

Untersuchung des thermischen Zerfalles der Cernitratokomplexe

Von

František Březina und **Jaroslav Rosický***

Aus dem Institut für Anorganische Chemie, Palacký-Universität,
Olmütz (Olomouc, ČSSR)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Dezember 1962)

Es wurde der thermische Zerfall der Nitratkomplexverbindungen des drei- und vierwertigen Cers studiert. Die Reaktionsordnung, der Reaktionsverlauf, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergie wurden bestimmt.

Im Rahmen des systematischen Studiums der Nitratkomplexe der Lanthanide wurde der thermische Zerfall der Hexanitratato-Cer(IV)-komplexe des Kaliums, Ammoniums, Caesiums und der entsprechenden dreiwertigen Cer-Salze untersucht.

Der thermische Zerfall wurde bisher nur bei einfachen Nitraten durchgeführt¹⁻⁵. In unserer letzten Arbeit beschäftigten wir uns rein qualitativ mit dem thermischen Zerfall der Cer(IV)-nitratokomplexe bei konstanter Temperatur⁶. Es wurde u. a. nachgewiesen, daß die thermische Stabilität der beschriebenen Salze beträchtlich von der Größe des Kationenradius abhängig ist. Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist das exakte Studium der Reaktionsordnung, des Reaktionsverlaufes und ein Vergleich des thermischen Zerfalles der entsprechenden Verbindungen des drei- und vierwertigen Cers.

* Institut für Anorganische Chemie, Karls-Universität, Prag.

¹ N. K. Dutt, J. Indian Chem. Soc. **22**, 97 (1945).

² N. K. Dutt, J. Indian Chem. Soc. **22**, 107 (1945).

³ W. W. Wendlandt, Analyt. Chim. Acta **15**, 435 (1956).

⁴ W. W. Wendlandt und J. L. Bear, J. Inorg. Nuclear Chem. **12**, 276 (1960).

⁵ F. Vratny, S. Kern und F. Gugliotta, J. Inorg. Nuclear Chem. **17**, 281 (1961).

⁶ F. Březina, Acta Universitatis Palack. Olomouc, im Druck.

Methodik

Der thermische Zerfall wurde einerseits bei konstanter Temperatur (mit der Genauigkeit $\pm 1^\circ\text{C}$) im Thermostat, andererseits bei steigender Temperatur auf dem Stathmographen nach Rosický⁷ durchgeführt. Es wurden alle Faktoren beachtet, die auf die Geschwindigkeit der Reaktion Einfluß haben konnten⁸. Für die Thermogravimetrie bei konstanter Temperatur wurden alle Proben gleich behandelt, nach der Behandlung im Thermostat 15 Min. im Exsiccator gekühlt und dann auf 10^{-5} g genau gewogen. Auf dem Stathmographen wurden die Proben laufend gewogen und nach der Beendigung des Zerfalles wurde noch einmal zur Kontrolle der Gesamtverlust separat bestimmt.

Der thermische Zerfall wurde bei konstanter Temperatur beim Ammoniumsalz des vierwertigen Cers bei 160°C (bei höherer Temperatur kann sich NH_4NO_3 zersetzen), bei den Kalium- und Caesiumsalzen bei 170°C durchgeführt (Tab. 1, 2, 3). Aus den Ergebnissen wurden die Geschwindigkeitskonstante und die Reaktionsordnung berechnet (beim Ammoniumsalz kommt es ersichtlich zum Zerfall beider Komponenten).

Tabelle 1. Thermischer Zerfall des Ammoniumsalzes bei $160 \pm 1^\circ\text{C}$

Zeit, Stunden	1	2	3	4	5
Gewicht am Anfang (g)	0,11810	0,11812	0,11808	0,11809	0,11802
Gewicht zur Zeit t (g)	0,11581	0,11400	0,11221	0,11065	0,10709
Verlust (g)	0,00229	0,00412	0,00587	0,00744	0,01093
a (in mmol)	0,21540	0,21544	0,21537	0,21539	0,21527
n (in mmol)	0,21123	0,20797	0,20466	0,20182	0,19533

Tabelle 2. Thermischer Zerfall des Kaliumsalzes bei $170 \pm 1^\circ\text{C}$

Zeit, Stunden	1	2	3	4	6
Gewicht am Anfang (g)	0,11810	0,11810	0,11806	0,11812	0,11810
Gewicht zur Zeit t (g)	0,11418	0,11290	0,11157	0,11055	0,10808
Verlust (g)	0,00392	0,00520	0,00649	0,00757	0,01002
a (in mmol)	0,20004	0,20004	0,19997	0,20007	0,20004
n (in mmol)	0,19340	0,19123	0,18897	0,18725	0,18307

Tabelle 3. Thermischer Zerfall des Caesiumsalzes bei $170 \pm 1^\circ\text{C}$

Zeit, Stunden	1	2	3	4	5
Gewicht am Anfang (g)	0,11814	0,11806	0,11806	0,11805	0,11806
Gewicht zur Zeit t (g)	0,11633	0,11509	0,11431	0,11295	0,11184
Verlust (g)	0,00181	0,00297	0,00375	0,00510	0,00622
a (in mmol)	0,15186	0,15176	0,15176	0,15175	0,15176
n (in mmol)	0,14950	0,14794	0,14694	0,14519	0,14376

⁷ V. Haber, J. Rosický und S. Škramovský, Silikáty 7, (1963), im Druck.⁸ J. Šplíchal, S. Škramovský und J. Goll, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 9, 302 (1937).

