

## ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСАЛАТОВ

А. В. ШКАРИН, Г. М. ЖАБРОВА, Н. Д. ТОПОР, М. Я. КУШНАРЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Оксалаты различных металлов являются весьма интересным классом неорганических соединений. В последнее время они все чаще используются в качестве катализаторов и как исходные вещества для приготовления других неорганических соединений: окислов и металлов, в свою очередь широко применяемых в различных областях науки и техники. Поэтому знание термической устойчивости оксалатов, уточнение температурного интервала их разложения, знака термического эффекта, изучение химических и фазовых превращений представляют большой интерес.

В настоящем исследовании была сделана попытка применить для решения поставленных вопросов комплексную методику с одновременным изучением кривых изменения веса (ТГ), дифференциального изменения веса (ДТГ) и дифференциального изменения температуры (ДТА) во время термического разложения при равномерно повышающейся температуре (Т). Для этой цели был использован прибор дериватограф системы OD-101, описанный в [1—2]. Следует заметить, что данная методика была применена к изучению оксалатов впервые, хотя многие исследования были выполнены с использованием или методов термогравиметрии [3, 4] или дифференциально-термического анализа [5].

В качестве объектов исследования были выбраны оксалаты меди, кобальта, никеля, железа, разложение которых в зависимости от условий опыта приводит к образованию металлов или окисей (или их смесей), и оксалаты магния, кальция, циркония, тория, конечными продуктами разложения которых являются только окислы. Исследовалось также разложение оксалата натрия.

Оксалаты никеля меди и тория готовились осаждением 0,2N растворов соответствующих азотнокислых солей 0,4N раствором щавелево-кислого аммония. Осажденные оксалаты промывались и высушивались при температуре 50—60°С. Оксалат циркония приготовлен по методике, описанной в работе [6]. Оксалат кобальта приготовлен и любезно предоставлен нам проф. В. Данешом из Института физической химии АН ЧССР. Остальные используемые оксалаты были марки «х.ч.». Навеска в количестве 0,07—0,30 г помещалась в платиновый тигель, в дно которого была введена платино-платинородиевая термопара. Во второй такой же тигель помещалась в качестве эталона окись алюминия, прокаленная при температуре 1200°С. Тигли закрывались квар-

цевым стаканом, на который надевалась электропечь. Программное устройство дериватографа позволяло изменять скорость нагрева от  $1^\circ/\text{мин.}$  до  $20^\circ/\text{мин.}$  В наших опытах скорость нагрева составляла  $10^\circ/\text{мин.}$  Опыты проводились на воздухе и в атмосфере азота. В последнем случае предварительно высушенный азот пропускался над тиглями со скоростью  $200 \text{ см}^3/\text{мин}$  в течение всего процесса нагревания, а также во время охлаждения полученных продуктов до комнатной температуры. Чувствительность термовесов составляла  $0,2 \text{ мг}$ , что при использованных навесках исходных веществ позволяло оценить изменение веса с точностью до  $0,5\%$ . После снятия термограмм (ДТА) и дериватограмм (ДТГ) для проведения рентгено-фазового анализа были поставлены повторные опыты с отбором проб в экстремальных точках. Съемка рентгенограмм проводилась в стандартных камерах Дебая с использованием рентгеновского излучения меди и хрома, отфильтрованного от  $\beta$ -излучения.

### Экспериментальные данные и обсуждение результатов

На рис. 1 представлены кривые ДТА и ДТГ дигидрата оксалата никеля ( $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), снятые на воздухе (а) и в атмосфере азота (б). Первый эффект на кривых ДТА/ $T=240-360^\circ \text{C}$  является эндотермическим как при разложении на воздухе, так и в азоте. Точки перегиба ( $T_{\text{макс}}$ ) на кривых ДТА и ДТГ совпадают и соответствуют температуре  $300-310^\circ \text{C}$ . Расчет по термогравиметрической кривой (ТГ) показывает, что потеря веса к моменту окончания данного термического процесса соответствует  $21\%$ , что практически совпадает с расчетной величиной потери веса, обусловленной удалением гидратной воды.

Рентгенофазовый анализ фиксирует образование безводного оксалата никеля в данной области температур. Положение и знак следующего эффекта зависят от состава газовой среды, в которой происходит разложение: эндотермический эффект при разложении в азоте ( $T_{\text{макс}} = 400^\circ \text{C}$ ), экзотермический — при разложении на воздухе ( $T_{\text{макс}} = 480^\circ \text{C}$ ). В последнем случае положение максимума на кривой ДТА на  $80^\circ \text{C}$  отличается от положения экстремума на кривой ДТГ. Как показывают данные рентгенофазового анализа в атмосфере азота при  $400^\circ \text{C}$  происходит в основном образование металлического никеля с небольшим содержанием NiO, возможно обусловленным присутствием примеси кислорода в используемом нами азоте.

