

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Michalina DĄBKOWSKA

**Derywatograficzne badania termicznego rozkładu mrówczanów  
pierwiastków ziem rzadkich. III. Mrówczany Eu, Tb i Lu**

Дериватографические исследования термического разложения формиатов  
редкоземельных элементов. III. Формиаты Eu, Tb и Lu

Derivatographic Investigations of the Thermal Decomposition of the Rare Earth  
Elements Formates. III. The Formates of Eu, Tb and Lu

Dane literaturowe, dotyczące badań termicznego rozkładu mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich, zostały przedstawione w poprzednich pracach wraz ze szczegółowymi eksperymentalnymi wynikami odnośnie do mrówczanów lantanowców lekkich, gadolinu i dysprozu [1] oraz mrówczanów holmu, erbu, tulu i iterbu [2].

Celem tej pracy jest uzupełnienie danych i omówienie wyników pomiarów derywatograficznych dotyczących termicznej dysocjacji mrówczanów brakujących wówczas lantanowców, a mianowicie: europu, terbu i lutecu.

Według Pljuszczeva, Szklowiera, Szkolnikowej, Kuzniecovej i Nadieždiny ogrzewane  $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$  i  $\text{Tb}(\text{HCOO})_3$  utrzymują się do ok.  $230^\circ\text{C}$ , a w zakresie temp.  $390\text{--}480^\circ\text{C}$  tworzą pośrednie produkty rozkładu, zbliżone składem do zasadowych węglanów  $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$  i  $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$  [7]. Pljuszczew, Szklowier i Szkolnikowa wyznaczyli parametry krystalograficzne dla  $\text{Lu}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6].

Z kolei Szklowier, Pljuszczew, Kuzniecowa i Truszina badali przy użyciu derywatografu termiczny rozkład mrówczanów Tm, Yb i Lu. Wśród produktów rozpadu przebadanych dwuhydratów lantanowców ciężkich wymienili tylko bezwodne mrówczany tych pierwiast-

ków w temp. 190—240°C i następnie ok. 390—400°C  $\text{Lc}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$ . Autorzy ci zastosowali w badaniach bardzo szybkie ogrzewanie próbek (15—20°C/min.) [8].

Natomiast Kavedia i Mathur w pracy na temat termicznego rozkładu mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich (badanych również metodą derywatograficzną) stwierdzili między innymi, że podczas rozkładu termicznego mrówczanów lantanowców cięższych (Eu, Tb, Dy), a zwłaszcza tych, które krystalizują jako dwuwodniki (Ho—Lu), pojawia się produkt pośredni  $\text{Lc}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , nie występujący w przypadku mrówczanów lantanowców lekkich. Wniosek swój autorzy oparli na zaobserwowanych pikach endotermicznych w okolicach 300—460°C na krzywych DTA i DTG [3].

Łoginowa, Dwornikowa, Łoginow i Bolszakow przeprowadzili szczegółowe analizy chemiczne produktów rozkładu termicznego poszczególnych mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich. W oparciu o uzyskane wyniki autorzy ci stwierdzili, że z mrówczanu europu ogrzewanego w temp. 440°C uzyskuje się produkt o składzie  $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 0,99 \text{CO}_2$ . Z mrówczanu terbu ogrzewanego w 380°C autorzy ci otrzymali  $\text{Tb}_2\text{O}_{3,5} \cdot 0,98 \text{CO}_2$ , a z dwuwodnego mrówczanu lutecu ogrzewanego w temp. 290°C —  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 0,95 \text{CO}_2$ . Tlenowęglany lantanowców zachowują stan krystaliczny do temp. 400°C. Podczas dalszego ogrzewania tworzą się produkty bez zachowania stechiometrycznych ilości poszczególnych składników. Ogrzewany  $\text{Lu}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zaczyna tracić wodę krystalizacyjną w 105°C, przy tym odwadnianie jest dwustopniowe i kończy się w 150°C [5].

#### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### Preparatyka mrówczanów lantanowców

Mrówczany badanych lantanowców uzyskano z następujących tlenków:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  o czystości 99,7% produkcji Zakładu Chemii Nieorganicznej i Ogólnej UMCS, tlenek terbu — *puriss.*, prod. Fluka AG oraz  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  — 99,9% (+0,1%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  i  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ), prod. Fluka AG, które roztwarzano w 30—40% kwasie mrówkowym, prod. FOCH Gliwice. Następnie przeprowadzano dwukrotną krystalizację mrówczanów poszczególnych lantanowców przez zagęszczanie ich wodnych roztworów z  $\text{HCOOH}$  na łaźni wodnej i wysuszenie uzyskanych kryształów w temperaturze pokojowej.

