

УДК 541.49:546.784 651 267

I.В. Сарамага*, В.В. Довгей*, Д.І. Семенишин**
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедри загальної* хімії та аналітичної** хімії

КІНЕТИКА ТЕРМІЧНОЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЛАНТАНІД ГІДРОГЕН ОКТАЦІАНОВОЛЬФРАМАТИВ (IV) $\text{LnH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

© Сарамага І.В., Довгей В.В., Семенишин Д.І., 2000

Вивчено термічний розклад координаційних сполук $\text{LnH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ крім Pr, Pm , $n = 4-6$ та розраховано кінетичні параметри (E , ΔH , $\lg A$) для процесу дегідратації. Встановлено, що процес дегідратації проходить у дві стадії. При температурах $100-150^\circ\text{C}$ відщеплюються молекули кристалізаційної води (енергія активації є в межах $40-60$ кДж/моль), а при $150-200^\circ\text{C}$ відщеплюються молекули конституційної води (енергія активації є $60-85$ кДж/моль). Кінетичні параметри вкладаються в межі компенсаційного ефекту.

Thermal decomposition of compounds $\text{LnH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (where $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La-Lu}$, avoid Pr, Pm , $n = 4-6$) has been investigated and kinetic parameters (E , ΔH , $\lg A$) for dehydration stage has been calculated. The dehydrations took place through at least two stages. Molecules of crystallization water evaporated of $100-150^\circ\text{C}$ ($E = 40-60$ kJ/mol), molecules of structural water evaporated at $150-200^\circ\text{C}$ ($E = 60-85$ kJ/mol). Kinetic parameters can be defined by compensation effect.

Протягом останніх років значна роль відводиться кінетичному аналізу результатів термогравіметричних досліджень. Нами проведено комплексне вивчення процесів термічного розкладу 14 сполук складу $\text{LnH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La-Lu}$ крім Pr, Pm , $n = 4-6$ в інертній атмосфері. На основі кривих ТГ, ДТГ і ДТА встановлено, що відщеплення молекул води відбувається у дві стадії в межах температур $100-150$ і $150-200^\circ\text{C}$, що свідчить про різний характер молекул води в комплексах (кристалізаційна і конституційна вода, відповідно). Ці температурні ділянки були використані для розрахунку кінетичних параметрів процесу дегідратації.

Математична обробка результатів термічного аналізу, проведена неізотермічним інтегральним методом Хоровіца-Метцгера [1], дала можливість розрахувати енергію активації (E), передекспоненційний множник ($\lg A$), константу швидкості реакції (k), порядок реакції (n). Величина ентальпії (ΔH) розрахована за методом, описаним у роботі [2].

Результати розрахунку кінетичних параметрів для першого і другого етапів дегідратації, що є реакціями першого порядку, подані у таблиці.

Значення енергії активації для першої стадії дегідратації є в межах $40-60$ кДж/моль, а для другої – $60-85$ кДж/моль і значною мірою змінюються залежно від величини йонних радіусів рідкісноземельних елементів. Інші параметри (ΔH , $\lg A$) також змінюються відповідно до величини йонних радіусів.

**Кінетичні параметри процесу дегідратації лантанід гідроген
октаціановольфраматів (IV)**

Сполуки R=H[W(CN) ₈]	R, Å [3]	Перша стадія дегідратації				Друга стадія дегідратації			
		t _s ¹ , °C	E, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	lgA	t _s ² , °C	E, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	lgA
LaR·4H ₂ O	1,02	167	57,8	41,1	5,86	179	87,6	44,4	7,88
CeR·4H ₂ O	1,01	169	65,3	42,1	5,50	190	87,6	49,6	8,48
NdR·2H ₂ O·4H ₂ O	0,98	100	42,1	24,3	3,56	194	72,9	47,8	5,94
SmR·2H ₂ O·3H ₂ O	0,95	125	57,6	32,7	5,38	140	64,8	40,3	6,01
EuR·2H ₂ O·3H ₂ O	0,94	125	50,4	33,2	4,46	139	70,9	40,5	6,87
GdR·2H ₂ O·3H ₂ O	0,93	124	52,5	34,3	4,74	142	67,7	40,1	6,37
TbR·2H ₂ O·4H ₂ O	0,92	118	47,2	32,4	4,07	132	61,7	37,2	5,78
DyR·2H ₂ O·3H ₂ O	0,91	102	41,3	24,3	3,58	200	81,3	50,6	6,80
HoR·2H ₂ O·4H ₂ O	0,90	109	45,3	30,5	4,04	196	70,7	48,7	5,65
ErR·3H ₂ O·3H ₂ O	0,89	118	47,5	32,2	4,07	144	69,8	38,2	6,59
TmR·3H ₂ O·3H ₂ O	0,88	123	52,5	33,5	4,71	149	71,5	40,1	6,70
YbR·3H ₂ O·2H ₂ O	0,868	100	50,6	23,9	4,91	180	85,7	42,4	7,76
LuR·2H ₂ O·3H ₂ O	0,861	128	58,4	38,2	4,45	145	67,2	40,2	6,24
YR·2H ₂ O·2H ₂ O	0,90	100	40,3	22,2	3,35	190	64,5	51,6	5,03

Нижчі значення кінетичних параметрів для першого етапу відщеплення молекул води вказують на кристалізаційну природу частини молекул води. Вищі значення цих параметрів для другого етапу вказують на конституційну природу другої частини молекул води, тобто ці молекули води входять в кристалічну ґратку комплексу і тому утримуються міцніше. Одержані дані добре узгоджуються з аналогічними даними, наведеними у роботі [4], автори якої вказують, що спосіб дегідратації залежить від двох факторів: (1) зростання ефективного заряду Ln³⁺ із зменшенням йонного радіуса Ln³⁺ збільшує міцність зв'язку Ln³⁺-OH₂ і (2) зменшення йонного радіуса веде до звуження координаційної сфери, збільшення взаємного відштовхування між лігандами, що сприяє посиленню нестабільності зв'язку Ln³⁺ – OH₂. Тому максимальна температура процесу дегідратації та енергія активації є відносною мірою міцності Ln³⁺ – OH₂ зв'язків. Отже, визначені нами кінетичні параметри кількісно характеризують міцність зв'язку кристалізаційної і конституційної води в комплексах.

На рис. 1 показана кореляція між максимальними температурами t_s¹ і t_s² та енергіями активації для першої і другої стадії процесів дегідратації. Як видно з цього рисунка, ці параметри змінюються однотипно, що вказує на подібність процесів дегідратації. Йонний радіус Y³⁺ є середній між Ho³⁺ і Er³⁺ і тому енергія активації ітрієвого комплексу співрозмірна з її значеннями для гольмієвого та ербієвого комплексів.

На рис. 2 показана залежність lgA від енергії активації для першої і другої стадії процесів дегідратації. Ця залежність в обох випадках має лінійний характер, що свідчить про наявність компенсаційного ефекту.

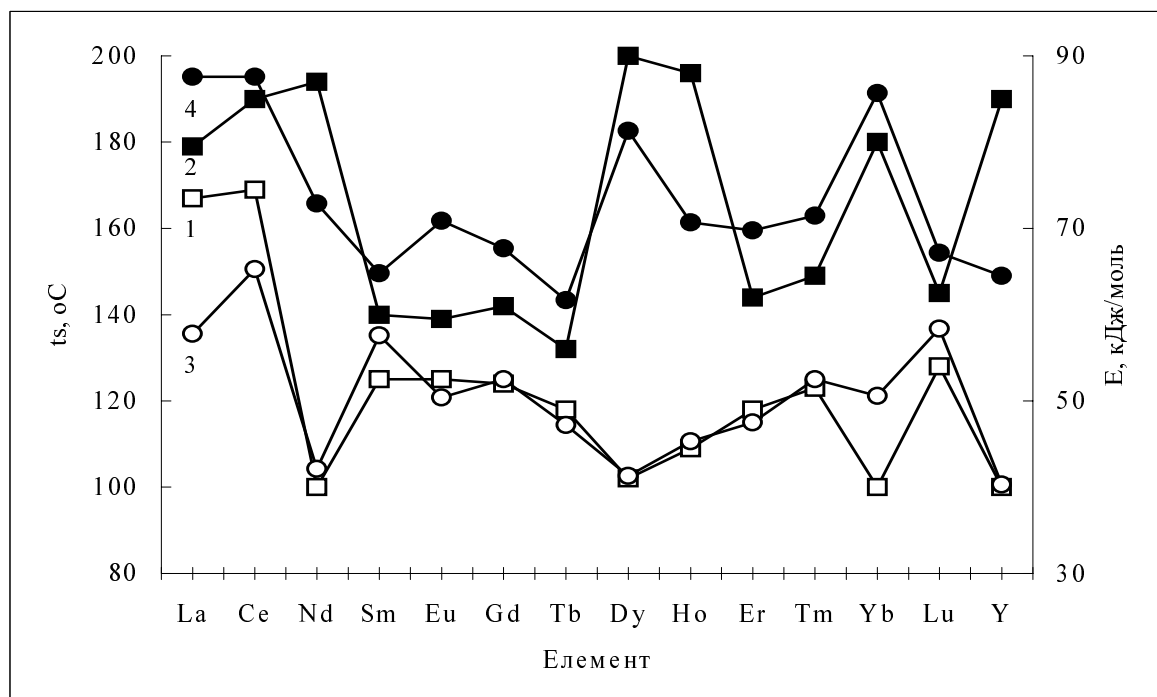


Рис. 1. Кореляція між t_s^1 (1), t_s^2 (2) та енергіями активації (3, 4) для першої та другої стадій дегідратації

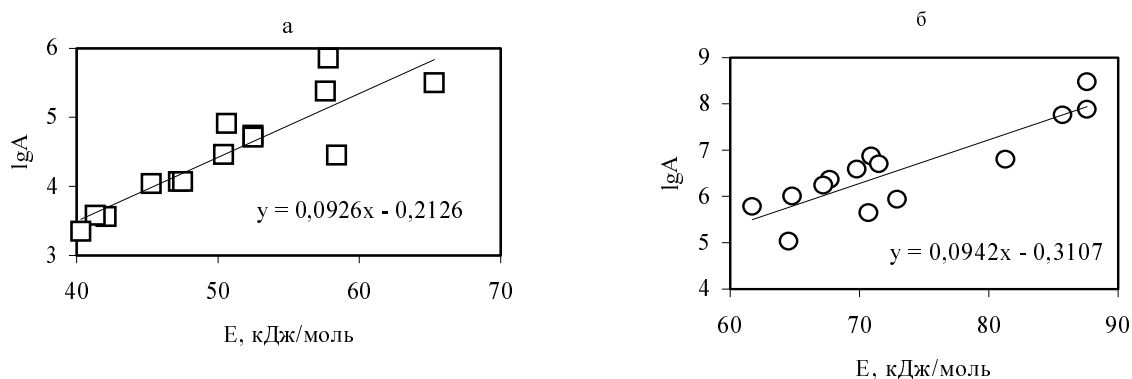


Рис. 2. Компенсаційні залежності $\lg A$ від енергії активації для першої (а) та другої (б) стадій дегідратації

На основі кінетичного аналізу результатів термогравіметричного дослідження лантанід гідроген октаціановольфраматів (IV) одержано кінетичні параметри для процесу ступінчастої дегідратації комплексів, що характеризують їх термічну стійкість і міцність зв'язку молекул води з комплексом.

1. Horovitz H.H., Metzger G.A. *New analysis of thermogravimetric traces* // *Anal.Chem.* 1963. V.35, №10. P.1464–1468. 2. Стенин Б.Д., Аллахвердов Г.Р., Серебренникова Г.М. // *Ж. физ.-хим.* 1969. Т.43. №10. С.2452–2455. 3. Hulliger F., Landolt M., Vetsch H. // *J.Solid State Chem.* 1976. 18. P.307–312. 4. Y.Masuda, K.Kikuchi, Y.Yukawa, H.Miyamoto // *J.Alloys and Compounds.* 1997. V.260. P.70–74.