

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Březina; Richard Pastorek; Ladislav Halberštát

Chemie prvků vzácných zemin IX. Studium tepelného rozkladu vínanů prvků
vzácných zemin

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
7 (1966), No. 1, 213--220

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119849>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1966

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra anorganické chemie a metodický chemie přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: doc. Alois Přidal*

CHEMIE PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN IX*)
STUDIUM TEPELNÉHO ROZKLADU VÍANANŮ
PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN

FRANTIŠEK BŘEZINA, RICHARD PASTOREK,
LADISLAV HALBERŠTÁT

(Došlo dne 12. června 1965)

Studium tepelné stálosti víanových komplexů prvků vzácných zemin nikalo velmi dlouho pozornosti chemiků. Teprve v poslední době byl kvalitativně sledován tepelný rozklad víanů lanthanu (1) a ceru (2) resp. praseodymu a neodymu (3). Kinetika rozkladu uvedených látek dosud sledována nebyla.

Experimentální část

Byl sledován tepelný rozklad látek o složení $\text{La}_2\text{T}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{H}[\text{LaT}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{T}^{3-} = \text{Ce}, \text{Hf}, \text{O}_6^{2-}$). Obě látky byly připraveny metodou uvedenou v (1).

Výsledky analýz: $\text{La}_2\text{T}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$: % La — vyp. 32,00; nal. 31,67
% T^{3-} — vyp. 51,17; nal. 51,37

$\text{H}[\text{LaT}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: % La — vyp. 28,23; nal. 28,38
% T^{3-} — vyp. 60,59; nal. 60,54

Obdobné sloučeniny od ceru, připravené metodou dle (2) měly složení:

$\text{Ce}_2\text{T}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: % Ce — vyp. 33,66; nal. 33,59
% T^{3-} — vyp. 53,36; nal. 52,95

$\text{H}[\text{CeT}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: % Ce — vyp. 29,60; nal. 29,20
% T^{3-} — vyp. 62,57; nal. 63,08

Vían ytřitý byl získán z roztoku octanu ytřitého srážením kyselinou vinnou v molárním poměru 1 : 1,5. Výsledky analýzy ukazují na složení:

$\text{Y}_2\text{T}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$: % Y — vyp. 23,21; nal. 23,38
% T^{3-} — vyp. 58,02; nal. 58,65

Pětihodinovým varem víanů ytřitého s kyselinou vinnou (molární poměr 1 : 10) byla získána kyselina ditartaroytřitá o složení:

$\text{H}[\text{YT}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: % Y — vyp. 20,21; nal. 19,72
% T^{3-} — vyp. 67,30; nal. 66,88

*) V řadě: Koordinační sloučeniny organických oxosubstancí XXIII.

Všechny použité chemikálie byly čistoty p. a., použité analytické metody jsou shodné jako v (1) a (2). Termický rozklad byl prováděn na termováhách (4). Při výpočtu aktivací energie a určování řádu reakce byla použita metoda Freeman—Caroll (5).

Průběh tepelného rozkladu $\text{La}_2\text{T}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ uvádí obr. 1, zpracované výsledky jsou uvedeny v tab. 1. Grafické vyhodnocení umožnilo určit pro dehydrataci řád reakce = 0,5 a aktivací energii = 14 250 cal.

Tabulka 1

Dehydratace $\text{La}_2\text{T}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

mol. váha 884,19

navážka 102,0 mg = 115 mol · 10⁻⁶

W ∞ 18,7 mg = 21,2 mol · 10⁻⁶

rychlost růstu teploty 3,4 °C/min.

t °C	T °K	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$	W	W _r	log . W _r	$\frac{dW}{dt}$
40	313	3,195	3,12	18,08	1,25720	0,7221
50	323	3,098	5,53	15,67	1,19507	0,6577
60	333	3,010	7,41	13,79	1,13956	0,5543
70	343	2,929	8,64	12,56	1,09899	0,4640
80	353	2,838	9,63	11,52	1,06145	0,3121
90	363	2,758	10,60	10,60	1,02581	0,2156
100	373	2,685	11,08	10,12	1,00518	0,3153
110	383	2,614	13,13	8,07	0,90687	0,5022
120	393	2,548	14,29	6,91	0,83948	0,8098
130	403	2,480	17,45	3,75	0,57403	1,0000
140	413	2,424	19,36	1,84	0,26482	0,8391

