Produkty przejściowe rozkładu termicznego $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

STANISŁAW ŁABUŚ

Akademia Górniczo-Hutnicza,Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Wprowadzenie

Końcowym produktem rozkładu termicznego dziewięciowodnego azotanu(V) chromu(III), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (CNN) jest tlenek chromu (III), Cr_2O_3. Związek ten znajduje zastosowanie w wielu procesach technologicznych. Jest on m.in. wykorzystywany w produkcji katalizatorów tlenkowych [1,2], materiałów ogniotrwałych [3,4], materiałów poprawiających izolację termiczną oraz zwiększających odporność na ścieranie, czujników gazowych, zielonego pigmentu i past polerskich [5-7]. W zależności od rodzaju zastosowań wymagania sprowadzają się do otrzymania produktu o odpowiednim stosunku Cr : O i pożądanej reaktywności [8]. Stwierdzono, że rozkład termiczny soli chromu(III) prowadzony w odpowiednich warunkach pozwala na otrzymanie stechiometrycznego Cr_2O_3 lub odpowiedniej mieszaniny tlenków chromu (III), (IV) i (V) [9-12]. Najbardziej odpowiednim prekursorem do takich zastosowań jest $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [4,6,8,10,13,14]. Prowadzone od kilkunastu lat badania nad poznaniem mechanizmu termicznego rozkładu tego związku nie przyniosły dotychczas jednoznacznego rozwiązania w postaci modelu umożliwiającego określenie rzeczywistego składu produktów przejściowych [9,16,8,10]. Jest to związane z faktem, że skład tych produktów w istotnym stopniu zależy od rodzaju atmosfery, w której odbywa się rozkład (obojętnej, utleniającej lub redukującej), jej wilgotności, temperatury i wyboru metody ogrzewania [8,15,11,15]. Dla warunków rozkładu, przy których powyższe czynniki są ściśle zdefiniowane, procesy zachodzące podczas rozkładu termicznego CNN można podzielić na kilka charakterystycznych etapów, odpowiadających pewnym zakresom temperatur [9,16,12]. Na podstawie wyników doświadczalnych można tym etapom przypisać określone reakcje tworzenia produktów stałych i gazowych. Reakcje te nie pozwalają jednak na ilościowe opisanie zachodzących procesów. Ze względu na powyższe ograniczenia dla potrzeb niniejszego opracowania badano przebieg rozkładu próbek $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ w zakresie od temperatury pokojowej do 300°C w atmosferze syntetycznego powietrza i przy szybkości ogrzewania wynoszącej 0,1°C·min^{-1}.

Część doświadczalna

Odczynniki

Wszystkie odczynniki, a mianowicie dziewięciowodny azotan(V) chromu(III), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ oraz pozostałe, stosowane podczas analizy spektralnej zawartości jonów Cr(VI) i oznaczeń stężenia jonów azotanowych(V) za pomocą elektrody jonoselektywnej miały czystość cz.d.a. (POCh Gliwice). Syntetyczne powietrze używane podczas rozkładów termicznych posiadało skład: 21% obj. O_2 i 79% obj. N_2. Zawartość wody w tym powietrzu była mniejsza od 4 ppm.

Analiza termiczna (TGA-DTA) i spektroskopia masowa (EGA)

Próbki CNN o masie 20-40 mg ogrzewano w atmosferze syntetycznego powietrza z szybkością 0,1°C·min^{-1} w aparaturze SDT 2960 (TA Instrument, USA). Wielkość przepływu powietrza, którą ustawiono na poziomie 100 cm^3·min^{-1} była regulowana za pomocą przepływomierza masowego (MKS Instruments, USA). Gazowe produkty rozkładu były analizowane (EGA) za pomocą kwadrupolowego spektrometru masowego, Thermostar GSD 300 (Balzers Instruments, Lichtenstain). Częściowo rozłożone próbki CNN, które były poddawane analizie na zawartość jonów Cr(VI) i jonów azotanowych(V), jak również wyniki rozkładów prowadzonych metodą „izotermiczną" i metodą "Q" otrzymano wykorzystując zmodyfikowaną aparaturę derywatograficzną Paulik-Paulik-Erdey (MOM, Hungary). Warunki rozkładu termicznego (atmosfera i szybkość ogrzewania) były identyczne do opisanych powyżej z tym, że masa próbki wynosiła w tym przypadku około 0,5 g. Po osiągnięciu założonej końcowej temperatury rozkładu próbka była szybko schładzana do temperatury pokojowej.

Analiza spektralna

Próbki przygotowane do oznaczania zawartości jonów Cr(VI) były analizowane za pomocą spektrofotometru UV/Vis, PU 8700 (Philips). Do badań użyto próbek otrzymanych przez rozkład CNN w powietrzu przy stałej szybkości ogrzewania wynoszącej 0,1°C·min^{-1}. Sposób przygotowania próbek do analizy i wykonania właściwych pomiarów został już opisany w pracy [11].