Analitycznie stwierdzono, że uzyskano w ten sposób  $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$ ,  $\text{Tb}(\text{HCOO})_3$  oraz  $\text{Lu}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## Aparatura i tok postępowania

Pomiary rozkładu termicznego badanych mrówczanów wykonano na derywatografie OD 102, systemu F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely, produkcji MOM Budapeszt.

Próbki pojedynczych mrówczanów lantanowców o różnych masach od 50 do 600 mg w tyglach platynowych ogrzewano z szybkością przyrostu temp.  $3^{\circ}$  lub  $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  w atmosferze powietrza, przy włączonej pompie wodnej w celu odprowadzania lotnych produktów rozpadu termicznego mrówczanów. Do analizy termicznej różnicowej stosowano  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  jako substancję wzorcową.

W oparciu o uzyskane derywatogramy termicznego rozkładu mrówczanów badanych lantanowców (ryc. 1—6) oznaczono zakresy temperatur istnienia trwalszych produktów pośrednich i temperatury ich rozkładu. Dane te zostały zebrane w tab. 1—3 z uwzględnieniem małych i większych mas badanych próbek, ogrzewanych z różnymi szybkościami. W tabelach tych, podobnie jak i poprzednio [1, 2], symbole związków chemicznych ujęte w podwójnych nawiasach oznaczają termiczną nietrwałość danych produktów rozkładu.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Jak wynika z załączonych derywatogramów — zmiany ilości badanych mrówczanów i szybkości ich ogrzewania wpływają przede wszystkim na różnice w rejestrowanych krzywych, pochodnych DTG i DTA. Sprawa interpretacji efektów cieplnych na krzywych DTA, zależnie od warunków prowadzenia badań derywatograficznych, została omówiona na przykładzie termicznego rozkładu mrówczanu lantanu [1]. W przypadku pomiarów derywatograficznych próbek mrówczanów lantanowców ogrzewanych z dużą szybkością ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  lub jeszcze większą) uzyskuje się na derywatogramach wyraźniejsze przekształcenia termiczne, ale przy zawyżonych, siłą rzeczy, temperaturach w porównaniu z rzeczywistymi temperaturami badanych przekształceń, które mogą być zaobserwowane podczas wolniejszego ogrzewania próbek.

Efekty egzotermiczne, zarejestrowane przez krzywe DTA w zakresie ok.  $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ , spowodowane są przede wszystkim utlenianiem się lotnych substancji powstałych podczas rozkładu mrówczanu ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  i in.). Przy tym wydzielana energia podczas ich utleniania i spalania maskuje jednocześnie endotermiczne efekty ewentualnego topnienia i dalszego rozpadu badanych próbek.

W toku omawiania termicznego zachowania badanych mrówczanów europu, terbu i lutecu są wymienione temperatury poszczególnych prze-

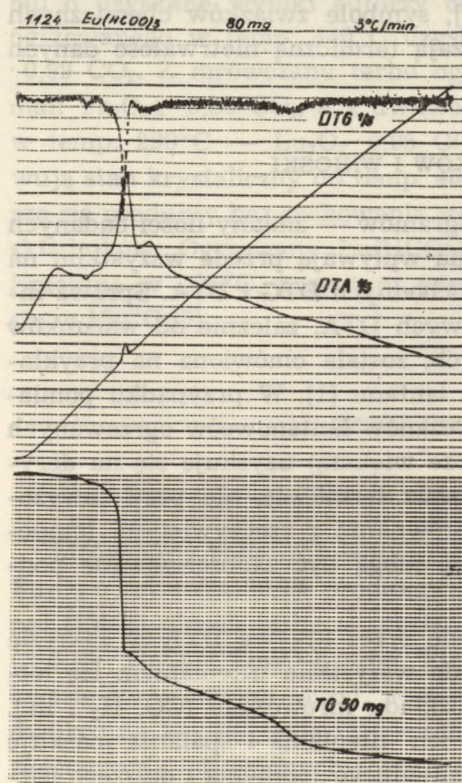
mian, uzyskane w pomiarach derywatograficznych przy powolnym ogrzewaniu małych próbek.