Es zeigte sich, daß man den Zerfall der beschriebenen Verbindungen mit einer Gleichung der 1/3-Ordnung ausdrücken kann:

$$-\frac{dn}{dt} = K_v \cdot n^{1/3} \quad n \dots \text{Menge der Probe zur Zeit } t \text{ (in mmol)}$$

$K_v \dots$ Geschwindigkeitskonstante

Durch Integration

$$-\int_a^n n^{-1/3} \cdot dn = \int_0^t K_v \cdot dt$$

erhält man

$$t = \frac{3}{2 K_v} (a^{2/3} - n^{2/3}) \quad a \dots \text{Menge der Probe zur Zeit } t = 0$$

durch Extrapolation kann man die Anfangs-Inkubationszeit t_i bestimmen

$$t = t_i + \frac{3}{2 K_v} (a^{2/3} - n^{2/3});$$

wenn

$$t_i + \frac{3}{2 K_v} a^{2/3} = C_i$$

und

$$\frac{3}{2 K_v} = k_v,$$

dann ist

$$t = C_i - k_v \cdot n^{2/3}.$$

Tabelle 4. Vergleich der experimentellen und berechneten t -Werte

	t_{exp} (min)	t_{th} (min)	Fehler, %
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$	60	60	0
	120	123,7	3,1
	180	184,9	2,7
	240	240	0
	360	363,5	1
$\text{K}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$	60	60,3	0,05
	120	123,0	2,5
	180	186,5	3,6
	240	239,9	0,02
	360	361,7	0,5
$\text{Cs}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$	60	60	0
	120	122,5	2
	180	185,3	3
	240	240	0
	300	300,2	0,07

Beim Zerfall des Ammoniumsalzes bei 160°C wurde die Geschwindigkeitskonstante zu $K_p = 17,925 \cdot 10^{-7}$ gefunden. Beim Zerfall des Natriumsalzes bei 170°C war $K_p = 5,975 \cdot 10^{-7}$, beim Caesiumsalz $K_p = 4,417 \cdot 10^{-7}$ (bei 170°C). Die Kontrolle der Richtigkeit wurde so durchgeführt, daß die gefundenen Werte K_p und t_i zur Berechnung der Zeit des Zerfalles (t_{th}) von a Millimolen Probe zu n Millimolen verwendet wurden und die berechnete Zeit mit der beobachteten (t_{exp}) verglichen wurde. Die Ergebnisse sind in der Tab. 4 zusammengestellt. Die Bestimmung zeigte auch, daß es bei erhöhter Temperatur zum Austausch der Ordnung der Reaktion kommt.

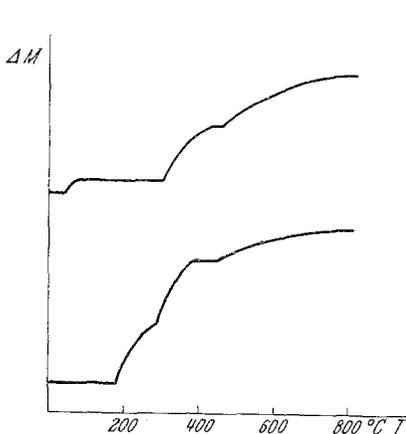


Abb. 1.

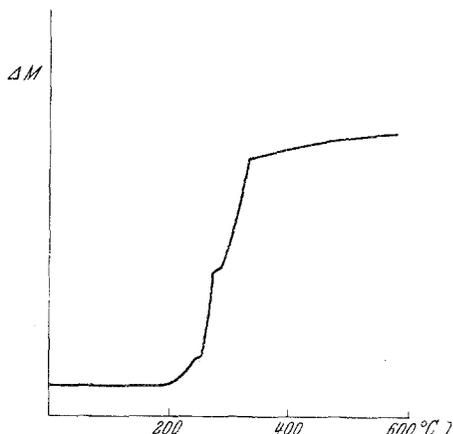


Abb. 2.