Oznaczenie jonów azotanowych

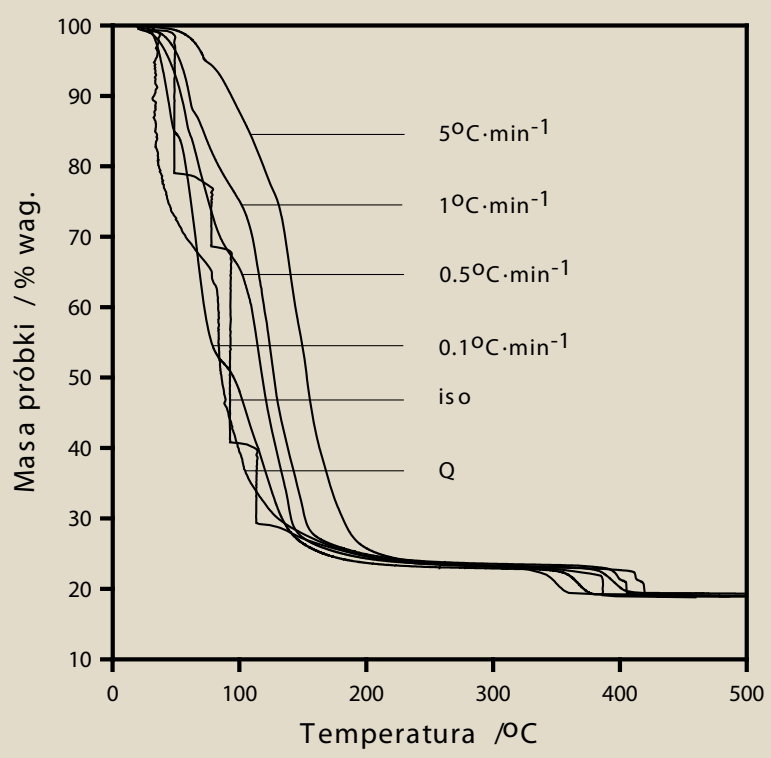
Zawartość NO_3^- w częściowo rozłożonych próbkach CNN była oznaczana metodą pomiaru różnicy potencjałów ogniwa zbudowanego z azotanowej elektrody jonoselektywnej (Detektor, Polska) i referencyjnej elektrody chlorosrebrowej.

W badaniach wykorzystywano te same roztwory, w których oznaczano zawartość jonów Cr(VI) metodą spektralną. Do odpowiednio rozcieńczonych roztworów przeznaczonych do badań, jak i wzorcowych roztworów KNO_3 o znanym stężeniu, dodawano przed pomiarem określoną porcję roztworu buforującego siłę jonową (ISA), zawierającego Ag_2SO_4, K_2SO_4 oraz H_2SO_4. Przeprowadzone badania były zgodne z polską normą PN-86/C-04576.10 pt. „Oznaczanie azotu azotanowego metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej" (ICS 13.060.50).

Wyniki i dyskusja

Analiza termiczna

Na Rys. 1 przedstawiono krzywe TGA otrzymane podczas rozkładu termicznego próbek CNN prowadzonego przy różnych szybkościach w atmosferze syntetycznego powietrza, przepływającego przez komorę pomiarową z wydajnością 100 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Krzywe oznaczone symbolami „iso" oraz „Q" otrzymano podczas rozkładu prowadzonego przy wykorzystaniu zmodernizowanej aparatury derywatograficznej dla próbek o masie ok. 0,5 g, podczas gdy w pozostałych przypadkach (pomiary w aparaturze TA Instruments) masa ta mieściła się w zakresie 20-40 mg. Strata masy próbki (%) stanowi różnicę pomiędzy początkową masą próbki (100%) i jej masą w określonej temperaturze.



Rys. 1. Zmiana masy próbek $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_20$ podczas rozkładu termicznego w atmosferze powietrza

Pomiar „iso" realizowano przy następujących zadanych programowo ustawieniach szybkości rozkładu: jeżeli ubytek masy próbki był mniejszy od 0,05 $mg.min^{-1}$, próbka była ogrzewana z szybkością 0,1°$C \cdot min^{-1}$; w przedziale 0,05-0,5 $mg \cdot min^{-1}$ szybkość ogrzewania stopniowo malała, a po osiągnięciu wartości 0,5 $mg \cdot min^{-1}$ następowało wyłączenie zasilania pieca i chłodzenie próbki. Ponowne włączenie pieca i dalsze ogrzewanie próbki następowało po spadku szybkości straty masy poniżej 0,5 $mg \cdot min^{-1}$. Opisany powyżej program można dowolnie modyfikować, zmieniając szybkość ogrzewania próbki i zakres szybkości ubytku masy. W każdym przypadku otrzymuje się wówczas inny kształt krzywej „izotermicznej". Warunki, w których przeprowadzono pomiar, dobrano doświadczalnie. Na krzywej „iso" obserwuje się charakterystyczne „schody", które można przyporządkować temperaturom i stratom masy odpowiedzialnym za określone zmiany jakościowe i ilościowe zachodzące podczas rozkładu próbki. Pierwsza skokowa zmiana masy wynosząca 22 % wag. występuje w temperaturze ~50°C. Przyjmując, że jest ona spowodowana wyłącznie utratą wody hydratacyjnej, otrzymujemy skład badanej próbki odpowiadający wzorowi $Cr(NO_3)_3 \cdot 4{,}1H_2O$. Kolejne skokowe straty masy wynoszą w przybliżeniu 32, 60, 72, 79 i 81 % wag., a odpowiadające im temperatury – 78, 92, 113, 387 i 395°C. Jakościowa interpretacja tych etapów rozkładu jest jednak niemożliwa, ze względu na brak informacji dotyczących zawartości jonów Cr(VI) oraz NO_3^- w produktach przejściowych. W oparciu o dostępne dane literaturowe [9-12] można jedynie stwierdzić, że powyżej temperatury 300°C grupy azotanowe ulegają całkowitemu rozkładowi. Warto również zauważyć, że zmiana masy próbki pomiędzy temperaturą 300 i 387°C wynosi około 1% wag. i jest spowodowana wyłącznie rozkładem mieszaniny tlenków chromu na wyższych stopniach utlenienia. Produkt powstający w wyniku ostatniego skokowego rozkładu mieszaniny tlenkowej (487-395°C) daje się opisać wzorem Cr_2O_{3+x} [11,12]. Stechiometryczny Cr_2O_3 otrzymuje się dopiero po wygrzaniu tego produktu w powietrzu powyżej temperatury 700°C [11].

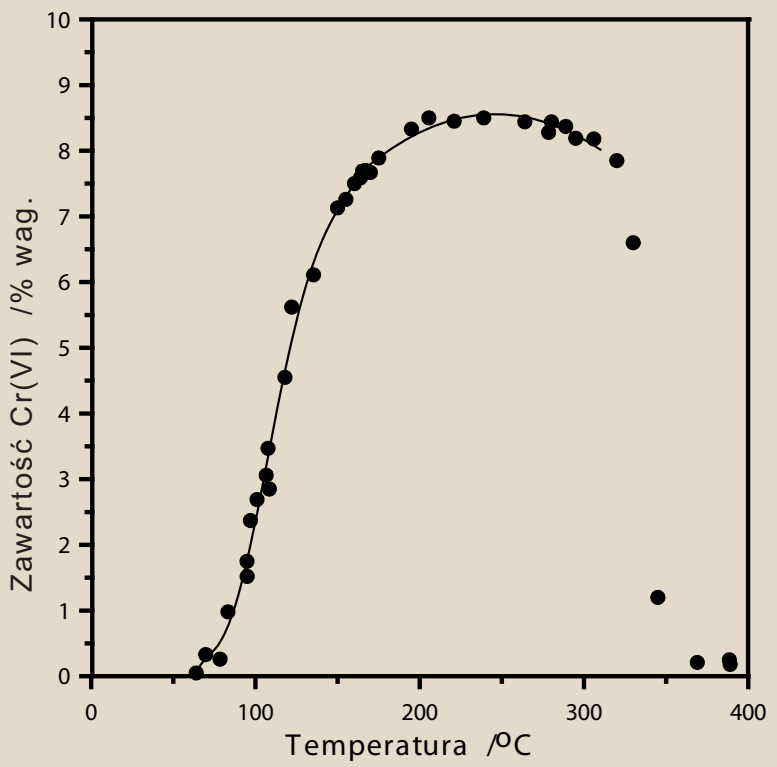
Pomiar „Q" opisuje przebieg krzywej TGA przy stałej szybkości straty masy. Szybkość ogrzewania próbki była w tym przypadku programowo zmieniana w granicach 0-0,1°$C \cdot min^{-1}$ w taki sposób, aby szybkość straty masy próbki była równa 0,1 $mg \cdot min^{-1}$. Na otrzymanej krzywej można zaobserwować kilka mało wyraźnych skokowych zmian w stracie masy (20, 35, 52, 77, 81 % wag.), odpowiadających odpowiednio temperaturom około 35, 78, 84, 325 i 375°C. Odnosząc w tym przypadku pierwszą stratę masy do utraty wody hydratacyjnej otrzymujemy wzór $Cr(NO_3)_3 \cdot 4.6H_2O$. W porównaniu ze wzorem otrzymanym w metodzie „iso" zawartość pozostałej wody hydratacyjnej jest o 0,5 mola większa, ale jednocześnie należy zauważyć, że wynik ten otrzymano w znacznie niższej temperaturze (35°C).

Badania zmian masy próbki w warunkach politermicznych przedstawiono przykładowo dla stałych szybkości ogrzewania wynoszących 0,1, 0,5, 1,0 oraz 5°$C \cdot min^{-1}$. W przypadku krzywej odpowiadającej zmianom masy próbki przy ogrzewaniu jej z szybkością 0,1 °$C \cdot min^{-1}$ można z badania jej punktów przegięcia wyróżnić cztery charakterystyczne wartości straty masy wynoszące około 15,5, 47,5, 78 oraz 81 % wag. Zmiany te odpowiadają odpowiednio temperaturom: 50, 85, 355 oraz 380°C. Przyjmując, że strata masy do temperatury 50°C spo-

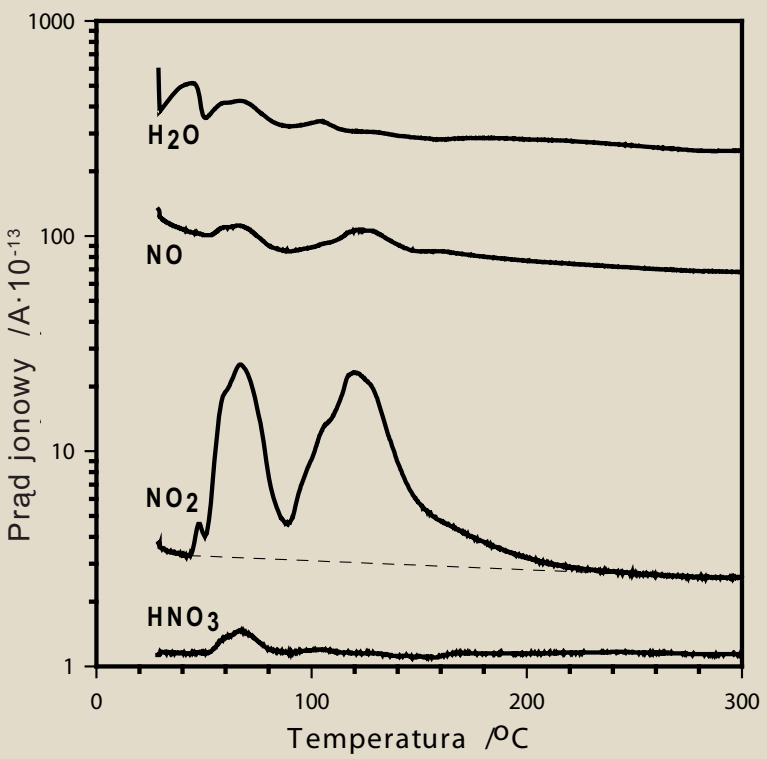
wodowana jest wyłącznie utratą wody hydratacyjnej, skład stechiometryczny próbki w tej temperaturze opisuje wzór $Cr(NO_3)_3 \cdot 5{,}6H_2O$.

Zwiększenie szybkości ogrzewania prowadzi do stopniowego przesuwania pierwszego etapu rozkładu w kierunku wyższej temperatury przy zmniejszającej się jednocześnie stracie masy. Również zakresy temperatur, przy których następuje ostatnia skokowa zmiany masy, ulegają przesunięciu w tym samym kierunku. Dla szybkości ogrzewania $0{,}5^oC \cdot min^{-1}$ zakres ten wynosi 375-410°C, a dla 1,0 i $5^oC \cdot min^{-1}$ – 390-415 i 410-430°C.

We wszystkich przypadkach, bez względu na rodzaj opisanego pomiaru, straty masy próbek w temperaturze około 240°C są praktycznie takie same i wynoszą 76-77%. Dalsze ogrzewanie prowadzące do ostatniej skokowej zmiany masy (325-410°) wywołuje już tylko niewielką zmianę, sięgającą odpowiednio od 1,0 do 1,4%. W temperaturze 500°C strata masy mieści się w przedziale 19,3-18,8% i zmniejsza się już w niewielkim stopniu (ok. 0,1%) przy dalszym ogrzewaniu próbki do temperatur 700-800°C, przy których jej skład można opisać wzorem Cr_2O_3. Teoretyczna zmiana masy CNN prowadząca do otrzymania końcowego produktu rozkładu wynosi 18.99%. Wszystkie dotychczas przeprowadzone badania potwierdzają fakt, że różnice w stracie masy próbek w temperaturach 240 i 500°C wynikają jedynie z odstępstwa od stechiometrii wody krystalizacyjnej w wyjściowym preparacie. W zależności od temperatury i wilgotności otoczenia oraz czasu upływającego pomiędzy przygotowaniem próbki do pomiaru, a jego faktycznym rozpoczęciem, początkowy jej skład można, opisać wzorem $Cr(NO_3)_3 \cdot (8.9\text{-}9.1)H_2O$. Dla uproszczenia, dla potrzeb wszystkich dalszych obliczeń stechiometrycznych przyjęto jako wyjściowy wzór $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.



Rys. 2. Zawartości chromu(VI) w częściowo rozłożonych próbkach $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ogrzewanych z szybkością $0{,}1^oC \cdot min^{-1}$, w powietrzu



Rys. 3. Wyniki analizy wybranych produktów gazowych powstających podczas rozkładu termicznego $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (powietrze, $0{,}1^oC \cdot min^{-1}$)

Oznaczenie zawartości jonów Cr(VI) – analiza spektralna

Na Rys. 2 przedstawiono wyniki opisujące zależność zawartości jonów chromu(VI) od końcowej temperatury rozkładu próbek CNN, przy szybkości ogrzewania $0{,}1^oC \cdot min^{-1}$. Znaleziono, że Cr(VI) zaczyna pojawiać się w badanych próbkach począwszy od temperatury około 60°C. Wraz ze wzrostem temperatury rozkładu jego zawartość rośnie, osiągając najwyższe wartości (8,3-8,5%) w zakresie 200-300°C, po czym gwałtownie maleje. Na podstawie uzyskanych wyników doświadczalnych przebieg tej zależności opisano za pomocą dwóch równań wielomianowych. Pierwsze równanie obejmuje przedział temperatur 65-170°C, zaś drugie opisuje zmiany zawartość jonów Cr(VI) w zakresie temperatur 170-300°C.

Oznaczenie zawartości jonów NO_3^-

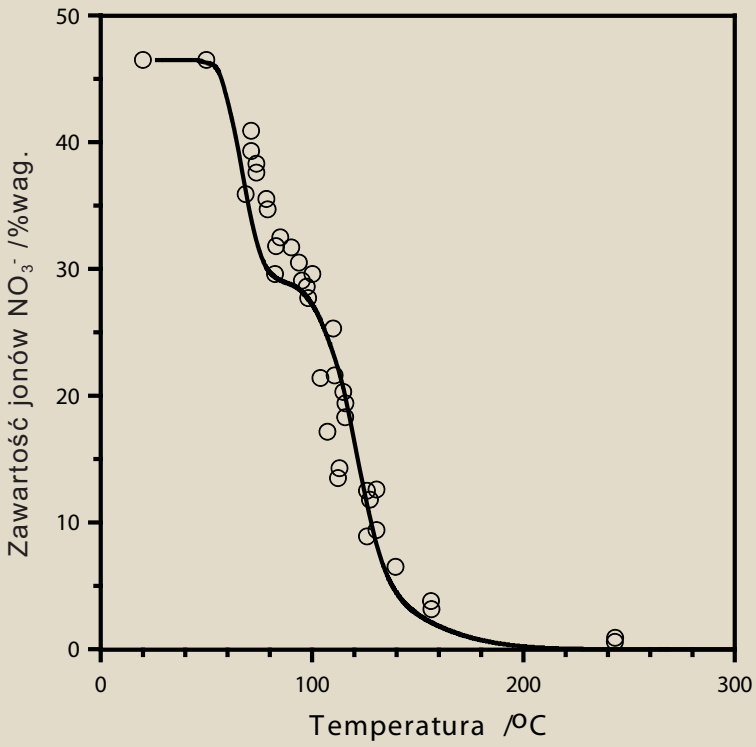
Podczas rozkładu termicznego substratu (CNN) następuje wydzielanie produktów gazowych, stanowiących głównie mieszaninę pary wodnej, tlenków azotu(II) i (IV) oraz kwasu