### Termiczna dysocjacja mrówczanu europu

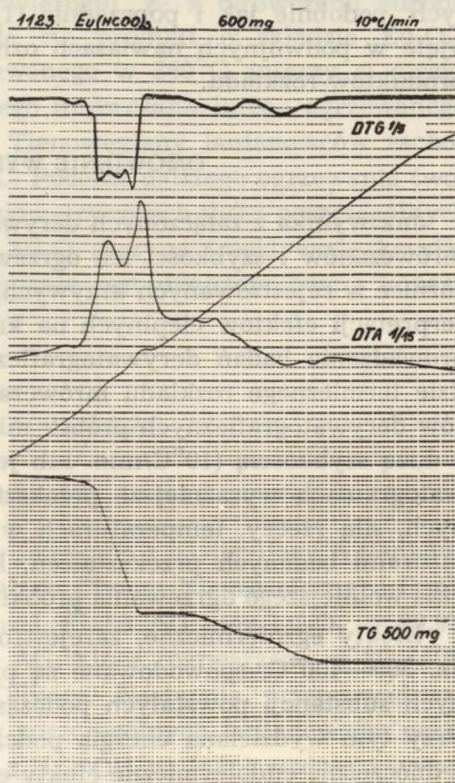
Z derywatogramów  $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$  (ryc. 1—2) wynika, że badany mrówczan europu jest termicznie trwały niemal do  $200^\circ\text{C}$  (tab. 1). Pojawiające się nieznaczne piki na krzywych DTA i DTG związane są z obecnością śladów innych lantanowców w badanej próbce.

Powyżej temp.  $200^\circ\text{C}$  następuje gwałtowny rozkład mrówczanu europu (III) z utworzeniem węgla europu (II), termicznie trwałego w zakresie kilkudziesięciu stopni (ryc. 2, tab. 1), o czym nie wspomniano w dotychczasowych pracach.

Powolne podwyższanie temperatury badanej próbki powoduje przekształcenie się  $\text{EuCO}_3$  w temp.  $400^\circ\text{C}$  w nietrwały termicznie dwutleno-



Ryc. 1. Derywatogram  $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$   
 $m=80$  mg,  $V=3^\circ\text{C}/\text{min}$ .  
 czu.: TG 50 mg, DTG 1/5, DTA 1/5



Ryc. 2. Derywatogram  $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$   
 $m=600$  mg,  $V=10^\circ\text{C}/\text{min}$ .  
 czu.: TG 500 mg, DTG 1/5, DTA 1/5

Tab. 1. Termiczna dysocjacja mrówczanu europu

| Zakres temp.<br>°C                             | Masa<br>% | Skład substancji                                    | Teore-<br>tyczny<br>% |
|------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| Próbka 80 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min.   |           |                                                     |                       |
| 20—140                                         | 100       | Eu(HCOO) <sub>3</sub>                               | 100                   |
| 140—200                                        | 99,33     |                                                     |                       |
| 200—290                                        | 74,20     |                                                     |                       |
| 290—295                                        | 74,20     | EuCO <sub>3</sub>                                   | 73,85                 |
| 295—360                                        | 71,87     |                                                     |                       |
| 360—540                                        | 67,50     | ((Eu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )) | 68,97                 |
| 540—610                                        | 61,87     |                                                     |                       |
| 610—810                                        | 61,25     | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                      | 61,31                 |
| Próbka 600 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min. |           |                                                     |                       |
| 20—160                                         | 100       | Eu(HCOO) <sub>3</sub>                               |                       |
| 160—200                                        | 99,33     |                                                     |                       |
| 200—370                                        | 74,16     |                                                     |                       |
| 370—450                                        | 74,16     | EuCO <sub>3</sub>                                   | 73,85                 |
| 450—580                                        | 70,00     |                                                     |                       |
| 580—600                                        | 69,66     | Eu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>      | 68,97                 |
| 600—740                                        | 63,16     |                                                     |                       |
| 740—980                                        | 62,30     | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                      | 61,31                 |