При разложении на воздухе, очевидно, происходит окисление никеля в момент его образования и на кривых ДТА (рис. 1а), начиная с температуры  $420^\circ \text{C}$ , появляется экзотермический эффект, максимум которого соответствует  $T = 480^\circ \text{C}$ . Изменяется и характер термогравиметрической кривой. В атмосфере азота она, начиная с температуры  $400^\circ \text{C}$ , идет почти параллельно оси абсцисс (рис. 1б), что свидетельствует об окончании разложения оксалата никеля и об отсутствии заметных превращений образовавшегося никеля. В атмосфере воздуха (рис. 1а) наблюдается после  $400^\circ \text{C}$  возрастание веса образца, обусловленное окислением никеля.

На рис. 2 изображены дериватограммы термического разложения оксалата трехвалентного железа в атмосфере воздуха (а) и азота (б). При разложении на воздухе на кривых ДТА после эндозффекта в интервале температур  $180-260^\circ \text{C}$  следует сложный экзотермический «горб», растянутый в интервале температур  $300-400^\circ \text{C}$ . В атмосфере азота кривые ДТА характеризуются тремя четко выраженными эндозффектами (рис. 2 б). Разложение гидратированного оксалата железа

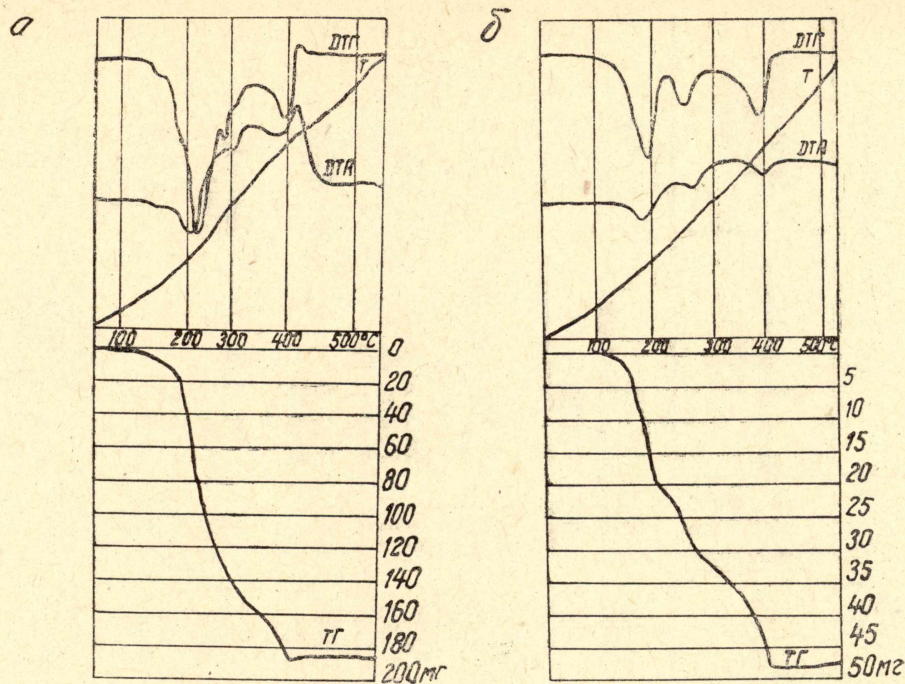


Рис. 1. Дериватограмма  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : а) на воздухе. Навеска 0,28 г.  
б) в азоте. Навеска 0,28 г