azotowego(V). Wyniki analizy tych gazów (EGA) wykonanej za pomocą spektrometru masowego połączonego „on-line" z aparaturą termograwimetryczną przedstawia Rys. 3.

Z przedstawionego na rysunku 3 przebiegu krzywych przedstawiających zmiany stężenia poszczególnych produktów gazów (wyrażonych jako wartości odpowiednich prądów jonowych) w zakresie temperatur od pokojowej do 300°C wynika, że wydzielanie pary wodnej następuje w trzech etapach, z maksimami przypadającymi w temperaturach około 45, 67 i 105°C. Odpowiednie maksima dla krzywych odpowiadających za zmiany stężenia tlenków azotu wynoszą 65 i 120°C, natomiast dla kwasu azotowego(V) – około 67°C. W celu jakościowego porównania wyników EGA otrzymanych dla tlenku azotu(II) i (IV) przeprowadzono normalizację odpowiednich krzywych w zakresie od 43 do 250°C. Otrzymane w ten sposób zależności pokrywają się całkowicie ze sobą w całym badanym zakresie temperatur. Prowadzi to do wniosku, że głównym produktem gazowym jest w tym przypadku NO_2. Wyższe o rząd wielkości wartości prądu jonowego dla NO spowodowane są, zatem wyłącznie defragmentacją NO_2 zachodzącą w warunkach pracy spektrometru masowego. Ilość wydzielanego podczas rozkładu HNO_3 jest zaniedbywalnie mała i nie była uwzględniana podczas analiz ilościowych. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że istnieje ilościowa korelacja pomiędzy wartościami prądu jonowego dla NO_2 i zawartością grup azotanowych w próbce.

W celu ilościowego oszacowania zawartości grup azotanowych pozostających w częściowo rozłożonych próbkach przeprowadzono całkowanie powierzchni znajdującej się pod krzywą prądu jonowego dla NO_2. Całkowanie przeprowadzono w zakresie temperatur 43-250°C, przy podstawie reprezentującej linię prostą (linia przerywana na Rys. 3) łączącą punkty odpowiadające skrajnym temperaturom. Przyjmując, że zawartość jonów NO_3^- w wyjściowej próbce CNN wynosi 46,486% otrzymano zależność przedstawioną na Rys. 4 w postaci linii ciągłej. Otrzymany wynik dotyczy wybranego pomiaru, który uznano za reprezentatywny dla przebiegu obserwowanych zmian. Dodatkowo, na tym samym rysunku pokazano wyniki punktowych analiz azotanów wykonane metodą elektrody jonoselektywnej. Poszczególne wyniki oznaczeń analitycznych są w tym przypadku oznaczone kółkami.

Na podstawie wyników przedstawionych na Rys. 4 można stwierdzić, że punkty reprezentujące poszczególne wyniki analizy azotanów w znacznym stopniu pokrywają się z krzywą otrzymaną na podstawie całkowania linii EGA dla NO_2. Obserwowane podobieństwo wyników otrzymanych różnymi metodami wskazuje, że żmudną i obdarzoną wieloma błędami analizę prowadzoną przy pomocy elektrody jonoselektywnej można w tym przypadku zastąpić szybką obróbką matematyczną odpowiednich wartości otrzymanych za pomocą spektralnej analizy masowej. Wykorzystując taką metodykę można precyzyjnie oznaczyć zawartość azotanów w dowolnie wybranej temperaturze.



Rys. 4. Zmiana stężenia grup azotanowych(V) podczas rozkładu termicznego próbek CNN (0,1°C·min^{-1}, powietrze)

Ilościowy opis rozkładu termicznego próbki CNN

W celu jednoznacznego opisu zmian zachodzących podczas termicznego rozkładu CNN prowadzonego w atmosferze syntetycznego powietrza z szybkością 0,1°C·min^{-1} przyjęto następujące założenia:

- Preparat wyjściowy posiada skład opisany wzorem $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_20$ (M = 400,148 g·mol^{-1}).
- Opis obejmuje zakres temperatury od momentu rozpoczęcia rozkładu do 300°C;
- straty masy próbki m (% wag·M·10^{-2}) odpowiadają odpowiednio przeliczonym wartościom odczytanym z przebiegu krzywej TGA.
- Ładunek jonów chromu(VI) tworzących się podczas rozkładu CNN jest kompensowany jonami tlenkowymi. Wyznaczona analitycznie zawartość chromu(VI) przeliczona jest na odpowiednią masę CrO_3 (***a***).
- Masa (***b***) chromu(III) jest równa różnicy pomiędzy wartością początkową (51,996 g·mol^{-1}) i masą chromu(VI), wynoszącą $b = 0{,}529 \cdot a$
- Zawartość (***c***) jonów azotanowych (% wag. $NO_3^- \cdot M \cdot 10^{-2}$) jest wyznaczona z przebiegu krzywej całkowania prądu jonowego dla NO_2.
- Do momentu, w którym rozpoczyna się wydzielanie z próbki NO_2 i tworzenie Cr(VI) strata masy próbki spowodowana jest wyłącznie utratą wody hydratacyjnej. Wydzielanie NO_2 związane jest ze spadkiem stężenia grup azotanowych i wzrostem stężenia chromu(III). Temu procesowi towarzyszy stopniowy wzrost stężenia grup hydroksylowych (OH^-), kompensujący ładunek pozostałej ilości jonów chromu(III). Jednocześnie maleje ilość wody zawartej w próbce. Całkowita utrata wody hydratacyjnej powoduje, że jej dalsze wydzielanie może odbywać się jedynie na

drodze zmniejszania zawartości grup hydroksylowych, zgodnie z reakcją: $2OH^- = H_2O + O^{2-}$ Powstające jony tlenkowe kompensują ładunek jonów chromu(III);

– Różnica pomiędzy masą mola CNN (M = 400,148 g) a sumą ($m + a + b + c$) jest równa sumie mas wody hydratacyjnej (***n***), grup hydroksylowych (***d***) i jonów tlenkowych (***e***): 400.148 – ($m + a + b + c$) = Δ**,** gdzie $\Delta = n + d + e$
– Masę grup hydroksylowych (d) można obliczyć ze wzoru $3 \cdot b/51{,}996) - c/62{,}005 = d/17{,}007$, przyjmując że ładunek odpowiadający zawartej w próbce ilości moli chromu(III) jest zobojętniony przez jony azotanowe i hydroksylowe: $q\mathrm{Cr}^{+3} - q\mathrm{NO}_3^- = q\mathrm{OH}^-$ Korzystanie z tego wzoru ograniczone jest do temperatury, do której w próbce obecna jest woda hydratacyjna.
– W początkowym okresie rozkładu masę zawartej w próbce wody hydratacyjnej (n) oblicza się ze wzoru $n = \Delta - d$, przy założeniu, że masa jonów tlenkowych $e = 0$. Wzór ten obowiązuje do momentu, w którym $n \geq 0$. Pojawienie się wartości ujemnych dla n oznacza, że następuje opisany powyżej rozkład grup hydroksylowych i tworzenie jonów tlenkowych. Jako kryterium dla określenia początku tworzenia jonów tlenkowych można również przyjąć nierówność $\Delta/17{,}007 < 3 \cdot b/51{,}996 + c/62{,}005$, w którym wyrażenie $\Delta/17{,}007$ odpowiada ilości moli OH^-.
– Ponieważ w każdym momencie rozkładu musi być spełniony warunek elektroobojętności powstającego produktu, zatem dodatni ładunek (***q***) odpowiadający zawartości jonów Cr^{3+} jest zobojętniony przez ujemny ładunek (***q***) pochodzący od jonów NO_3^-, OH^- i O^{2-}: $q\mathrm{Cr}^{3+} = q\mathrm{NO}_3^- + q\mathrm{OH}^- + q\mathrm{O}^{2-}$

Ładunek pochodzący od jonów chromu(III) i jonów azotanowych(V) można przypisać odpowiedniej sumie moli tych jonów: $q\mathrm{Cr}^{3+} + q\mathrm{NO}_3^- = 3 \cdot b/51.996 + c/62.005$ Ładunek ten musi być równy sumarycznemu ładunkowi pozostałych grup hydroksylowych (***d'***) i tworzących się jonów tlenkowych, odpowiadających odpowiednio masom d' i e: $q\mathrm{OH}^- + q\mathrm{O}^{2-} = d'/17{,}007 + 2 \cdot e/15{,}999$

Oznaczenie zawartości jonów hydroksylowych i tlenkowych sprowadza się do rozwiązania układu dwóch równań: $d' + e = \Delta$ oraz $d'/17.007 + 2 \cdot e/15.999 = 3 \cdot b/51.996$

Obliczone w ten sposób masy poszczególnych składników w wybranych temperaturach rozkładu przeliczono się na ich udziały molowe, przyjmując że całkowita zawartość chromu w produkcie odpowiada jednemu molowi. W Tabeli 1 przedstawiono wyniki takich obliczeń dla rozkładu reprezentatywnej próbki CNN, prowadzonego w atmosferze powietrza syntetycznego z szybkością ogrzewania wynoszącą 0,1°C·min^{-1}.

Obserwacja zmian w składzie próbek prowadzi do wniosku, że zawartość wody krystalizacyjnej, którą w wyjściowym preparacie przyjęto za równą $9H_2O$, ulega obniżeniu wraz ze wzrostem temperatury, osiągając wartość zerową przy 110°C. Począwszy od temperatury 50°C rozpoczyna się rozkład grup azotanowych, połączony z pojawieniem się w składzie próbki grup hydroksylowych. Koniec rozkładu azotanów przypada na temperaturę około 200°C. Zawartość grup hydroksylowych stopniowo rośnie, osiągając maksimum przy 80°C, następnie maleje osiągając minimum w temperaturze 110°C. Tworzenie jonów tlenkowych rozpoczyna się około 100°C. Dalsze ogrzewanie próbki prowadzi do stopniowego wzrostu ich zawartości, która począwszy od temperatury 150°C ustala się na poziomie 0,53 mola. Skład preparatu otrzymanego w 300°C można przedstawić wzorem: $(CrO_3)_{0,65}Cr_{0,35}O_{0,53}$ lub $Cr_5O_{12.4}$. Skład ten jest praktycznie identyczny z tym, który opisano w pracy [11] i odpowiada z dobrym przybliżeniem chromianowi(VI) chromu(III), $Cr_2(CrO_4)_3$.

W przypadku przeprowadzonych obliczeń założono wstępnie, że próbka poddana badaniom posiadała skład stechiometryczny dokładnie odpowiadający wzorowi $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Okazuje się, że nawet niewielkie odstępstwa w ilości wody hydratacyjnej, a także temperatura startowa, w której rozpoczyna się proces rozkładu, wywołują zmiany ilościowe w zawartości poszczególnych składników cząsteczki.

Temperatura °C	Wzory chemiczne produktów przejściowych
20	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
40	$Cr(NO_3)_3 \cdot 7{,}53H_2O$
50	$Cr_1(NO_3)_{2,99}(OH)_{0,01} \cdot 5{,}62H_2O$
60	$Cr_1(NO_3)_{2,75}(OH)_{0,20} \cdot 4{,}44H_2O$
80	$Cr_{0,96}(CrO_3)_{0,04}(NO_3)_{1,92}(OH)_{0,98} \cdot 1{,}46H_2O$
90	$Cr_{0,91}(CrO_3)_{0,10}(NO_3)_{1,86}(OH)_{0,86} \cdot 1{,}10H_2O$
100	$Cr_{0,82}(CrO_3)_{0,18}(NO_3)_{1,76}(OH)_{0,69} \cdot 0{,}62H_2O$
105	$Cr_{0,77}(CrO_3)_{0,23}(NO_3)_{1,66}(OH)_{0,66} \cdot 0{,}23H_2O$
110	$Cr_{0,72}(CrO_3)_{0,28}(NO_3)_{1,51}(OH)_{0,64}O_{0,00}$
150	$Cr_{0,52}(CrO_3)_{0,48}(NO_3)_{0,17}(OH)_{0,64}O_{0,53}$
200	$Cr_{0,40}(CrO_3)_{0,61}(NO_3)_{0,01}(OH)_{0,12}O_{0,53}$
250	$(Cr_2O_3)_{0,18}(CrO_3)_{0,65}$
300	$(Cr_2O_3)_{0,18}(CrO_3)_{0,65}$

Tab. 1. Wzory chemiczne przejściowych produktów rozkładu $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

W przypadku oznaczania zawartości chromu(VI) wykorzystuje się zależności funkcyjne otrzymane na podstawie danych doświadczalnych. W trakcie prowadzonych badań stwierdzono, że przy ustalonych warunkach rozkładu (szybkość ogrzewania, rodzaj atmosfery) zawartość Cr(VI) w próbce zależy głównie od granicznej temperatury. Próbki, w których proces rozkładu został zatrzymany w zbliżonych temperaturach wykazują również zbliżone stężenie chromu(VI), pomimo znacznych, dochodzących do kilku % wag. różnic w stracie masy. Na zawartość chromu i wielkość strat prażenia duży wpływ ma również sposób otrzymywania próbki, która musi być usunięta z przestrzeni grzejnej tak szybko, jak to możliwe. Pozostawienie próbek do ostygnięcia bez ich usuwania z pieca prowadzi do dalszych zmian jakościowych i ilościowych. Opisane tu zjawiska spowodowały, że szeregowanie otrzymanych wyników oznaczania chromu(VI) przeprowadzono w zależności od maksymalnej temperatury rozkładu próbki (Rys. 2). Zależności funkcyjne, na podstawie, których określano zawartości chromu(VI) z konieczności nie mogą w sposób idealny opisać wyników doświadczalnych. Zwiększenie dokładności można osiągnąć przez ograniczanie zakresu temperatur dla poszczególnych opisów funkcyjnych. Efektem takiego postępowania byłoby jednak zmniejszanie ilości punktów doświadczalnych w tym

zakresie, skutkujące w efekcie zmniejszeniem dokładności oznaczenia.

Z porównania wyników analitycznych dotyczących oznaczania zawartości grup azotanowych (NO_3^-) otrzymanych metodą elektrody jonoselektywnej oraz przez całkowanie prądów jonowych dla NO_2 (EGA) wynika, że wartości pomiarów punktowych cechuje znaczny rozrzut (Rys. 4). Różnice w zawartości jonów NO_3^- dla tej samej temperatury mogą dochodzić do 10 % wag. w odniesieniu do wyjściowej masy próbki. Z drugiej strony, tej samej zawartości jonów azotanowych odpowiadać mogą temperatury rozkładu próbek różniące się między sobą o kilkanaście stopni Celsjusza. Z tego względu, dla potrzeb niniejszego opracowania, jako podstawę oznaczania zawartości grup azotanowych w częściowo rozłożonych próbkach przyjęto metodę całkowania krzywej wartości prądu jonowego dla NO_2, otrzymanej w badaniach przeprowadzonych za pomocą spektrometru masowego. Taki sposób postępowania umożliwia również indywidualizację otrzymywanych wyników. Potwierdzono fakt, że pomimo identycznych warunków rozkładu (rodzaj atmosfery, wielkość przepływu „inertnego" gazu, szybkość ogrzewania), w zależności od wielkości naważki, sposobu rozmieszczenia preparatu w naczyńku pomiarowym czy też wartości startowej temperatury pomiaru, kształty krzywych opisujących zmiany w zawartości grup azotanowych mogą się znacznie różnić między sobą.

Opisany w niniejszej pracy sposób obliczeń pozwala na oszacowanie udziałów grup hydroksylowych i jonów tlenkowych, które nie są oznaczane na drodze analizy instrumentalnej. Zastosowanie w obliczeniach arkusza kalkulacyjnego zapewnia możliwość samouzgadniania zawartości poszczególnych składników. W przypadku zaobserwowania nie dających się wytłumaczyć skokowych zmian w ich stężeniach można, poprzez odpowiednią ingerencję w pozostałe wielkości pomiarowe, szukać przyczyn powodujących takie zmiany.

Wnioski

Podczas termicznego rozkładu dziewięciowodnego azotanu(V) chromu(III) tworzą się produkty, których stechiometrię można opisać podając udziały molowe poszczególnych składników. Skład tych produktów zależy w istotnym stopniu nie tylko od końcowej temperatury rozkładu, ale również od rodzaju przeprowadzanego eksperymentu (pomiar politermiczny, izotermiczny lub prowadzony ze stałą szybkością rozkładu) oraz od rodzaju atmosfery (obojętna, utleniająca lub redukująca) i jej wilgotności. Na podstawie wyników otrzymanych z pomiarów termograwimetrycznych można przyjąć, że produkty tworzące się w temperaturze powyżej 250°C podczas rozkładu prowadzonego w atmosferze przepływu suchego syntetycznego powietrza posiadają zawsze taki sam skład, bez względu na rodzaj przeprowadzonego pomiaru.

W niniejszej pracy opisano przebieg zmian w składzie próbki podczas rozkładu prowadzonego w warunkach politermicznych z szybkością 0,1°C·min^{-1}. Przyjęto, że składnikami przejściowych produktów rozkładu są: chrom(VI) – opisywany jako CrO_3, chrom(III), jony azotanowe – NO_3^-, grupy hydroksylowe – OH^-, jony tlenkowe – O^{2-} oraz woda hydratacyjna – H_2O. Do oznaczania ilościowego tych składników zastosowano różne metody badawcze, takie jak: termograwimetria (TGA), analiza produktów gazowych (EGA), spektrofotometria VIS oraz oznaczenia zawartości jonów NO^{3-} za pomocą elektrody jonoselektywnej. Stwierdzono, że dla określonej szybkości rozkładu zawartość jonów Cr(VI) w próbce po osiągnięciu odpowiedniej temperatury daje się opisać prostymi zależnościami funkcyjnymi. Stężenie grup azotanowych można oznaczyć na drodze pośredniej, całkując krzywą prądu jonowego dla gazowego NO_2, otrzymaną podczas analizy techniką QMS. W oparciu o przyjęty schemat rozkładu zaproponowano metodę oznaczania zawartości grup hydroksylowych i jonów tlenkowych. Wykorzystując odpowiednie programy obliczeniowe można dla dowolnie wybranej temperatury rozkładu obliczyć udziały molowe poszczególnych składników i podać wzór stechiometryczny produktu. Otrzymane wyniki mogą również posłużyć do wyboru temperatury (w praktyce, ze względu na higroskopijność niskotemperaturowych produktów rozkładu ograniczoną do zakresu 200 – 300°C), w której zamierzamy otrzymać żądany skład. Substancję otrzymaną w temperaturze 300°C daje się opisać ogólnym wzorem Cr_5O_{12} lub jako chromian(VI) chromu(III), $Cr_2(CrO_4)_3$.

Literatura

[1] B. M. Weckhuysen and R. A. Schoonheydt, Catal. Yoday, **51** (1999) 223.
[2] H. Schneider, M. Maciejewski, K. Köhler, A. Wokaun and A. Baiker, J. Catal., **157** (1995) 312.
[3] P. D. Ownby and G. E. Jungquist, J. Am. Ceram. Soc., **55** (1972) 433.
[4] T. Komeda, Y. Fukumoto, M. Yoshinaka, K. Hirota and O. Yamaguchi, Mat. Res. Bull., **31** (1996) 965.
[5] T. Tsuzuki and P. G. McCormick, Acta Mater., **48** (2000) 2795.
[6] M. Ocaña, J. Euro. Ceram. Soc., **21** (2001) 931.
[7] Y. Shimizu, F. C. Lin, Y. Takao and M. Egashira, J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998) 1633.
[8] A. Małecki, R. Gajerski, S. Łabuś, B. Prochowska-Klisch and K.T. Wojciechowski, J. Therm. Anal. Cal., **60** (2000) 17.
[9] L. Gubrynowicz and T. Strömich, Thermochim. Acta, **115** (1987) 137.
[10] M. Maciejewski, K. Köhler, H. Schneider and A. Baiker, J. Solid State Chem., **119** (1995) 13.
[11] S. Łabuś, A. Małecki and R. Gajerski, J. Therm. Anal. Cal., **74** (2003) 13.
[12] A. Małecki, B. Małecka, R. Gajerski and S. Łabuś, J. Therm. Anal. Cal., **72** (2003) 135.
[13] P. Moriceau, B. Grzybowska, L. Gengembre and Y. Barbaux, Appl. Catal., **199** (2000) 73.
[14] D. D. Berger, I. Jitaru, N. Stanica, R. Perego and J. Schoonman, J. Mater. Synth.& Proces., **9** (2001) 137.
[15] W. Xie, W. P. Pan, J. Therm. Anal. Cal., **65** (2001) 669.