$\log \frac{dW}{dt}$	$\Delta \log W_r$	$\Delta \log \frac{dW}{dt}$	$\Delta \frac{1}{T} \cdot 10^5$	$\frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \log W_r}$	$\frac{\Delta \log \left(\frac{dW}{dt} \right)}{\Delta \log W_r}$
0,85860—1					
0,81803—1	—0,06213	—0,04057	—9,7	1,56	0,65
0,74375—1	—0,05551	—0,04728	—8,8	1,59	1,33
0,56107—1	—0,04057	—0,18268	—9,0	1,97	4,5
0,49430—1	—0,03754	—0,06663	—8,2	2,18	1,78
0,33365—1	—0,03564	—0,16065	—8,0	2,14	4,53
0,49872—1	—0,02063	0,16507	—7,3	3,54	8,02
0,70089—1	—0,09831	0,20217	—7,1	0,72	—2,05
0,90837—1	—0,06739	0,20748	—6,6	0,98	—3,08
0,92381—1	—0,30921	—0,07619	—5,6	0,18	0,26

Průběh tepelného rozkladu hexahydrátu vlnanu ceritého je znázorněn na obr. 2, výsledky uvádí tab. 2. I v tomto případě byl řád reakce roven 0,5, aktivační energie = 5720 cal.

Tepelný rozklad oktohydrátu vlnanu ytritého znázorňuje obr. 3 resp. tab. 3. Zjištěná hodnota řádu reakce = 0,6, aktivační energie = 9080 cal.

Průběh tepelného rozkladu kyseliny ditartarolanthanité uvádí obr. 4 resp. tab. 4. (řád reakce = 0,5; aktivační energie je rovna 8530 cal), pro obdobnou

Tabulka 2

Dehydratace $Ce_2T_3 \cdot 6 H_2O$

mol. váha 832,4
 navážka 481,5 mg = 578,5 mol. 10^{-4}
 W_∞ 62,4 mg = 75,1 mol. 10^{-4}
 rychlost růstu teploty 4,5 °C/min.

t °C	T °K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	W	W_r	log W_r	$\frac{dW}{dt}$
40	313	3,195	12,11	62,94	1,79894	0,3706
50	323	3,098	16,68	58,34	1,76598	0,4383
60	333	3,010	22,35	51,70	1,71350	0,5243
70	343	2,920	31,68	43,37	1,63721	0,6619
80	353	2,838	41,75	33,27	1,52208	1,5221
90	363	2,758	53,38	21,67	1,33590	1,0300
100	373	2,685	65,88	9,17	0,96246	0,8796
110	383	2,614	71,66	3,39	0,53046	0,5890

log $\frac{dW}{dt}$	$\Delta \log W_r$	$\Delta \log \frac{dW}{dt}$	$\Delta \frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta \frac{1}{T} \cdot \Delta \log \left(\frac{dW}{dt} \right)}{\Delta \log W_r}$	
				$\frac{\Delta \frac{1}{T} \cdot 10^3}{\Delta \log W_r}$	$\frac{\Delta \log \left(\frac{dW}{dt} \right)}{\Delta \log W_r}$
0,56891—1	—0,03296	0,07286	—9,7	2,95	—2,21
0,64177—1	—0,05248	0,07781	—8,8	1,68	—1,48
0,71958—1	—0,07629	0,10121	—9,0	1,18	—1,32
0,82079—1	—0,11513	0,20940	—8,2	0,71	—1,82
0,00860	—0,18618	—0,02159	—8,0	0,43	0,12
0,94429—1	—0,37344	—0,06431	—7,3	0,20	0,17
0,77012—1	—0,43200	—0,17417	—7,1	0,16	0,40

sloučeninu ceru o složení $H[CeT_2] \cdot 2 H_2O$ jsou údaje shrnuty v tab. 5 resp. obr. 5 (řád reakce = 0,6, aktivační energie = 5320 cal). V případě tepelného rozkladu kyseliny ditartaroytritité o složení $H[YT_2] \cdot 3 H_2O$ se dehydratace překrývá s tepelným rozkladem komponent (viz obr. 6), takže nebylo možno kinetická data s dostatečnou přesností určit.