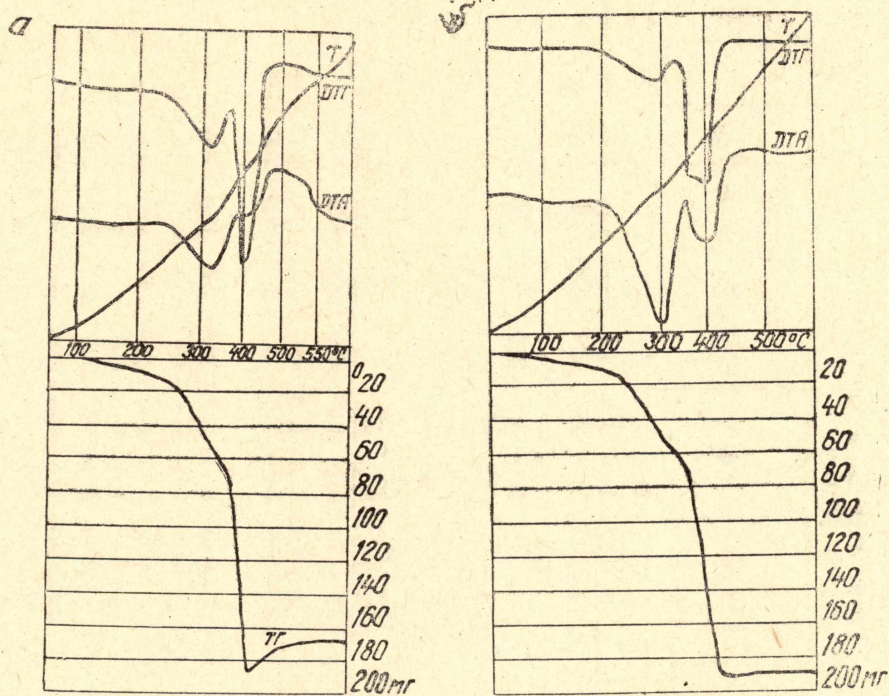


Рис. 2. Дериватограмма  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : а) на воздухе. Навеска 0,27 г;  
б) в азоте. Навеска 0,07 г

$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере азота происходит своеобразным путем. При температуре 150—220° С происходят, очевидно, одновременно процессы дегидратации и разложения с образованием оксалата двухвалентного железа, на что указывают данные рентгено-фазового анализа

Таблица 1

Сводка данных по температурным и весовым характеристикам реакций разложения оксалатов и по химическому составу образующихся продуктов

Вещество	Температурный интервал реакций		Макс ДТГ		Макс ДТА		Знак эффекта		Реакция	Уменьшение веса в %		Продукты разложения	
	воздух	N <sub>2</sub>	возд.	N <sub>2</sub>	возд.	N <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>		расчет	эксперимент. анализа	данные рентгено-струк.	данные термogrавиметрич. анализа
NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	240—360	240—360	310	300	310	300	—	—	дегидр.	19,7	21,0	NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	370—500	370—450	400	400	480	400	+	—	разлож.	48,0	46,0	Ni, NiO следы	Ni
CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	—»—	—»—	»	»	»	»				5,50	3,5	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	290—340	290—320	310	300	360	300	+	+	разлож.	54,7	56,0	Cu, CuO следы	Cu
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	180—250	180—250	200	200	200	200	+	+	дегидр.	19,7	19,0	CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
	300—390	310—360	320	320	350	»	+	—	разлож.	—	7,5	CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ;	
	390—450	370—430	400	400	430	400	+	—	разлож.	—	35,5	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Co	
Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	150—260	130—220	210	200	210	200	—	—	дегидр.	31,8	30	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; Fe <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; Fe <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
	300—370	220—290	»	260	340	260	+	—	разлож.	15,4	15	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Fe	
	390—440	300—420	400	400	420	400	+	—	разлож.	21,3	24	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; Fe	
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	570—620	560—600	600	600	600	600	—	—	разлож.	20,9	20,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	840—910	840—910	»	»	800	880	—	—	струк. превращ.	—	—	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	230—350	230—350	250	250	250	260	—	—	дегидр.	24,3	25,5	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	450—550	450—550	500	520	520	530	+	—	разлож.	48,3	48,0	MgO	MgO
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	150—300	150—300	220	220	220	220	—	—	дегидр.	12,3	12,5	CaCO <sub>3</sub>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	360—320	400—500	450	440	440	450	+	—	разлож.	19,2	19,0	CaO	CaCO <sub>3</sub>
	700—950	700—880	920	820	920	840	—	—	разлож.	30,0	30,0		CaO
Zr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	180—250	180—250	200	200	200	200	—	—	разлож.	21,0	25,0	аморфная фаза	Zr(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	330—380	300—400	340	340	360	340	+	—	разлож.	33,0	33,0	ZrO <sub>2</sub> тетрагон	ZrO <sub>2</sub>
	400—430	420—470	»	»	410	430	+	+	струк. превращ.			ZrO <sub>2</sub> Моноклин.	ZrO <sub>2</sub>
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	120—200	120—200	150	160	150	170	—	—	дегидр.	14,0	13,5	аморфная фаза	Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
	230—300	240—300	250	260	250	270				4,0	4,0	аморфная фаза	Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
	350—460	350—400	400	410	400	»				31,0	31,0	ThO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>

и эффекта Мессбауэра. В следующей стадии разложения в интервале температур 220°C—290°C, согласно данным весового и рентгено-фазового анализа, а также данным по эффекту Мессбауэра образуются  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}$  [10].

