

# 硝酸钆水合物热分解机理及 脱水过程动力学的研究\*

高胜利 杨祖培 谭钦德 刘翊纶

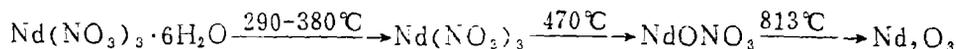
(西北大学化学系, 西安)

本文采用TG-DTG法研究了 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=6,5,4$ )的热分解行为,并通过IR对反应物、中间产物和最终产物进行了鉴别。发现中间产物有低水合物、无水盐和碱式盐,最终产物是氧化钆。另外,还进行了上述样品某些脱水过程的动力学研究,借助不同升温速率下的TG-DTG曲线,应用Kissinger法计算了它们脱水的表观活化能值,并利用DSC求出了它们的脱水焓值。

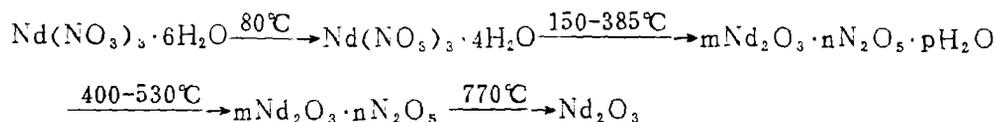
**关键词:** 硝酸钆水合物 热分解 脱水动力学

## 前 言

有关 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 热分解机理的研究,文献虽有报道<sup>[1,2]</sup>,但他们的结果不尽相同。1956年Wendlandt<sup>[1]</sup>认为 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热分解机理为



1976年Молодкин<sup>[2]</sup>在研究了硝酸镧、铈、钆六水合物的热分解过程后,认为 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热分解机理为:



显然,上述两种机理是不同的,Wendlandt认为分解过程中无低水合物阶段而存在无水盐阶段。而且文献[1]中缺乏低水合物热分解机理的报道。为此,我们详细研究了 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=6,5,4$ )的热分解过程。

另外,关于硝酸钆水合物脱水过程动力学的研究尚未见报道。因此,我们对上述样品某些脱水过程动力学进行了研究。

\* 本文于1987年6月2日收到。  
国家自然科学基金资助课题。

## 实验部分

### 一、样品制备<sup>(3-5)</sup>

将氧化钕溶于1:1的硝酸中,反应终了时溶液pH=3-4,过滤后的溶液减压浓缩至糖浆状。控制反应和浓缩过程中的温度为60—70℃。浓缩液一部分在室温下自然冷却结晶,得到的晶体在55% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上干燥至恒重,即得六水合物。将六水合物用浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>脱水到恒重即得四水合物。另一部分浓缩液倒入等体积的硝酸溶液(发烟硝酸和浓硝酸按1:1的体积比混和而成)中,加入五水硝酸铈作晶种,在室温下静置结晶即得小块状五水硝酸铈。然后以此为晶种,25℃下于二元体系中制得五水合物样品。样品经化学分析、熔点测定、密度测定、X-射线分析,均证明符合各化学组成。

### 二、仪器和实验条件

TG-DTG采用Perkin-Elmer TG-2热重分析仪,数据和绘图用该公司的TADS处理。样品重量5mg左右,升温速率为5.00、2.50、1.25℃/min, N<sub>2</sub>气流量60ml/min。

DSC采用Perkin-Elmer DSC-2差示扫描量热计,选用ICTA所推荐的计温物质(熔融热值为已精确知道的钢、锡、铅)进行温度校正。样品池为加盖的铝池,采用铍收缩边固定。样品重量在5mg以下,升温速率40℃/min, N<sub>2</sub>气流量为15—20ml/min。装样在盛有P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>的操作箱内完成。数据和绘图用TADS处理。

红外光谱仪采用日本岛津IR-440红外光谱分析仪。石蜡油涂膜。

计算机使用澳大利亚IBM计算机。

## 实验结果及讨论

### 一、硝酸铈水合物的热分解机理

#### 1. 实验结果

图1—3分别绘出了Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O和Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O