Tabulka 3

Dehydratace $V_2T_3 \cdot 8 H_2O$

mol. váha 766,17
 navážka 85,6 mg = 112 mol · 10⁻⁶
 W ∞ 21,2 mol · 10⁻⁶ = 16,16 mg
 rychlost růstu teploty 3,4 °C/min.

t °C	T °K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	W	W _r	log W _r	$\frac{dW}{dt}$
35	308	3,258	1,16	20,04	1,30190	0,5543
40	313	3,195	3,32	17,88	1,25237	0,7177
45	318	3,156	5,39	15,81	1,19893	0,7400
50	323	3,098	7,55	13,65	1,13513	0,9057
55	328	3,061	10,00	11,20	1,04922	0,9601
60	333	3,010	12,20	9,00	0,95424	0,8744
65	338	2,968	13,90	7,30	0,86332	0,8292
70	343	2,920	15,00	6,20	0,79239	0,5206
75	348	2,884	15,12	6,08	0,78390	0,5169
80	353	2,838	16,80	4,40	0,55445	0,4699
85	358	2,800	17,60	3,60	0,55630	0,4314
90	363	2,758	18,20	3,00	0,27712	0,3673
95	368	2,727	18,90	2,30	0,36173	0,3378
100	373	2,685	19,30	1,90	0,27875	0,3067
110	383	2,614	20,30	0,90	0,9542—1	0,3153
120	393	2,548	20,90	0,30	0,4771—1	0,2126

$\log \frac{dW}{dt}$	$\Delta \log W_r$	$\Delta \log \frac{dW}{dt}$	$\Delta \frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \log W_r}$	$\frac{\Delta \log \left(\frac{dW}{dt} \right)}{\Delta \log W_r}$
0,74375—1					
0,85594—1	—0,04953	0,11219	—7,3	1,45	—2,26
0,86921—1	—0,05344	0,01327	—3,9	0,73	—0,25
0,95698—1	—0,06380	0,08777	—5,8	0,91	—1,37
0,98231—1	—0,08591	0,02533	—3,7	0,43	—0,29
0,94171—1	—0,09498	—0,04060	—5,1	0,54	0,43
0,91808—1	—0,09092	—0,02363	—4,2	0,46	0,26
0,71648—1	—0,07093	—0,00160	—4,8	0,67	0,02
0,65535—1	—0,00849	—0,06113	—3,6	4,24	7,2
0,67196—1	—0,14045	0,01661	—4,6	0,33	—0,12
0,63484—1	—0,08715	—0,08715	—3,8	0,44	0,43
0,56498—1	—0,07918	—0,06986	—4,2	0,53	0,89
0,52870—1	—0,11539	—0,03628	—3,1	0,27	0,31
0,48934—1	—0,08298	—0,04336	—7,1	0,86	0,52
0,49872—1	—0,32403	0,01338	—6,6	0,20	—0,04
0,32747—1	—0,47712	—0,17125	—6,0	0,13	—0,38

Tabulka 4

Dehydratace $H[LaT_2] \cdot 3 H_2O$

mol. váha 490,11
 navážka 110,0 mg = 224 mol · 10⁻⁶
 W_{∞} 12,25 mg = 25 mol · 10⁻⁶
 rychlost růstu teploty 3,4 °C/min.

t °C	T °K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	W	W _r	log W _r	$\frac{dW}{dt}$
40	313	3,195	6,87	18,13	1,25840	0,2931
50	323	3,098	8,51	16,49	1,21722	0,1944
60	333	3,010	10,13	14,87	1,17231	0,1763
70	343	2,920	10,87	14,13	1,15045	0,1110
80	353	2,838	11,42	13,58	1,13290	0,1051
90	363	2,758	11,94	13,06	1,11594	0,1110
100	373	2,685	13,02	11,98	1,07846	0,1763
110	383	2,614	14,48	10,52	1,02202	0,2586
120	393	2,548	15,92	9,08	0,95809	0,3217
130	403	2,480	18,10	6,90	0,83885	0,3574
140	413	2,424	19,19	5,10	0,70757	0,4877
150	423	2,362	24,42	0,58	0,76843	0,7133

$\log \frac{dW}{dt}$	$\Delta \log W_r$	$\Delta \log \frac{dW}{dt}$	$\Delta \frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \log W_r}$	$\frac{\Delta \log \left(\frac{dW}{dt}\right)}{\Delta \log W_r}$
0,46694—1					
0,28865—1	—0,04118	—0,17829	—9,7	2,29	4,34
0,24632—1	—0,04491	—0,04233	—8,8	1,96	0,94
0,04528—1	—0,02186	—0,20104	—9,0	4,13	9,22
0,02162—1	—0,01755	—0,02366	—8,2	4,67	1,55
0,04528—1	—0,01696	—0,02366	—8,0	4,62	—1,40
0,24632—1	—0,03748	0,20104	—7,3	1,95	—5,37
0,41266—1	—0,06336	0,16634	—7,1	1,26	—2,94
0,55724—1	—0,06393	0,09458	—6,6	1,03	—1,48
0,55316—1	—0,11924	0,04591	—6,0	0,51	—0,39
0,68818—1	—0,13053	0,13503	—5,6	0,43	—1,04
0,85327—1	—0,94414	0,16509	—6,2	0,66	—0,17

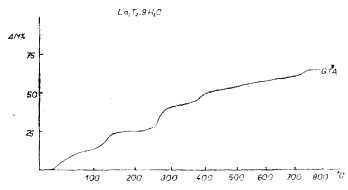
Tabulka 5

Dehydratace $H[CeT_2] \cdot 2 H_2O$

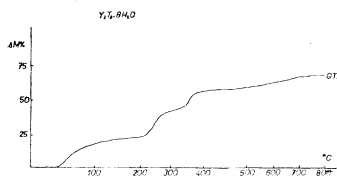
mol. váha 473,2
 navážka 855,1 mg = $1,175 \text{ mol} \cdot 10^{-6}$
 $W \infty$ 65,0 mg = $137,8 \text{ mol} \cdot 10^{-6}$
 rychlost růstu teploty $4,5 \text{ }^\circ\text{C/min.}$

t $^\circ\text{C}$	T $^\circ\text{K}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	W	W_e	log W_e	$\frac{dW}{dt}$
50	323	3,098	6,16	131,64	2,11269	0,0992
60	333	3,010	12,32	125,48	2,09854	0,1703
70	343	2,920	21,55	116,25	2,06539	0,1405
80	353	2,838	29,28	106,52	2,02743	0,1435
90	363	2,758	36,95	100,55	2,00367	0,1703
100	373	2,685	46,22	91,58	1,98180	0,1287
110	383	2,614	47,78	90,02	1,95434	0,0904
120	393	2,548	50,82	86,98	1,93042	0,1051
130	403	2,480	55,49	82,31	1,91545	0,2004
140	413	2,424	61,60	76,20	1,88195	0,2679
150	423	2,362	73,90	63,90	1,80550	0,3476
160	433	2,310	81,70	56,10	1,74896	0,3906
170	443	2,255	95,60	42,20	1,62531	0,7889

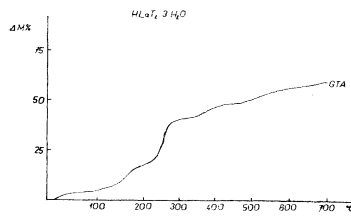
$\log \frac{dW}{dt}$	$\Delta \log W_e$	$\Delta \log \frac{dW}{dt}$	$\Delta \frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \log W_e}$	$\frac{\Delta \log \left(\frac{dW}{dt} \right)}{\Delta \log W_e}$
0,99651—2					
0,23121—1	—0,01415	0,23470	—8,80	6,23	—16,7
0,14768—1	—0,03325	—0,08353	—9,0	2,72	2,52
0,15685—1	—0,03796	0,00917	—8,2	2,16	—0,24
0,23122—1	—0,02376	0,07436	—8,0	3,38	—3,14
0,10958—1	—0,04187	—0,12163	—7,3	1,75	2,89
0,95017—2	—0,00746	—0,15341	—7,1	9,52	20,5
0,02119—1	—0,01492	0,06502	—6,6	4,22	—4,37
0,30190—1	—0,02397	0,28071	—6,0	2,51	—11,7
0,42797—1	—0,03350	0,12607	—5,6	1,68	—3,77
0,54095—1	—0,07645	0,01129	—6,2	0,81	—1,45
0,59173—1	—0,05654	0,05654	—5,2	0,92	—0,89
0,91094—1	—0,12365	0,31921	—5,5	0,44	—2,62



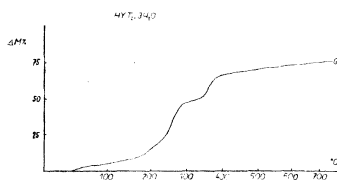
Obr. 1



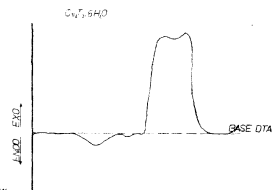
Obr. 3



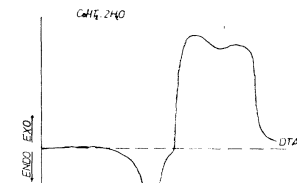
Obr. 4



Obr. 6



Obr. 2



Obr. 5

Diskuse

Dosažené výsledky ukázaly, že tepelně jsou nejméně stálé sloučeniny trojmocného ceru. Jejich tepelný rozklad je ukončen při relativně nízkých teplotách, aktivací energie je asi o polovinu nižší než v případě obdobných sloučenin lanthanu. Poměrně malou termickou stabilitu ceritých sloučenin lze vysvětlit jednak možným katalytickým působením kyslíku ceritého, jednak tím, že při zvýšené teplotě velmi ochotně přechází cer trojmocný na čtyřmocný, který může oxydovat organickou komponentu a urychlit tím tepelný rozklad sledované látky. V případě normálních vínanů lze tedy za nejstálější označit sůl lantanitou. Tento závěr je v dobrém souladu s tím, že lanthan je ve srovnání s ytriem zřetelně elektropozitivnějším prvkem. Porovnáme-li tepelnou stálost normálního vínanu s kyselinou pro jeden určitý centrální atom, je nápadná menší tepelná stálost kyselin. Uvedené rozdíly tepelných stabilit bude pravděpodobně možno vysvětlit rozdíly v mížkových energiích.

Shrnutí

Byl sledován tepelný rozklad vínanu lanthanitého, ceritého a ytříitého a kyselin o složení $H[LnT_2] \cdot nH_2O$ ($Ln = La, Ce, Y$). Získaných údajů bylo použito pro stanovení kinetických dat.

LITERATURA

- [1] *Březina, F., Rosický, J.*: Mh. Chem. — v tisku.
- [2] *Březina, F., Rosický, J., Pastorek, R.*: Mh. Chem. **96**, 553 (1965).
- [3] *Zvjaginцев, O. E., Tichonov, V. P.*: Ž. neorg. chim. **9**, 1588 (1964).
- [4] *Haber, V., Rosický, J., Škrámovský, S.*: Silikáty **7**, 95 (1963).
- [5] *Freeman, E. S., Carol, B.*: J. Phys. Chem., **26**, 394 (1958).

РЕЗЮМЕ

ХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IX ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТАРТАРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ФРАНТИШЕК БРЖЕЗИНА, РИХАРД ПАСТОРЕК,
ЛАДИСЛАВ ХАЛБЕРШТАТ

Изучено термическое разложение тартаратов лантана, церия и итрия и кислот, имеющих соединение $H[LnT_2] \cdot nH_2O$ ($Ln = La, Ce, Y$). Результаты были применены для определения кинетических данных.