При дальнейшем нагревании в интервале температур 300—520°C появляется еще эндоэффект, обусловленный разложением  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ . Рентгено-фазовый анализ указывает на образование  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}$  в данном интервале температур. Чтобы проверить это предположение, было проведено разложение оксалата двухвалентного железа  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Оказалось, что после процесса дегидратации в интервале 160—240°C начинается разложение дегидратированного оксалата железа в интервале температур 330—440°C. Согласно данным рентгено-фазового анализа, конечные продукты, образовавшиеся при разложении оксалата двухвалентного железа, идентичны продуктам разложения оксалата трехвалентного железа.

Не останавливаясь на детальном рассмотрении всех полученных дериватограмм, часть которых представлена на рис. 3, 4, обратимся к сводке результатов, приведенных в табл. 1.

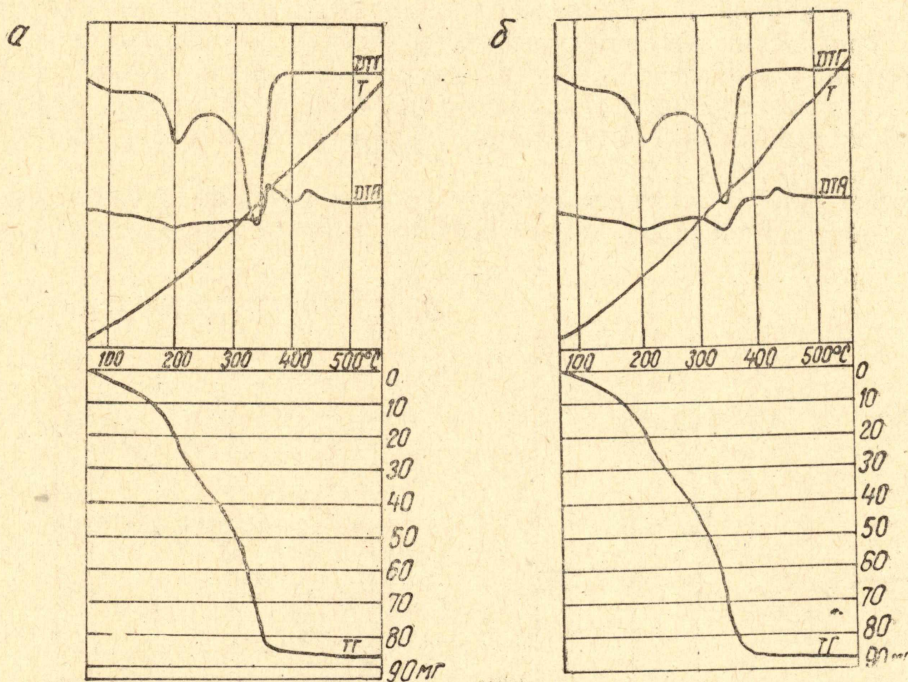


Рис. 3. Дериватограмма  $Zz (\text{C}_2 \text{O}_4)_2$ : а) на воздухе. Навеска 0,15 г; б) в азоте. Навеска 0,15 г

Как следует из табл. 1, для исследованных оксалатов в гидратной форме началом химического превращения является дегидратация. Для дегидратации характерна независимость температурного интервала и знака эффекта от состава газовой среды. Эти процессы во всех случаях эндотермичны, хотя в зависимости от химической природы оксалата они могут протекать в одну стадию (оксалаты никеля, магния, кальция) или в две (оксалат тория). В некоторых случаях на процесс дегидратации накладывается следующая стадия — разложение (оксалат железа).

Для оксалата кобальта после дегидратации в интервале 180—

250°С наблюдалось частичное разложение его до  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . При дальнейшем нагревании в интервале температур 370—430°С происходило очень быстрое разложение дегидратированного оксалата кобальта. Согласно данным рентгено-фазового анализа в этой области температур было обнаружено образование  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Co}$ , что согласуется с данными [4]. При разложении оксалата натрия и дегидратированных оксалатов кальция и циркония наблюдалось образование карбонатов соответствующих металлов. В последних двух случаях карбонаты являлись промежуточными соединениями, распадающимися при дальнейшем повышении температуры с образованием окиси кальция и двуокиси циркония. В случае оксалата кальция образующийся карбонат фиксировался не только по потере веса, но и рентгено-фазовым методом. В случае оксалата циркония образующийся, по-видимому, карбонат  $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$  являлся аморфным. Весовой анализ показывал потерю веса, соответствующую расчетной.