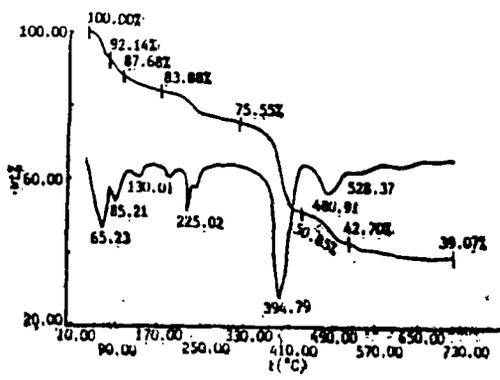


图1 Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O的热分解曲线

Fig. 1 Thermolysis curves of Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O

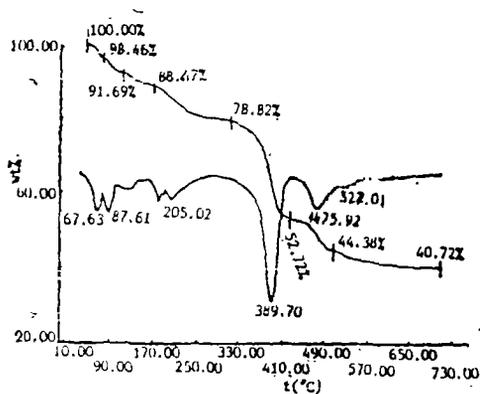


图2  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的热分解曲线  
Fig. 2 Thermolysis curves of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

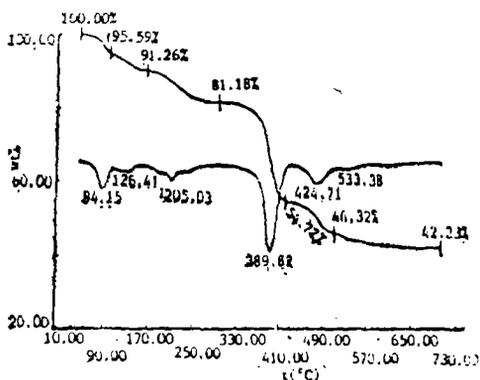


图3  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的热分解曲线  
Fig. 3 Thermolysis curves of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

的TG-DTG曲线(升温速率均为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )。由这些曲线所读出的各分解阶段(包括由DTG曲线上的脱水峰形而确定的脱水阶段)的温度范围和相应的失重数据如表1-3所示。

由表1-3可以看出:(1)每种样品的TG、DTG曲线所得到的各分解阶段的温度范围比较接近,说明各分解阶段的存在;(2)TG曲线所得的失重数据和理论值比较接近。

我们还对中间产物作了IR分析。图4为 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 热分解中在不同温度下中间产物的IR光谱图。

据此,我们认为 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的热分解机理分别为:

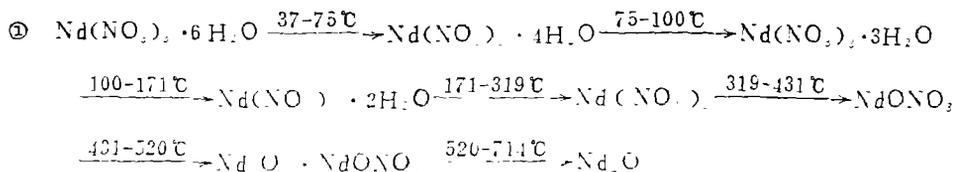


表1  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 热分解阶段和温度范围Table 1 Thermolysis Process and Temperature Range of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