Abb. 1. Thermischer Zerfall des Kaliumsalzes

Kurve 1. $K_2[Ce(NO_3)_6]$ Einwaage 0,2191 g, 2° C/minKurve 2. $K_2[Ce(NO_3)_6 \cdot H_2O] \cdot H_2O$ Einwaage 0,1168 g, 2° C/min

1 cm = 80° C

20 mg

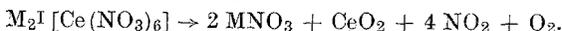
Abb. 2. Thermischer Zerfall des Ceriammonitrat

 $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ Einwaage 0,2267 g, 3° C/min

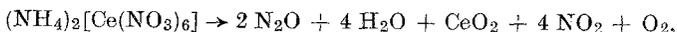
1 cm = 50° C

20 mg

Die thermogravimetrischen Bestimmungen bei steigender Temperatur bestätigen, daß der thermische Zerfall der Alkalihexanitratokomplexe des Cers(IV) nach folgender Gleichung verläuft:



Bei den Kaliumsalzen beginnt der Zerfall bei 180°C (die Verschiebung der Temperatur gegenüber der vorhergehenden Bestimmung ist durch die niedrigere Empfindlichkeit der Thermowaagen erklärlich), verläuft in zwei Stufen und endet bei 385°C (Abb. 1, Kurve 1). Bei 450°C fängt der Zerfall des Kaliumnitrates an (was den Ergebnissen, die wir am reinen KNO_3 bekamen, entspricht). Der Zerfall des Caesiumsalzes fängt erst bei 230°C an und endet bei 405°C. Bei 510°C fängt der Zerfall des Caesiumnitrates an. Etwas anders verläuft die Reaktion des Ammoniumsalzes (Abb. 2). Bei 185°C (in drei Stufen) beginnt die Reaktion.

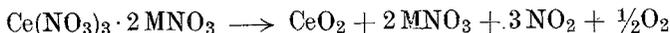


die im wesentlichen bei 340°C beendet ist.

Der thermische Zerfall der dreiwertigen Cersalze verläuft anders. Beim Natriumsalz kommt es bei 185°C zur Dehydratation, bei 285°C zum Zerfall zu CeO₂, bei 435°C zum Zerfall des Natriumnitrates. Beim Kaliumsalz (Abb. 1, Kurve 2) kommt es bei 46°C zur Dehydratation, bei 300°C zum Zerfall zu Cer(IV)-oxyd. Weitere Temperaturerhöhung führt zur Zersetzung des Kaliumnitrates (455°C). Beim Caesiumsalz beginnt die Dehydratation schon bei 30°C, der heftige Zerfall bei 155—210°C entspricht dem Verlust einer Molekel H₂O. Der weitere Zerfall, der bei 325°C anfängt und bei 440°C beendet ist, entspricht dem Entstehen des CeO₂. Weiteres Erhöhen der Temperatur führt zum Zersetzen des Caesiumnitrates (515°C). Zur Bestimmung der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenergie der Dehydratation des Natrium-, Kalium- und Caesiumsalzes wurde die Methode nach⁹ verwendet. Die Reaktionsordnung des Natrium-, Kalium- und Caesiumsalzes ist 0,4 und die Aktivierungsenergie 30,5 Kcal/Mol, 37 Kcal/Mol bzw. 26 Kcal/Mol.

Diskussion

Die thermogravimetrischen Bestimmungen zeigten, daß die Nitratkomplexe des Cers(IV) im Vergleich zu den entsprechenden Salzen des dreiwertigen Cers viel weniger thermostabil sind. Dies ist in gutem Einklang mit der Tatsache, daß einfache Ceronitrate existieren [Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O], aber Ce(NO₃)₄ nicht isoliert wurde. Der thermische Zerfall der beschriebenen Verbindungen verläuft direkt zu Ceroxyd. Die thermische Stabilität der studierten Verbindungen wächst mit steigendem Kationenradius. Viel thermostabiler sind analoge Verbindungen des dreiwertigen Cers, bei denen es zum Zerfall erst bei höherer Temperatur kommt. Wir können also den Verlauf des thermischen Zerfalles der studierten Verbindungen des dreiwertigen Cers durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Experimenteller Teil

Die Cer(IV)-nitratkomplexe wurden durch die Auflösung von CeO₂ bzw. Ce(OH)₄ in Salpetersäure hergestellt. Zu dieser Lösung wurde die wäßrige Lösung der Alkalinitrate zugefügt; nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad schieden sich Kristalle der Komplexverbindung aus. Nach Absaugen und Waschen mit Eiswasser wurden sie bei 40°C im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Da es sich um bekannte Stoffe handelte, wurde nur die Analyse des Cers durchgeführt, und zwar mit Ammoniak (als Hydroxyd); der Niederschlag wurde durch Glühen in CeO₂ übergeführt und gewogen.

⁹ E. S. Freeman und B. Carroll, J. Physic. Chem. **62**, 394 (1958).

Die Resultate der Analysen stimmen mit den theoretischen Werten gut überein.

$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Ber. Ce 25,56. Gef. Ce 25,82.

$\text{K}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Ber. Ce 23,74. Gef. Ce 23,57.

$\text{Cs}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Ber. Ce 18,01. Gef. Ce 18,26.

Von Verbindungen des dreiwertigen Cers wurden folgende Präparate hergestellt: $\text{Na}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$, $\text{K}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch Reaktion der Lösung von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ mit einer angesäuerten Lösung des Alkalinitrates. Auch in diesen Fällen wurde nur Cer bestimmt.

$\text{Na}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$. Ber. Ce 27,25. Gef. Ce 26,70.

$\text{K}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ce 24,82. Gef. Ce 24,20.

$\text{Cs}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ce 18,63. Gef. Ce 17,86.