wanda BRZYSKA, Wiesława BŁASZCZAK

Termiczny rozkład itakonianów pierwiastków ziem rzadkich

Термический распад итаконатов редкоземельных элементов

Thermal Decomposition of Rare Earth Elements Itaconates

Itakoniany pierwiastków ziem rzadkich otrzymano jako sole dwupodstawne o ogólnym wzorze $\text{Ln}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [1]. Są to substancje krystaliczne, bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalność ich jest rzędu $10^{-2} - 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ [1].

Itakoniany pierwiastków ziem rzadkich otrzymano przez rozpuszczanie świeżo strąconych wodorotlenków pierwiastków ziem rzadkich w stechiometrycznej ilości kwasu itakonowego na gorąco. W poprzedniej pracy podano widma IR i X otrzymanych kompleksów.

Celem niniejszej pracy było zbadanie trwałości termicznej itakonianów pierwiastków ziem rzadkich oraz wyliczenie energii aktywacji reakcji dehydratacji.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Zbadano rozkład termiczny itakonianów La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Y (ryc. 1a-g). Pomiary wykonano na derywatografie OD-102. Próbkę itakonianów pierwiastków ziem rzadkich ogrzewano w tyglach ceramicznych z prędkością 9 K/min. w atmosferze powietrza do temp. 1173 K. Podczas pomiarów stosowano następujące czułości: TG - 200 mg, DTG - $\frac{1}{10}$, DTA - $\frac{1}{20}$.

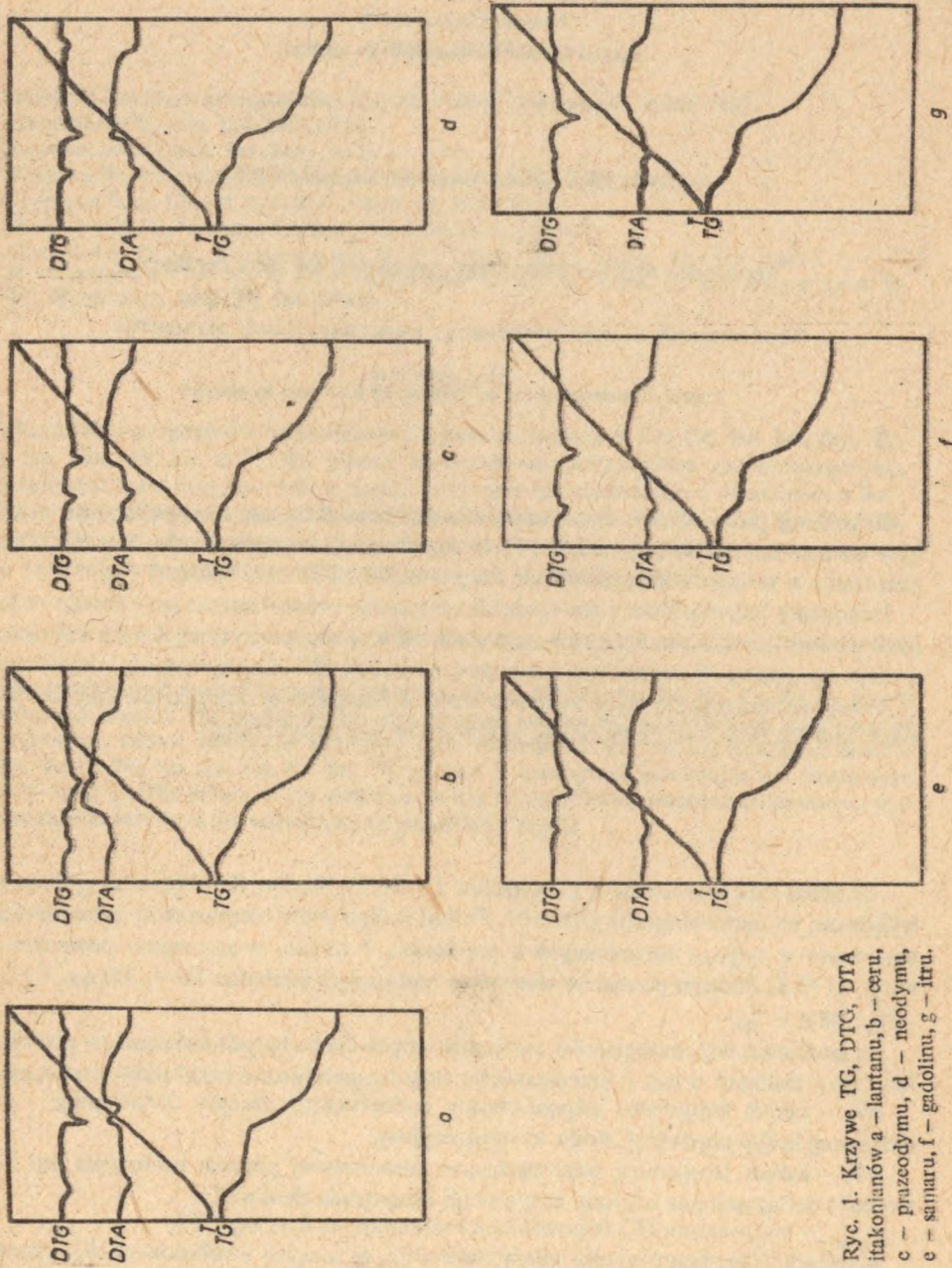
Na podstawie derywatogramów zarejestrowanych dla badanych itakonianów pierwiastków ziem rzadkich w tab 1 przedstawiono dane temperaturowe rozkładów termicznych.