Для подтверждения образования карбонатов циркония были проведены специальные опыты по разложению оксалата циркония при  $T = 150\text{—}250^\circ\text{C}$  в вакуумной установке. Было зафиксировано выделение  $\text{CO}$  в количествах, соответствующих расчетному, согласно изменению веса на кривой ТГ дериватограммы оксалата циркония. При дальнейшем повышении температуры (400—450°С) на воздухе и в азоте появляется следующий экзоэффект, не зависящий от газовой среды и связанный с перестройкой тетрагональной структуры  $\text{ZrO}_2$  в моноклинную. Такой экзотермический процесс имел место и при разложении гидроокиси циркония [7].

Анализ дериватограммы оксалата тория (рис. 6) показывает, что гидратированный оксалат тория  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  разлагается ступен-

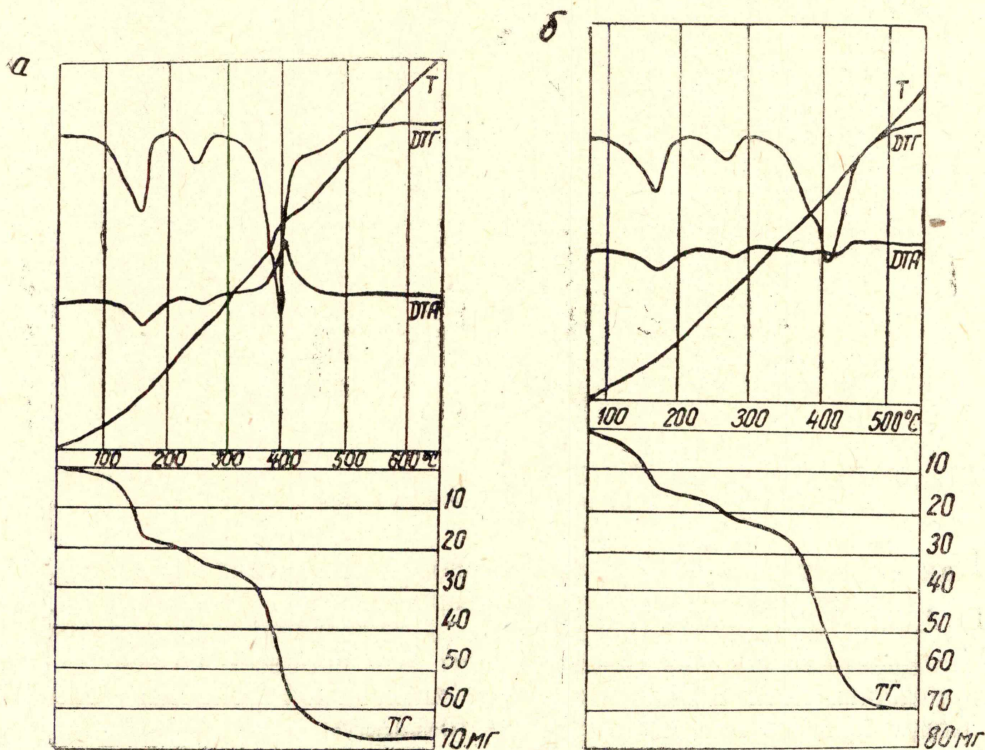


Рис. 4. Дериватограмма  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : а) на воздухе. Навеска 0,14 г; б) в азоте Навеска 0,15 г

чато. В интервале температур (120—200° С) отщепляются четыре молекулы воды и образуется рентгено-аморфный дигидрат оксалата тория. При дальнейшем повышении температуры (240—300° С), согласно данным весового анализа, дигидрат оксалата тория переходит в моногидрат. Последний при температуре 350—450° С разлагается с образованием конечного продукта—двуокиси тория. Следует заметить, что в работах [8, 9] высказано предположение о возможном образовании карбоната тория в качестве промежуточного продукта, разлагающегося при 390° С. Как следует из дериватограммы (рис. 4 б), на кривой ДТГ имеется небольшая «ступенька» в области температур 380—390° С, которая может быть связана с образованием какого-то нестойкого промежуточного продукта. Для выяснения этого вопроса требуется постановка дополнительных исследований с использованием других, более чувствительных методов.