| thermolysis<br>process   | thermolysis<br>temperature(°C) |         | loss of weight for TG  |            |                        |            |
|--|--------------------------------|---------|------------------------|------------|------------------------|------------|
|  | DTG*                           | TG      | residual amount<br>(%) |            | loss of weight<br>(mg) |            |
|  |                                |         | found                  | calculated | found                  | calculated |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 37-65-75                       | 37-75   | 92.14                  | 91.78      | 0.44                   | 0.46       |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 75-85-100                      | 75-100  | 87.68                  | 87.67      | 0.24                   | 0.23       |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 100-130-171                    | 100-171 | 83.88                  | 83.56      | 0.21                   | 0.23       |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$                           | 171-225-319                    | 171-319 | 75.55                  | 75.34      | 0.45                   | 0.46       |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{NdONO}_2$  | 319-395-431                    | 319-431 | 50.85                  | 50.70      | 1.42                   | 1.39       |
| $\text{NdONO}_2 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{NdONO}_2$  | 431-481-520                    | 431-520 | 42.70                  | 42.49      | 0.46                   | 0.46       |
| $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{NdONO}_2$<br>$\rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$                                      | 520-528-714                    | 520-714 | 39.07                  | 38.38      | 0.21                   | 0.23       |

\* The medians are peak values.

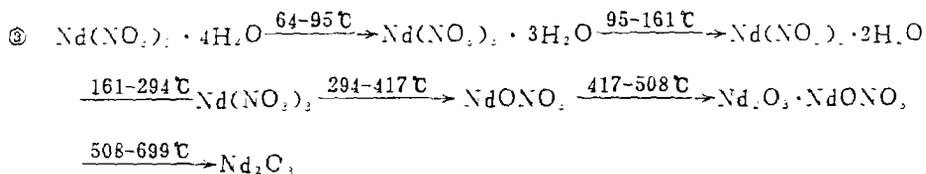
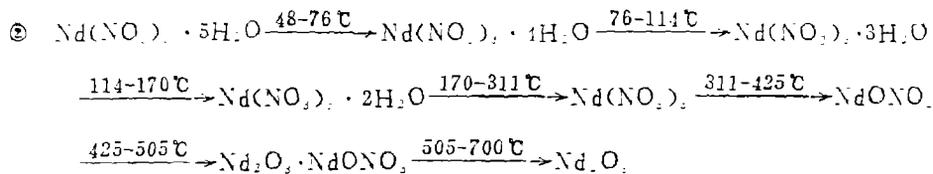


表2  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 热分解阶段和温度范围  
Table 2 Thermolysis Process and Temperature Range of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

| thermolysis<br>process   | thermolysis<br>temperature(°C) |         | loss of weight for TG  |            |                        |            |
|--|--------------------------------|---------|------------------------|------------|------------------------|------------|
|  | DTG*                           | TG      | residual amount<br>(%) |            | loss of weight<br>(mg) |            |
|  |                                |         | found                  | calculated | found                  | calculated |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 48-68-76                       | 48-76   | 96.46                  | 95.71      | 0.19                   | 0.23       |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 76-88-114                      | 76-114  | 91.69                  | 91.43      | 0.26                   | 0.23       |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 114-170                        | 114-170 | 88.47                  | 87.14      | 0.17                   | 0.23       |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$                           | 170-205-311                    | 170-311 | 78.82                  | 78.57      | 0.52                   | 0.46       |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$<br>$\rightarrow \text{NdONO}_2$   | 311-390-425                    | 311-425 | 52.72                  | 52.87      | 1.40                   | 1.38       |
| $\text{NdONO}_2 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot$<br>$\text{NdONO}_2$   | 425-476-505                    | 425-505 | 44.38                  | 44.31      | 0.45                   | 0.46       |
| $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{NdONO}_2 \rightarrow$<br>$\text{Nd}_2\text{O}_3$                                      | 505-522-700                    | 505-700 | 40.72                  | 40.03      | 0.22                   | 0.23       |