ΔT_1 - zakres temperatur odpowiadający endoefektowi procesu dehydratacji (K) określonej liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej.

ΔT_2 - zakres temperatur odpowiadający endoefektowi procesu rozłożenia soli bezwodnej i deflagracji pozostałości węgla aż do otrzymania tlenku (K).

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

W oparciu o uzyskane wyniki należy stwierdzić, że rozkład uwodnionych itakonianów



Ryc. 1. Krzywe TG, DTG, DTA itakonianów a - lantanu, b - ceru, c - prazodymu, d - neodymu, e - samaru, f - gadolinu, g - itru.

Tab. 1. Dane temperaturowe dla rozkładów termicznych itakonianów lantanowców, La i Y

Wzór kompleksu	T_1 (K)	$T_{min.}$ (K)	T_2 (K)
$Y_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 5H_2O$	293–593	538	663–1013
$La_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 6H_2O$	333–578	397	693–1098
$Ce_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 6H_2O$	313–513	401	563–1003
$Pr_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 4H_2O$	413–518	513	583–1053
$Nd_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 4H_2O$	433–558	523	608–1083
$Sm_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 4H_2O$	365–513	503	628–1048
$Gd_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 5H_2O$	353–483	433	613–1088

lantanowców i lantanu odbywa się dwustopniowo. W pierwszym etapie następuje dehydratacja itakonianów, co jest związane z silnym efektem endotermicznym, a następnie zachodzi gwałtowny rozkład bezwodnych kompleksów do tlenków. Dehydratacja itakonianu iru zachodzi dwustopniowo. W pierwszym etapie 5-wodna sól przechodzi w 1-wodną, a ta z kolei w bezwodną. W temp. 1003 K dla Ce do 1098 K dla La powstają tlenki odpowiednich pierwiastków ziem rzadkich (tab. 1).

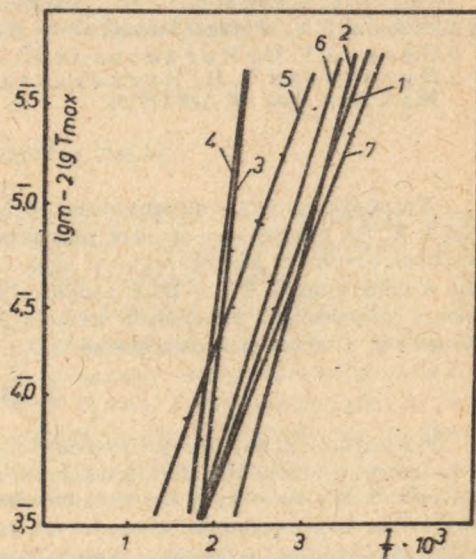
Na podstawie danych uzyskanych z krzywych TG i DTA można wyliczyć energię aktywacji reakcji dehydratacji [2, 3, 4, 5]. Energię tę wyznaczono dla otrzymanych itakonianów lantanowców, La i Y metodą graficzną jako tangens kąta nachylenia prostej otrzymanej w układzie współrzędnych: $\lg m - 2 \lg T_{max.} - 1/T$, gdzie:

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

$T_{max.}$ – maksymalna temperatura endoefektu określającego proces dehydratacji (K);

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

Uzyskane wyniki przedstawiono na ryc. 2. W tab. 2 podano energię aktywacji reakcji dehydratacji dla poszczególnych kompleksów.



Ryc. 2. Krzywe określające energię aktywacji reakcji dehydratacji itakonianów: 1 – La, 2 – Ce, 3 – Pr, 4 – Nd, 5 – Sm, 6 – Gd, 7 – Y

Tab. 2. Energia aktywacji reakcji dehydratacji itakonianów lantanowców i itru

Wzór kompleksu	Zakres temperatur reakcji dehydratacji K	Temp. piksu T_{max} K	Ubytek masy wylizczony %	znaleziony %	Energia aktywacji dehydratacji kcal/mol
$Y_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 5H_2O$	293–593	538	13,8	14,0	2,747
$La_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 6H_2O$	333–578	398	14,1	14,0	3,732
$Ce_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 6H_2O$	313–513	401	13,9	13,0	4,011
$Pr_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 4H_2O$	413–518	513	9,8	9,2	8,144
$Nd_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 4H_2O$	433–558	523	9,7	9,3	9,514
$Sm_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 4H_2O$	365–513	503	9,5	9,1	3,487
$Gd_2(C_5O_4H_4)_3 \cdot 5H_2O$	353–483	433	11,4	11,0	3,078

Jak wynika z uzyskanych danych, energia aktywacji reakcji dehydratacji rośnie od La do Nd, a następnie maleje do Gd. Najmniejszą wartość energii zaobserwowano w itakonianie itru. Wartości energii obliczone dla itakonianu prazeodymu i neodymu są bardzo zbliżone. Zmiany energii dehydratacji itakonianów od La do Nd są zgodne z ogólnymi przewidywaniami. Na ogół energia dehydratacji rośnie wraz ze zwiększaniem się potencjału jonowego, a więc wzrostem liczby porządkowej lantanowca. Zmniejszanie się energii dehydratacji, począwszy od Sm, może być wywołane zmianą struktury lub sposobu wiązania cząsteczek wody.

Praca wykonana w ramach Problemu MR I-13 i finansowana przez Ministerstwo Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki

PIŚMIENNICTWO

1. Brzyska W., Błaszczak W.: Inorg. and Nuclear Chem. (wysłana do druku).
2. Freeman E. S., Carrol B.: J. Phys. Chem. 62, 394 (1958).
3. Horovitz H. N., Metzger E.: Anal. Chem. 35, 1464 (1963).
4. Пилоян Г. О., Новикова О. С.: Жур. неорг. хим. 12, 602 (1967).
5. Пупликова О. Н., Неокладова Л. Н., Усова О. П., Зарецки М. Н.: Жур. общ. хим. 48, 189 (1978).

РЕЗЮМЕ

Исследовано условия термического распада итаконатов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd и Y. На основе полученных результатов сконстатировано, что гидраты итаконатов уступают дегидратации и переходят в безводные соли, а потом в окиси. На основе кривой TG и DTA вычислено энергию активации реакции дегидратации полученных итаконатов лантанидов, La и Y. Эта энергия возрастает от La до Nd, а потом уменьшается до Gd.

SUMMARY

The conditions of thermal decomposition of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Y itaconates were studied. The investigations resulted in finding that hydrated itaconates lost their water of crystallization and passed into anhydrous salts, and then, decomposed into oxides. The activation energy values of lanthanons, La and Y itaconates were determined on the basis of TG and DTA curves. It has been found out that the activation energy values increase from La to Nd and, next, decrease to Gd.