В заключение можно отметить, что для разложения исследованных нами оксалатов были характерны в основном эндотермические эффекты в инертной атмосфере (азот). Слабый экзоэффект наблюдался лишь при разложении дегидратированного оксалата меди.

Экзоэффекты, наблюдающиеся при разложении дегидратированных оксалатов никеля, меди, кобальта и железа на воздухе, обусловлены окислением образующегося металла. Экзоэффекты, появляющиеся при разложении дегидратированных оксалатов кальция, циркония, магния и тория, очевидно, обусловлены либо каталитическим окислением выделяющейся во время реакции окиси углерода, либо выжиганием углеродистых соединений, образующихся при разложении оксалатов [8].

#### Выводы

1. Исследовано разложение оксалатов никеля, меди, кобальта, железа, магния, кальция, натрия, циркония и тория на приборе «дериватограф» с анализом продуктов разложения рентгено-фазовым методом.

2. Началом химического превращения оксалатов в гидратной форме является дегидратация. В случае оксалата трехвалентного железа на процесс дегидратации накладывается следующая стадия разложения — образование оксалата двухвалентного железа.

3. Дегидратированные оксалаты никеля и меди в атмосфере азота разлагаются, в основном, до металлов. Разложение оксалата трехвалентного железа приводит к образованию смеси окислов и металла.

При разложении дегидратированных оксалатов магния, кальция, циркония и тория в азоте и на воздухе образуются окислы. Разложение оксалатов циркония и кальция проходит через образование промежуточных продуктов-карбонатов. Оксалат натрия распадается до карбоната натрия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Z. anal. Chem., 160, № 4, 1968.
2. Н. Д. Топор. Изв. АН СССР, серия геологическая № 11, 83, 1964.
3. B. D. Dollimore, D. L. Griffiths, D. Nicholson. J. Chem. Soc., № 5, 2617, 1963.
4. P. D. David, Bull. Soc. Chim. France., № 4, 719, 1960.
5. Я. А. Угай. Ж. общей химии, т. 24, № 8, 1315, 1954.
6. Howard S. Gable, J. Amer. Chem. Soc., т. 53, № 4, 1276, 1931.
7. Ч. Ех, Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский, М. Д. Щибанова. Радио-химия, т. 4, 355, 1962.
8. R. M. Delle and V. J. Wheeler «Materials of the 5 International Symposium on the Reactivity of Solids», Munich., 1964.
9. Bernard Claudel «Etude de la decomposition thermique du nitrate et de l'oxalate de thorium, Lyon., 1962.
10. И. П. Суздаев, А. В. Шкарин, Г. М. Жаброва, В. И. Гольданский, Л. А. Корытко, Б. М. Каделацы. Кинетика и катализ 7, вып. 5, 919, 1966.

## ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А <sup>0</sup>
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\ominus} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\ominus} = \square^{\ominus} + e + 1/20_2$
23	13 сверху	За счет электронов	За счет захвата электронов
	16 сверху	Кристаллов постоянных	кристаллов постоянным
28	7 снизу	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	входе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. I	NH <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
51	Табл. I	HCl <sub>37</sub> <sup>+</sup>	HCl <sup>37+</sup>
54	Рис. 2	t (сек)	lgt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контроли- руемой величиной по- верхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП-III	ПП-III
70	Табл. I	0,99+1,06. 10 <sup>13</sup>	0,99+1,06. 10 <sup>13</sup>
	3 и 6 снизу	А. Д. Уоббе	А. Д. Уoffe
71	авторы	Д. А. Захаров	Ю. А. Захаров
	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	lg δ	lg σ <sub>γ</sub>
	10 снизу	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
77	подпись под рис. 1 и 2	НО	Н <sub>0</sub>
79	5 и 6 сверху	ClO	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
81	17 снизу	$Cl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_{4,1}, [ClO_4^{\ominus}]^*$	$ClO_4^{\ominus} \rightleftharpoons ClO_{4,e}, [ClO_4^{\ominus}]^*$
88	8 сверху	% 116δ	№ 1168
		NH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> NH <sub>3</sub>
91	2 снизу	I <sub>18</sub>	I <sub>18</sub>
	11 снизу	<sup>14</sup> N <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>15</sup> N <sup>+</sup>
III.	1 снизу	Каделацы	Каденацы
126	7 сверху	Kj	KI
128	1 снизу	G=g+j	G=g+γ
132	11 сверху	V	V <sub>к</sub>
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия