

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

František Březina

Termický rozklad nitrátokomplexů lantanidů

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
4 (1963), No. 1, 129-134

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119807>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1963

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 metodiky chemie přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: Prof. RNDr. Mečislav Kuraš*

TERMICKÝ ROZKLAD NITRÁTOKOMPLEXŮ LANTANIDŮ

FRANTIŠEK BŘEZINA

(Předloženo dne 1. října 1962)

Při dělení prvků vzácných zemin — zvláště dříve — užívalo se běžně tvorby podvojných nitrátů, resp. nitrátokomplexů těchto prvků s alkalickými kovy, případně s kovy alkalických zemin. Bližší povaha těchto sloučenin nebyla dosud, s výjimkou několika prací [1], [2], [3], [4], sledována. Proto se dosud setkáváme i v monografiích [5], kompendiích [6] a souborných referátech [7] s tím, že jedni řadí uvedené látky mezi podvojně soli, jiní mezi komplexní sloučeniny a konečně někteří autoři řadí část uvedených sloučenin mezi komplexy a část mezi podvojně soli. Provádíme proto podrobnější průzkum těchto sloučenin, jehož cílem je jednak důkladněji poznat vlastnosti zmíněných látek, jednak provést jejich správné zařazení. Předložená práce, která se zabývala termogravimetrií nitrátokomplexů lantanidů při konstantní teplotě a měla charakter úvodního sledování, kladla si za úkol zjistit zda se vůbec nějak projevuje vliv kationtu poutaného na předpokládaný anion, na stabilitu sledovaných látek, jednak vůbec sledovat jak probíhá termický rozklad uvedených sloučenin, neboť toto sledování dosud nebylo prováděno (dosud byl termický rozklad sledován pouze u jednoduchých látek — např. na $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (8, 9).

Experimentální část

Termický rozklad byl sledován na hexanitrátoceritanuamonném $(\text{NH}_4)_6[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, draselném $\text{K}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ a cesném $\text{Cs}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Uvedené sloučeniny byly připraveny rozpouštěním hydroxydu či kysličenku ceričitého v kyselině dusičné (všechny výchozí látky byly čistoty p. a.), do takto získaného roztoku byl přidán roztok nitrátu alkalického kovu a po zahustění se z roztoku vyloučily komplexy výše uvedeného složení. Ty byly ostře odsáty, na fritě promyty a sušeny při 50 °C. Uchovávány byly v exikatoru nad CaCl_2 . Jelikož se jedná o vcelku známé sloučeniny, byla analýza omezena pouze na stanovení ceria. To bylo z roztoku sráženo ve formě hydroxydu, který

žháním byl převeden na kyslíčník ceričitý a ten pak byl vážen. Výsledky analýsy dobře souhlasily s vypočteným obsahem ceria (pro $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, obsah Ce vyp. 25,56%, nal. 25,82%, pro $\text{K}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ obsah Ce vyp. 23,74%, nal. 23,57%, pro $\text{Cs}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ vyp. 18,01% Ce, nal. 18,51% Ce). Termogravimetrie byla prováděna v termostatu, navážky v odpovídajících si případech byly přibližně stejné a pohybovaly se zpravidla kolem 0,1 g. Vzorky po uplynutí určité doby byly zváženy a úbytek váhy byl přepočítán na dusičnan ceričitý $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, což umožňovalo vzájemné porovnání rychlosti rozpadu.

Diskuse

První sledování bylo provedeno při teplotě 179 ± 1 °C. Sledování rozpadu draselné a cesné soli ukázalo velmi jasně, že Cs^+ ion značně zvyšuje stabilitu soli, rozpad Cs-komplexu probíhá mnohem pomaleji (viz tab. 1, tab. 2, graf 1).

Tab. 1.

Rozpad draselné soli při 178 ± 1 °C

dobu zahřívání v hod.	1	2	4	8	16	19	22	36	44	64
úbytek váhy v %	2,19	3,27	6,50	9,18	18,20	21,91	25,96	32,49	32,95	33,60
úbytek váhy vzorku přep. na $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ v %	3,32	4,98	9,89	13,86	28,85	33,33	39,49	49,41	50,11	51,11

Tab. 2.

Rozpad cesné soli při 179 ± 1 °C

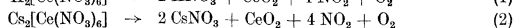
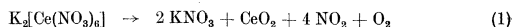
dobu zahřívání v hod.	1	2	4	8	16	19	21,5	38	44	64
úbytek váhy vzorku v %	1,16	2,13	3,55	5,16	10,96	12,50	13,47	20,66	22,50	25,18
úbytek váhy přep. na $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ v %	2,33	4,27	7,11	10,34	21,96	25,04	27,00	41,41	45,09	50,47

Tab. 3.