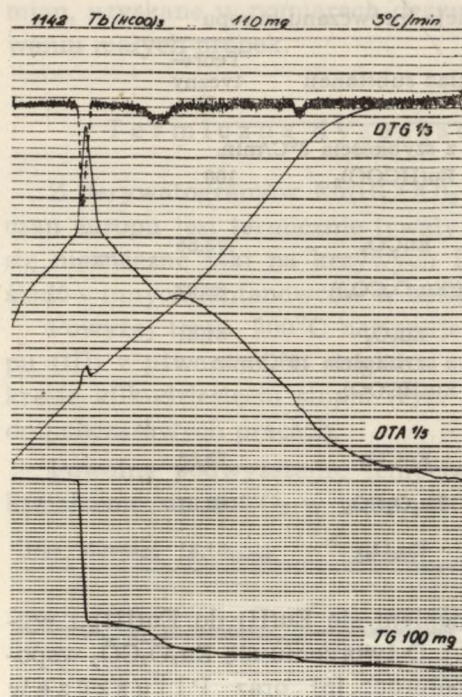
węglan europu z równoczesnym utlenieniem się Eu(II) do Eu(III) i wydzielaniem CO w reakcji egzotermicznej. O tworzeniu się Eu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wspominają również Łoginowa i współprac. [5] oraz Pljuszczewa i współprac. [7, 8]. Jako końcowy produkt rozpadu uzyskuje się Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powyżej 610°C w przypadku derywatografowanej 80 mg próbki, ogrzewanej z szybkością 3°C/min.

#### Termiczna dysocjacja mrówczanu terbu

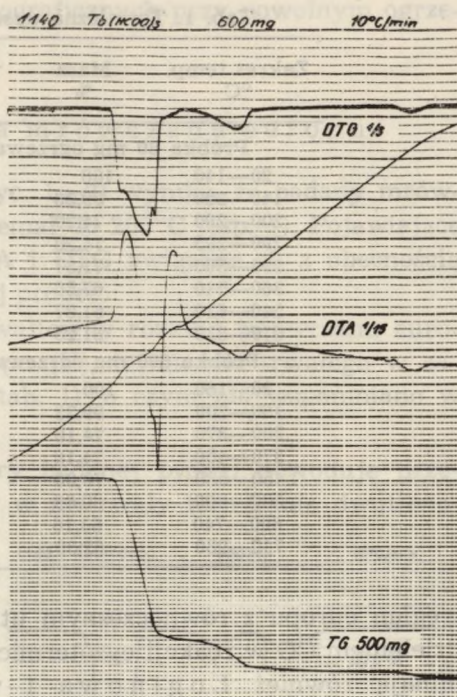
Z krzywych derywatograficznych TG, DTG i DTA (ryc. 3, 4) wynika, że badany bezwodny mrówczan terbu jest termicznie trwały do temp. 280°C. Podczas dalszego powolnego ogrzewania próbki (3°C/min.) mrówczanu terbu następuje gwałtowny jego rozkład do dwutlenowęgla terbu o stosunkowo dużej trwałości termicznej w zakresie niemal stu stopni (od 330° do 420°C).

W przypadku pomiarów derywatograficznych próbek Tb(HCOO)<sub>3</sub> ogrzewanych z większą szybkością uzyskuje się wyraźniejsze przekształcenia, ale przy zawyżonych temperaturach poszczególnych przekształceń. Dane te zgodne są z wnioskami Pljuszczewa i współprac. [7, 8]. Nie stwierdzono natomiast powstawania pośredniego produktu o składzie Tb<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wymienionego przez Kavedię i Mathura [3].

Dwutlenowęglan terbu ogrzany powyżej 420°C wydzielą CO<sub>2</sub> i przekształca się z równoczesnym częściowym utlenieniem do Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, który

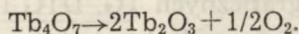


Ryc. 3. Derywatogram  $\text{Tb}(\text{HCOO})_3$   
 $m=110 \text{ mg}$ ,  $V=3^\circ\text{C}/\text{min}$ .  
 czuł.: TG 100 mg, DTG 1/3, DTA 1/5



Ryc. 4. Derywatogram  $\text{Tb}(\text{HCOO})_3$   
 $m=600 \text{ mg}$ ,  $V=10^\circ\text{C}/\text{min}$ .  
 czuł.: TG 500 mg, DTG 1/5, DTA 1/15

utrzymuje stałą masę w zakresie temp.  $560\text{--}880^\circ\text{C}$ . Z kolei powyżej temp.  $950^\circ\text{C}$  powstaje  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , zgodnie z reakcją:



O przekształceniu się  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  w  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  wspomnieli jedynie Kavedia i Mathur [3], ale nie wymienili temperatury rozkładu.