\* see table 1

表3  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 热分解阶段和温度范围  
Table 3 Thermolysis Process and Temperature Range of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

| thermolysis<br>process   | thermolysis<br>temperature(°C) |         | loss of weight for TG  |            |                        |            |
|--|--------------------------------|---------|------------------------|------------|------------------------|------------|
|  | DTG*                           | TG      | residual amount<br>(%) |            | loss of weight<br>(mg) |            |
|  |                                |         | found                  | calculated | found                  | calculated |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 64-84-95                       | 64-95   | 95.59                  | 95.52      | 0.21                   | 0.21       |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 95-126-161                     | 95-161  | 91.26                  | 91.04      | 0.20                   | 0.21       |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_2$                           | 161-205-294                    | 161-294 | 81.18                  | 82.09      | 0.47                   | 0.42       |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2$<br>$\rightarrow \text{NdONO}_2$   | 294-390-417                    | 294-417 | 54.72                  | 55.24      | 1.24                   | 1.25       |
| $\text{NdONO}_2 \rightarrow$<br>$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{NdONO}_2$   | 417-425-508                    | 417-508 | 46.32                  | 46.29      | 0.39                   | 0.42       |
| $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{NdONO}_2 \rightarrow$<br>$\text{NdONO}_2$   | 508-533-699                    | 508-699 | 42.23                  | 41.81      | 0.19                   | 0.21       |

\* see table 1

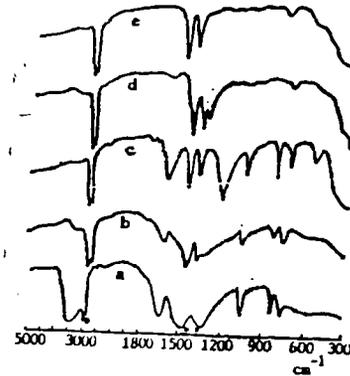


图4  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  热分解中在不同温度下中间产物的 IR 光谱图  
Fig. 4 IR spectra of intermediates in thermolysis of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  at variable temperatures

- |   |   |
|---|---|
| a. $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | b. $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$                   |
| c. $\text{NdONO}_3$                                     | d. $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{NdONO}_3$ |
| e. $\text{Nd}_2\text{O}_3$                              | • nujol peaks                                   |

## 2. 讨论

(1) 本工作证明了  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  热分解过程很相似, 即第一阶段为脱水阶段, 生成  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 第二阶段生成无水盐  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ , 以后依次生成  $\text{NdONO}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{NdONO}_3$  和  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 如上述推测的机理所示。

(2) 本工作中  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的热分解机理的脱水阶段存在  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  阶段, 与文献[2]相同, 而存在无水盐阶段与文献[1]更为接近。

(3) 应该注意到  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  样品在脱水过程中无  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  阶段, 这说明了从  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  干燥脱水或恒温加热脱水不能制得  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  样品。这与我们的制备是相符的。

(4) 从图 1—3 可知, 脱水过程的失重误差, 是由于样品在热分解过程中没有稳定的分解产物, 致使失重数据的取法有一定的人为性所引起。也与脱去的水分子所处的状态、扩散速率和是否被样品吸附有关。

(5) 三种样品脱去最后两分子水的 DTG 曲线较为复杂, 可能与其在此过程中的状态、结构变化有关。

(6) 红外光谱分析结果(图 4)表明, a、b、e 分别与  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的文献谱图<sup>[6,7]</sup>相同, c 与文献数据<sup>[8]</sup>一致。从 d 谱图看, 该中间产物的谱图既不同于 c, 也不同于 e, 至于它是复合物还是混合物, 正在研究中。

(7) 为探讨实验条件对实验结果的影响, 我们做了不同升温速率(其他条件相同)下的热分解条件实验。结果表明, 升温速率越小, TG 曲线上脱水阶段的平台越明显, 其实验值与理论值更为接近, 这就说明了所设想的分解机理是可靠的。同时也说明在所研究的升温速率范围内, 升温速率对水合硝酸钕的热分解机理无明显影响。

(8) 众所周知, 希土硝酸盐的无水盐制备是比较困难的。以上三种样品在热分解过程中有无水盐存在, 为无水硝酸铈的制备提供了一种可能途径。

## 二、硝酸铈水合物脱水过程表现活化能的计算

### 1. 实验结果

由于硝酸铈水合物脱水过程的复杂性, 本文只求得了部分脱水过程的表现活化能。为了求得这些数据, 应用TG-DTG法研究了  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=6, 5, 4)$  在不同升温速率(其他条件不变)下的脱水行为。图5—7为三种样品在不同升温速率时的部分TG-DTG曲线。

本文采用 Kissinger 法<sup>[9, 10]</sup>从实验数据计算样品脱水过程的表现活化能。从不同升温速率 $\beta$ 下的DTG曲线上取相应脱水过程峰值 $T_m$ , 利用公式

$$\frac{d\left(\ln \frac{\beta}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E}{R}$$

以  $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$  对  $\frac{1}{T_m}$  作图, 由所得直线斜率求得表现活化能  $E$  值(式中  $R$  为气体通用常数)。

由图1—3和图5—7得到的各相应 $\beta$ 所对应的 $T_m$ 值如表4所示。

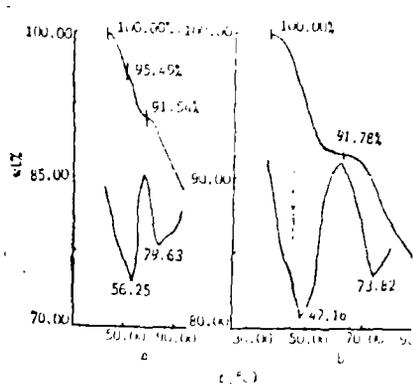


图5  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在不同升温速率时的部分TG-DTG曲线

Fig. 5 Some TG-DTG curves at variable step-up temperature rates of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
a. 2.50 °C/min b. 1.25 °C/min

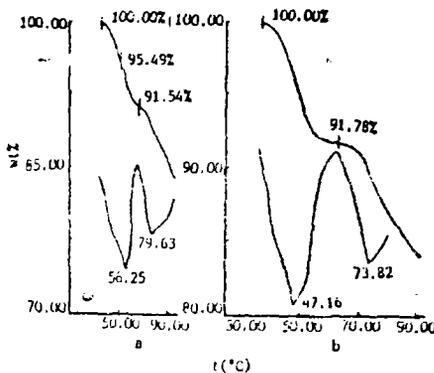
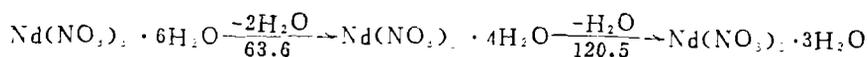


图6  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  在不同升温速率时的部分TG-DTG曲线

Fig. 6 Some TG-DTG curves at variable step-up temperature rates of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
a. 2.50 °C/min b. 1.25 °C/min

用最小二乘法在计算机上处理上述数据, 求得脱水过程表现活化能数值如下所示(箭头下方数值, 单位为  $\text{kJ/mol}$ ):



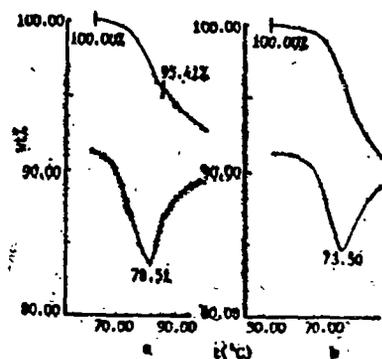
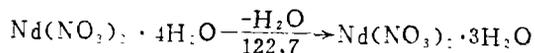
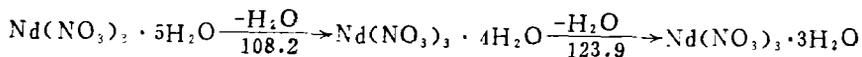


图 7  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  在不同升温速率时的部分 TG-DTG 曲线

Fig. 7 Some TG-DTG curves at variable step-up temperature rates of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

a. 2.50 °C/min      b. 1.25 °C/min

表 4  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=6,5,4$ ) 脱水过程的  $\beta$ ,  $T_m$  值

Table 4  $\beta$ ,  $T_m$  Values of Dehydration Process for  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=6,5,4$ )

| dehydration process   | step-up temperature rate (°C/min) | peak temperature (K) |
|---|-----------------------------------|----------------------|
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 5.00                              | 338.38               |
|   | 2.50                              | 329.40               |
|   | 1.25                              | 320.31               |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 5.00                              | 358.36               |
|   | 2.50                              | 352.78               |
|   | 1.25                              | 346.97               |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 5.00                              | 340.78               |
|   | 2.50                              | 335.35               |
|   | 1.25                              | 329.93               |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 5.00                              | 360.76               |
|   | 2.50                              | 355.16               |
|   | 1.25                              | 349.57               |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 5.00                              | 357.30               |
|   | 2.50                              | 351.66               |
|   | 1.25                              | 346.65               |

## 2. 讨论

(1) 本文用Kissinger法求得了 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 6, 5, 4$ )热分解中某些脱水过程的表现活化能值, 如上文所示。

(2) 从 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  脱去两分子水的表现活化能值比从 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  脱去一分子水的表现活化能值还要小, 说明了先前的两个水分子与中心离子 $\text{Nd}^{3+}$ 的结合不牢固, 与文献[11]所说 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的空间结构为 $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是一致的。

(3) 应该注意到: 三种样品的脱水过程中都有从 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的阶段, 相同脱水阶段的表现活化能值也比较接近, 说明了实验所求得的数据有一定的参考价值。至于数值上的微小差别是由于它们所处的状态和脱水温度不同所致。

## 三、硝酸钕水合物脱水过程脱水焓的计算

### 1. 实验部分

本工作仅计算了 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 三个样品分别脱去全部水分子时的脱水焓值(这一过程是根据样品脱去全部水分子时的残留量与理论量相比而确定的)。图8—10为它们脱水过程的DSC图。由这些图计算所得的脱水焓数据如表5所示。

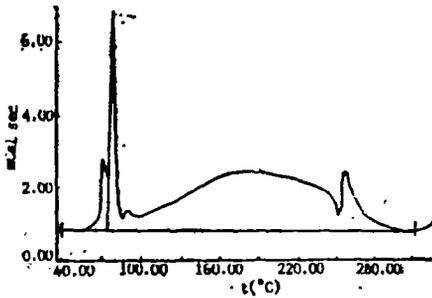


图8  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程的DSC图  
Fig. 8 DSC of dehydration process for  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

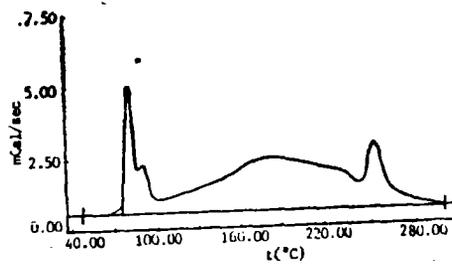


图9  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程的DSC图  
Fig. 9 DSC of dehydration process for  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

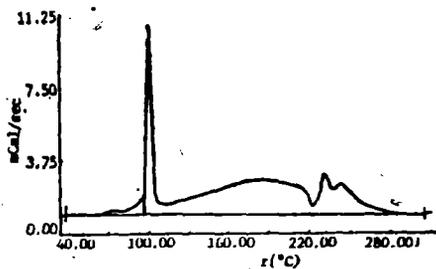


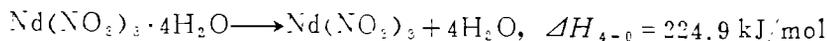
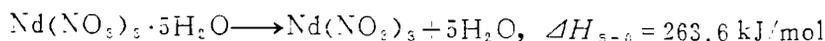
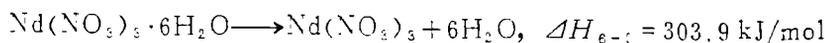
图10  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程的DSC图  
Fig. 10 DSC of dehydration process for  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