Rozpad amonné soli při 179 ± 1 °C

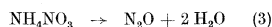
dobu zahřívání v hod.	1	2	4	8	16	19	24	48	62	
úbytek váhy vzor- ku v %	1,68	3,18	6,20	9,74	29,13	33,90	41,38	55,44	57,67	
úbytek váhy přep. na $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ v %	2,38	4,39	7,85	11,82	28,55	33,02	39,89	42,70	40,18	

Produktem rozpadu je kysličník ceričitý a dusičnan draselný, resp. cesný, takže lze usuzovat (což je oprávněno i vcelku jednoduchou křivkou znázorňující časový průběh rozkladu), že probíhá reakce



Oprávněnost tohoto předpokladu bude ověřena termogravimetrií při rostoucí teplotě.

Uvedená teplota (t. j. 179 °C) byla zvolena úmyslně. Při 180 °C zůstávají totiž dusičnan draselný i cesný beze změny, ale dusičnan amonný, obsažený v podstatě v hexanitrátoceričitanu amonném se již při 170 °C začíná rozpadat dle rovnice

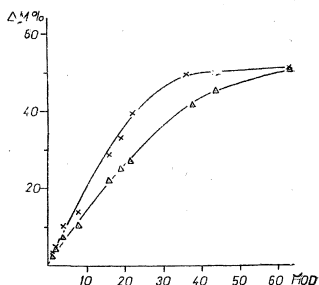


při čemž z grafu 2 (tab. 4) získaném sledováním termického rozkladu amonium nitrátu při 179 °C je patrné, že tento rozpad probíhá při dostatečném prodloužení ohřevu poměrně velmi rychle.

Termický rozklad sole $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ může v podstatě probíhat dvojnásobným způsobem:

a) Buď bude i u této sole probíhat rozpad dusičnanu amonného velmi rychle (celý rozpad amoniumnitrátu byl — jak je patrné z tab. 4 — ukončen v době kratší 62 hodin). Termická stabilita sledované komplexní soli by byla v tomto případě velmi malá, neboť rozpadem uvolňovaný cerinitrát, který jako takový nebyl dosud vůbec připraven, by se rovněž velmi rychle rozkládal, takže reakční rychlost by byla ve srovnání s draselnou či cesnou solí značná.

b) Nebo se prokáže naznačená zákonitost z předešlého sledování — tj., že s rostoucím iontovým poloměrem kationtu roste tepelná stabilita sledovaných solí. V tomto případě by křivka znázorňující termický rozklad amonné komplexní soli ležela



Graf 1: Termický rozklad draselné a cesné soli při 179 ± 1 °C
x — draselná sůl Δ — cesná sůl

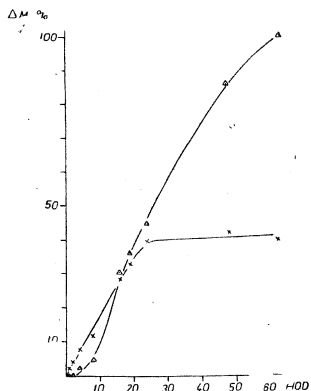
Tab. 4.

Rozpad dusičnanu amonného při 179 ± 1 °C

doba zahřívání v hod.	1	2	4	8	16	19	24	48	64
úbytek váhy vzorku v %	0	0,24	2,20	4,70	30,53	36,00	45,00	86,33	100

mezi křivkami pro draselnou a cesnou sůl, tedy tato sůl i přes značnou nestálost amoniumnitrátu by byla stabilnější než sůl draselná.

Získané experimentální výsledky (graf 1, graf 2, tab. 3) ukazují, že v první polovině grafu leží skutečná křivka pro amonnou sůl pod křivkou znázorňující rychlost



Graf 2: Termický rozklad dusičnanu amonného a hexanitratoceričitanu amonného. při 179 ± 1 °C

△ — dusičnan amonný × — hexanitratoceričitan amonný

termického rozpadu draselné soli. Druhá polovina grafu, která ukazuje na nápadné zpomalení rozpadu dusičnanu ceričitého při prodloužení doby ohřevu cca nad 16 hodin (při ohřevu trvajícím přes 60 hodin by se dokonce váha cerinitrátu měla zvyšovat) je zcela zřejmě skreslena mechanickým přepočtem rozpadu na dusičnan ceričitý po odečtení rozloženého amoniumnitrátu dle grafu 2. Lze mít téměř za jisté, že v hexanitratoceričitanu amonném jsou obě složky poměrně pevně spolu poutány a navzájem se stabilisují. Termický rozklad zachvacuje — jak lze snadno ze získaných výsledků vyčíst — obě složky (např. kdyby se rozpadal pouze cerinitrát a dusičnan amonný zůstal beze změny, odpovídal by váhový úbytek jen 39,4% z celkové váhy, v opačném případě — při rozpadu samotného amoniumnitrátu — by váhový úbytek činil 29,20%), rozpad komplexu však probíhá pomaleji než u čistých složek. Lze tedy předpokládat, že dusičnan amonný, vázaný v komplexní soli, se rozpadá mno-

hem pomaleji než volný amoniumnitrát, takže druhá polovina křivky NH_4 -komplexu leží ve skutečnosti výše než v grafu 1 a 2. Ověření této domněnky bylo provedeno jednak analysou zbytku vzorku hexanitratoceričitanu amonného, v němž ještě