### Termiczna dysocjacja mrówczanu lutecu

Na podstawie krzywych derywatograficznych TG, DTG i DTA można wnioskować, że dwuhydrat mrówczanu lutecu jest termicznie trwały do  $100^\circ\text{C}$ , ogrzewany dalej w badanych warunkach traci równocześnie obie drobiny wody.

Bezwodny mrówczan lutecu jest termicznie trwały w zakresie ok.  $150\text{--}230^\circ\text{C}$ . Temperatura odwodnienia  $\text{Lu}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dokładnie pokrywa się z wymienioną przez Łoginową i współprac. [5], natomiast sam proces odwodnienia okazał się jednostopniowy.

Tab. 2. Termiczna dysocjacja mrówczanu terbu

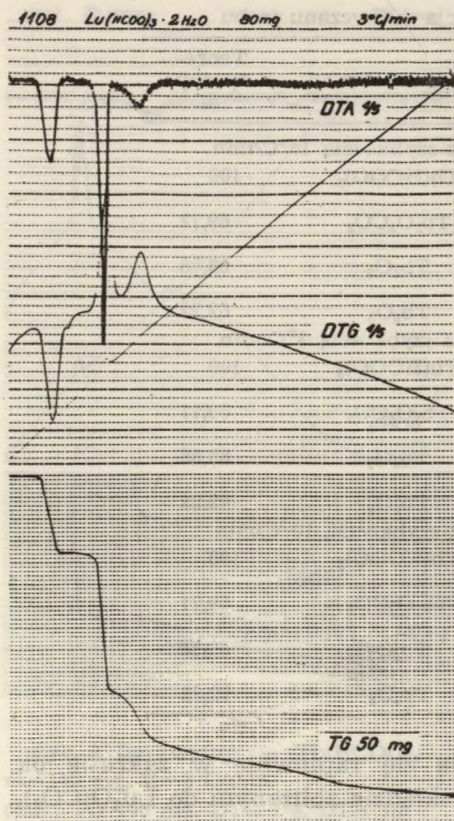
| Zakres temp.<br>°C                              | Masa<br>% | Skład substancji                               | Teore-<br>tyczny<br>% |
|-------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------|-----------------------|
| Próbka 51,2 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min. |           |                                                |                       |
| 20—300                                          | 100       | Tb(HCOO) <sub>3</sub>                          | 100                   |
| 300—360                                         | 70,70     |                                                |                       |
| 360—450                                         | 69,72     | Tb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 69,72                 |
| 450—560                                         | 64,84     |                                                |                       |
| 560—870                                         | 63,87     | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                 | 63,58                 |
| 870—930                                         | 62,89     |                                                |                       |
| 930—1000                                        | 61,91     | Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 62,22                 |
| Próbka 110 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min.   |           |                                                |                       |
| 20—280                                          | 100       | Tb(HCOO) <sub>3</sub>                          | 100                   |
| 280—330                                         | 70,90     |                                                |                       |
| 330—420                                         | 69,99     | Tb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 69,71                 |
| 420—560                                         | 64,99     |                                                |                       |
| 560—880                                         | 64,09     | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                 | 63,58                 |
| 880—950                                         | 62,72     |                                                |                       |
| 950—1050                                        | 62,27     | Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 62,22                 |
| Próbka 600 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min.  |           |                                                |                       |
| 20—300                                          | 100       | Tb(HCOO) <sub>3</sub>                          | 100                   |
| 300—470                                         | 69,18     |                                                |                       |
| 470—510                                         | 69,17     | Tb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 69,71                 |
| 510—630                                         | 63,80     |                                                |                       |
| 630—890                                         | 63,66     | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                 | 63,58                 |
| 890—950                                         | 62,10     |                                                |                       |
| 950—1000                                        | 62,00     | Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 62,22                 |

Bezwodny mrówczan lutecu rozkłada się raptownie w zakresie ok. 230—260°C z utworzeniem produktu o składzie zbliżonym do Lu<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o którym wspominają Kavedia i Mathur [3]. Wytworzony LuO(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nie jest trwały i ulega dalej następnej przemianie w także nietrwały dwutlenowęglan lutecu, o którym wspominają wszyscy wymienieni autorzy [3—8]. Przekształcenie Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w tlenek lutecu uzyskuje się w badanych warunkach ok. 620°C.

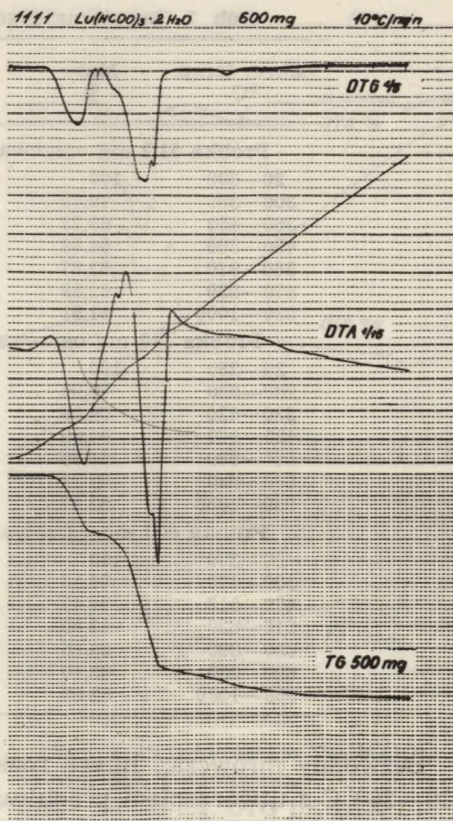
#### WNIOSKI OGÓLNE

Uogólnione wnioski na temat termicznej dysocjacji mrówczanów pierwiastków ziem rzadkich zostały przedstawione poprzednio [1, 2]; należy je tylko uzupełnić następującymi danymi z uwzględnieniem przebadanych mrówczanów Eu, Tb i Lu:

1. Krystaliczne mrówczany pierwiastków ziem rzadkich od La do Dy w stanie bezwodnym oraz mrówczany cięższych lantanowców (po ich odwodnieniu w zakresie temp. 100—160°C) zachowują trwałość termiczną do co najmniej 200°C. Z porównania temperatur rozkładu badanych derywatograficznie mrówczanów lantanowców, ogrzewanych z szybkością przyrostu temperatury 2°C/min., wynika, że w stosunkowo najniższej

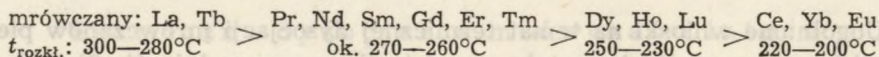


Ryc. 5. Derywatogram  $\text{Lu}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $m=80 \text{ mg}$ ,  $V=3^\circ\text{C}/\text{min}$ .  
 czuł.: TG 50 mg, DTG 1/5, DTA 1/5



Ryc. 6. Derywatogram  $\text{Lu}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $m=600 \text{ mg}$ ,  $V=10^\circ\text{C}/\text{min}$ .  
 czuł.: TG 500 mg, DTG 1/5, DTA 1/5

temperaturze rozkładają się mrówczany europu ( $200^\circ\text{C}$ ), iterbu ( $210^\circ\text{C}$ ) i ceru ( $220^\circ\text{C}$ ). Ogólnie trwałość termiczną poszczególnych mrówczanów lantanowców można ująć w następującym szeregu:



2. Termiczne zachowanie się mrówczanu europu w porównaniu z mrówczanami innych lantanowców jest odmienne. W przypadku ogrzewania  $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$  może nastąpić redukcja europu (zwłaszcza przy szybko ogrzewanych dużych próbkach) i przekształcenie w pierwszym stadium dysocjacji  $\text{Eu}(\text{HCOO})_3 \rightarrow \text{EuCO}_3$ . Natomiast następne stadia rozpadu węglanu europu w dwutlenowęgla i kolejno w tlenek europu wykazują już duże analogie z większością produktów rozpadu mrówczanów pozostałych lantanowców.

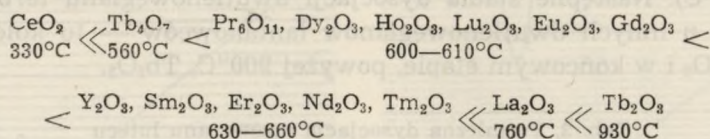
3. Mrówczan terbu okazał w badanych warunkach wyjątkowo duży zakres termicznej trwałości (20—280°C). Ogrzewany powyżej tej temperatury raptownie przekształcał się w stosunkowo trwały  $Tb_2O_2CO_3$  (360—450°C). Następne stadia dysocjacji dwutlenowęgla terbu — nie spotykane u innych dwutlenowęgla lantanowców — to kolejno jego tlenki  $Tb_4O_7$  i w końcowym etapie, powyżej 900°C,  $Tb_2O_3$ .

Tab. 3. Termiczna dysocjacja mrówczanu lutecy

| Zakres temp.<br>°C                               | Masa<br>% | Skład substancji         | Teoretyczny<br>% |
|--------------------------------------------------|-----------|--------------------------|------------------|
| Próbka 80 mg ogrzewana z szybkością 3°C/min.     |           |                          |                  |
| 20—90                                            | 100       | $Lu(HCOO)_3 \cdot 2H_2O$ | 100              |
| 90—150                                           | 88,75     |                          |                  |
| 150—210                                          | 88,75     | $Lu(HCOO)_3$             | 89,59            |
| 210—275                                          | 68,12     | $((Lu_2O(CO_3)_2))$      | 70,21            |
| 275—350                                          | 62,52     |                          |                  |
| 350—360                                          | 62,50     | $((Lu_2O_2CO_3))$        | 63,85            |
| 360—620                                          | 57,50     |                          |                  |
| 620—800                                          | 57,20     | $Lu_2O_3$                | 57,49            |
| Próbka 298,9 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min. |           |                          |                  |
| 20—100                                           | 100       | $Lu(HCOO)_3 \cdot 2H_2O$ | 100              |
| 100—200                                          | 88,96     |                          |                  |
| 200—260                                          | 88,29     | $Lu(HCOO)_3$             | 89,59            |
| 260—410                                          | 63,53     |                          |                  |
| 410—420                                          | 63,50     | $Lu_2O_2CO_3$            | 63,85            |
| 420—620                                          | 58,44     |                          |                  |
| 620—900                                          | 57,20     | $Lu_2O_3$                | 57,49            |
| Próbka 600 mg ogrzewana z szybkością 10°C/min.   |           |                          |                  |
| 20—100                                           | 100       | $Lu(HCOO)_3 \cdot 2H_2O$ | 100              |
| 100—220                                          | 89,50     |                          |                  |
| 220—260                                          | 89,16     | $Lu(HCOO)_3$             | 89,59            |
| 260—440                                          | 62,61     |                          |                  |
| 440—450                                          | 62,50     | $Lu_2O_2CO_3$            | 63,85            |
| 450—620                                          | 58,16     |                          |                  |
| 620—1000                                         | 57,50     | $Lu_2O_3$                | 57,49            |

4. Termiczna dysocjacja  $Lu(HCOO)_3 \cdot 2H_2O$  jest analogiczna do hydratu mrówczanu iterbu. Należy podkreślić, że w pomiarach derywatograficznych tych mrówczanów bardzo łatwo można zaobserwować moment przekształcenia odwodnionego mrówczanu w  $Lu_2O(CO_3)_2$  (ok. 270°C). Analogicznie zresztą nietrwałe produkty przejściowe tworzą się także w przypadku termicznej dysocjacji mrówczanów Er, Tm i Yb przy wolnym ogrzewaniu próbek. Pozostałe stadia rozpadu — to  $Lu_2O_2CO_3$  i następnie  $Lu_2O_3$ .

5. Секвенcję uzyskiwania tlenków poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich podczas stopniowego ogrzewania ich mrówczanów można przedstawić następująco:



#### PIŚMIENNICTWO

1. Dąbkowska M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 29/30, 223—239 (1974/1975).
2. Dąbkowska M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 29/30, 241—255 (1974/1975).
3. Kavedia C. V., Mathur H. B.: Indian Journ. Chem. 8, 638—644 (1970).
4. Liptay G. [edit.]: Atlas of Thermoanalytical Curves. Akad. Kiado, Budapest 1977, vol. 6.
5. Логинова В. Е., Дворникова Л. М., Логинов В. И., Большаков А. Ф.: Хим. и хим. технол. 35, 1441—1447 (1972).
6. Плющев В. Е., Шкловер Л. П., Школьников Л. М.: Ж. структурной хим. 7, 738—741 (1966).
7. Плющев В. Е., Шкловер И. П., Школьников Л. М., Кузнецова Г. П., Надеждина Г. В.: Докл. Акад. Наук СССР 160, 366—369 (1965).
8. Шкловер Л. П., Плющев В. Е., Кузнецова Г. П., Трушина Т. А.: Ж. неорг. хим. 10, 1121—1125 (1965).

#### РЕЗЮМЕ

Представлены результаты дериватографических исследований термической диссоциации формиатов европия, тербия и лютеция. Кроме того, даются выводы к предыдущим работам [1, 2], посвященным термическому поведению редкоземельных элементов.

Автор установил, что  $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$  при темп. выше  $200^\circ\text{C}$  может перейти в  $\text{EuCO}_3$ , особенно в случае быстрого нагревания больших проб формиата европия (что не встречается у других лантанидов). Последующие стадии разложения —  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

$\text{Tb}(\text{HCOO})_3$  в этих условиях более термически стабилен до  $280^\circ\text{C}$ , затем он переходит в  $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , относительно более стойкий по сравнению с двуоксикарбонатами тяжелых лантанидов. Дальнейшие стадии разложения —  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  и при темп. выше  $900^\circ\text{C}$  —  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ .

Подогреваемый  $\text{Lu}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  переходит в безводный стойкий формиат (при темп.  $150-220^\circ\text{C}$ ), а затем в  $\text{Lu}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , который в свою очередь переходит в  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , а в конце в  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Такими же стадиями разложения обладают формиаты Er, Tm и Yb.

Сравнивая температуры разложения отдельных формиатов лантанидов, можно заметить, что наиболее низкую температуру разложения имеют формиаты Eu, Yb и Ce. По своей термической стабильности формиаты редкоземельных элементов составляют следующий ряд: La, Tb > Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Tm > Dy, Ho, Lu > Ce, Yb, Eu.

Конечное превращение формиатов лантанидов в соответствующие окиси во время постепенного подогревания происходит следующим образом:  $\text{CeO}_2 \ll \text{Tb}_4\text{O}_7 < \text{Pr}_6\text{O}_{11}, \text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Lu}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3 < \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Tm}_2\text{O}_3 \ll \text{La}_2\text{O}_3 \ll \text{Tb}_2\text{O}_3$ .

## SUMMARY

The author presented the results of derivatographic measurements of thermal dissociation of the formates of europium, terbium and lutecium and completed general conclusions from previous works [1, 2] on the thermal behaviour of the rare earth elements.

The author observed the fact that  $\text{Eu}(\text{HCOO})_3$  can, over  $200^\circ\text{C}$ , decompose into  $\text{EuCO}_3$ , particularly in case of quickly heated large samples of europium formate (a phenomenon does not occur in other lanthanon formates). Next stages of decomposition are  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

$\text{Tb}(\text{HCOO})_3$  in the conditions examined is thermally more stable up to  $280^\circ\text{C}$  and then it decomposes into  $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  which is relatively stable in comparison with dioxycarbonates of heavier lanthanons. Further stages of decomposition are:  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  and then, over  $900^\circ\text{C}$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ .

Heated  $\text{Lu}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  decomposes into non-aqueous formate which is stable within the range of  $150\text{--}220^\circ\text{C}$  and then it forms  $\text{Lu}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  decomposing into  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  and, finally, into  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Analogical stages of decomposition show the formates of Er, Tm and Yb.

From the comparison between the temperatures of decomposition of the particular lanthanon formates it appears that Eu, Yb and Ce formates have the lowest temperature of decomposition. As regards thermal stability, the formates of the particular rare earth elements can be presented in the following sequence: La, Tb > Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Tm > Dy, Ho, Lu > Ce, Yb, Eu.

The course of final transformation of the lanthanon formates into their respective oxides during gradual heating runs as follows:  $\text{CeO}_2 \ll \text{Tb}_4\text{O}_7 < \text{Pr}_6\text{O}_{11}, \text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Lu}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3 < \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Tm}_2\text{O}_3 \ll \text{La}_2\text{O}_3 \ll \text{Tb}_2\text{O}_3$ .