表5  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=6,5,4$ )的脱水焓Table 5 Enthalpy of Dehydration Process for  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=6,5,4$ )

| sample   | loss of water | dehydration temperature (°C) | number of experiment | enthalpy (kJ/mol) | $\sigma_{n-1}$ | $\epsilon(\%)$ |
|--|---------------|------------------------------|----------------------|-------------------|----------------|----------------|
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 6             | 40—300                       | 6                    | 303.9             | 2.1            | 1.3            |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 5             | 50—300                       | 6                    | 263.6             | 2.8            | 1.9            |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 4             | 60—300                       | 6                    | 224.9             | 4.9            | 3.7            |

## 2. 讨论

(1) 本文测定了硝酸钕水合物的下列脱水焓值:



(2) 从它们的DSC谱图可以看出, 它们的脱水过程都是连续的, 这一点与它们的TG-DTG谱图是相一致的。

(3) DSC的脱水温度范围与TG相应温度范围有差别, 一是因为DSC在样品一开始吸热就反映出数值, 而这时脱去的水也可能是液态的, 也可能被样品吸附而未显示出失重; 二是为保证DSC谱图的完整性, 采取了高速升温, 所示温度有提前量, 同时所取温度有一定人为性。

(4) 应该看到, DSC谱图的最大吸收峰尖锐, 为特征峰, 接近于各自的熔点<sup>[5]</sup>, 可能为样品的熔化峰, 因此, 该脱水焓值可能包含着样品的熔化焓。

**致谢:** 马晋华、马怀让、杨忙忙同志对本工作曾给以协助, 谨致谢忱。

## 参 考 文 献

- [1] Wendlandt, W.W., *Anal.Chim.Acta*, 15, 435(1956).
- [2] Молодкин, А.К., *Ж.Неорг.Хим.*, 21, 2236(1976).
- [3] Mironov, K.E., Popov, A.P., *Rev.Roum.Chim.*, 11, 1373(1966).
- [4] Popov, A.P., Mironov, K.E., *Rev.Roum.Chim.*, 13, 765(1968).
- [5] 谭钦德、过炜、何明安、高胜利、刘翔纶, *高等学校化学学报*, 7(12), 1067(1986).
- [6] Sadtler标准.
- [7] Frederick Uratny, *App.Spectroscopy*, 13, 59(1959).
- [8] Bunzli, G., Jean-Claude., *Helv.Chim.Acta.*, 61(2), 762(1978).
- [9] Kissinger, H.E., *J.Res.Natl. Bur.Std.*, 57, 217(1956).
- [10] Kissinger, H.E., *Anal.Chem.*, 29, 1702(1957).
- [11] Caro, P., Svoronos, D.R., Antic, E., *J.Chem.Phys.*, 66(12), 5284(1977).

## STUDY ON THERMOLYSIS PROCESS AND DEHYDRATION KINETICS OF NEO- DYMIUM NITRATE HYDRATES

Gao Shengli Yang Zupei Tan Qinde Liu Yilun

(*Department of Chemistry, Northwest University, Xian*)

The thermal decomposition of  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 6, 5, 4$ ) has been studied with TG-DTG. The reactants, intermediates and end-products have also been characterized by IR. It was found that the reactants undergo a series of decomposition stages, the intermediates are lower hydrates, anhydrous and basic neodymium nitrate, respectively, and the end-products are the oxide,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . In addition, the kinetic study on some dehydration of the compounds was carried out. The apparent active energy values of dehydration were calculated with Kissinger method by means of TG-DTG curves at different step-up temperature rates and the enthalpy values of dehydration were found by DSC.

**Keywords** neodymium nitrate hydrate thermolysis dehydration kinetics