Tab. 5.

Rozpad draselné soli při 135 ± 1 °C

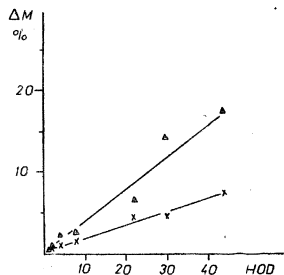
doba zahřívání v hod.	1	2	4	8	22	30	44
úbytek váhy vzorku v %	0,28	0,63	1,48	1,65	4,32	9,33	11,48
úbytek váhy přepočten na $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ v %	0,43	0,96	2,26	2,51	6,57	14,19	17,46

Tab. 6.

Rozpad amonné soli při $135 \pm 1^\circ\text{C}$

doba zahřívání v hod.	1	2	4	8	22	30	44
úbytek váhy vzorku v %	0,36	0,46	0,72	1,01	3,10	3,30	5,26
úbytek váhy vzorku přep. na $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ v %	0,50	0,66	1,02	1,43	4,38	4,67	7,43

po 62 hodinách žhání byla prokázána přítomnost dusičnanu amonného, jednak sledováním tepelného rozkladu draselné a amonné soli při teplotě $135 \pm 1^\circ\text{C}$, kdy samotný amonimnitrát ještě nepodléhá tepelnému rozkladu. Dosažené výsledky (tab. 5, tab. 6, graf 3) jednoznačně ukazují, že amonná komplexní sůl je termicky stálejší než sůl draselná.

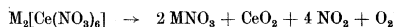
Graf 3: Termický rozklad draselné a amonné soli při $135 \pm 1^\circ\text{C}$

Δ — draselná sůl × — amonná sůl

Závěr

1. U studovaného typu soli probíhá termický rozklad, jehož průběh je značně ovlivňován oběma složkami. S rostoucím iontovým poloměrem kationtu roste termická stabilita uvedených solí.

2. Sledované nitrátokomplexy se při uvedených teplotách (s výjimkou amonné soli při 179°C) rozkládají dle rovnice



Děkuji s. prof. Dr. M. Kurašovi za pozornost, s nž tuto práci sledoval.

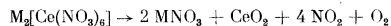
LITERATURA

- [1] *J. Danon*: J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 422 (1958)
- [2] *Y. Marcus, F. Nelson*: J. Phys. Chem., 63, 77 (1959)
- [3] *E. E. Kriss, Z. A. Šeka*: Radiochimija, 4, 312 (1962)
- [4] *A. W. Wylie*: J. Chem. Soc., 1951, 1474
- [5] *R. C. Vickers*: Chemistry of the lanthanons, London 1953
- [6] *P. Pascal*: Nouveau traité de chimie minérale, Tom. VII, Paris, 1959
- [7] *E. A. Terent'eva*: Usp. Chim., 26, 1007 (1957)
- [8] *W. W. Wendlandt, J. L. Bear*: J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 276 (1960)
- [9] *F. Vratny, S. Kern, F. Gugliotta*: J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 281 (1961)

Резюме

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРАТОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ ФРАНТИШЕК БРЖЕЗИНА

Изучено термическое разложение нитратокомплексных соединений четырехвалентного церия при температурах 135° и 179°С. Найдено, что с повышением ионного радиуса катиона повышается термическая устойчивость нитратокомплексных соединений. Оказывается, что разложение изучаемых соединений протекает в большинстве случаев по схеме



Zusammenfassung

DIE THERMISCHE ZERSETZUNG DER NITRATOKOMPLEXVERBINDUNGEN DES LANTANIDES FRANTIŠEK BRZINA

Es wurde der thermische Zerfall der Nitratokomplexverbindungen des vierwertigen Ceriums bei Temperaturen 135° und 179° C studiert. Wir fanden, dass mit steigendem Ionenradius der Kationen die thermische Stabilität der Nitratokomplexe steigt. Meistens können wir den Verlauf des thermischen Zerfalles der studierten Stoffe mit dieser Gleichung ausdrücken:

