

Синтез, структура и свойства на хафниев селенит [Hf(SeO₃)₂(H₂O)₄]·2H₂O

Светлана Гениева, Румяна Янкова, Гинка Димитрова, Ненко Халачев

Synthesis, structure and properties of hafnium selenite [Hf(SeO₃)₂(H₂O)₄]·2H₂O: In hydrothermal condition hafnium selenite with estimated chemical composition Hf(SeO₃)₂·n(H₂O) was obtained and characterized by X-ray, IR spectroscopy and thermo-gravimetric analyses. The composition of the obtained pale purple crystalline phase was established as dihydrate of tetraaqua complex of the hafnium selenite [Hf(SeO₃)₂(H₂O)₄]·2H₂O. The results of the thermo-gravimetric analysis was shown that the two hydrated water molecules is released in the temperature interval 80 – 110°C, while the four coordinated water molecules – at 110 – 300°C. The kinetics of dehydration of the obtained selenite and decomposition of anhydrous Hf(SeO₃)₂ was studied. The most probable mechanism and the values of apparent activation energy E, pre-exponential factor A in Arrhenius equation, as well as the change of entropy ΔS[‡], enthalpy ΔH[‡], and free Gibbs energy ΔG[‡] for the formation of the activated complex from the reagent are calculated.

Key words: hydrothermal synthesis, X-ray analysis, FTIR spectroscopy, thermal decomposition, kinetic parameters

ВЪВЕДЕНИЕ

Поради факта, че химичният елемент хафний ⁷²Hf е открит доста по-късно от неговия аналог цирконий ⁴⁰Zr, хафниевите съединения са много по-малко изучени от тези на циркония. В съединенията си хафния се явява преди всичко четиривалентен, образувайки бориди, карбиди, нитриди и други съединения с нестехиометричен състав, които представляват високоустойчиви, труднотопими вещества и се използват като огнеупорни строителни материали. Хафниевият сулфат и нитрат намират приложение в текстилната промишленост при обработката на тъкани, а хафниевият фосфат е радиоактивен и се използва в медицината [1].

Във водни разтвори, при взаимодействие на хафниев хлорид и селениста киселина са получени основни селенити с променлив състав, които се явяват аморфни и в излишък на H₂SeO₃ преминават в нормални соли. Хафниевият селенит със състав Hf(SeO₃)₂·0.5H₂O представлява бяло кристално вещество, което се получава при стайна температура в присъствие на десетократно излишък на селениста киселина. Безводният хафниев селенит Hf(SeO₃)₂ е получен при продължително задържане на основния селенит в матерния разтвор при 80 – 90°C и представлява бяло ситнокристално вещество, разтворимо единствено във флуороводородна киселина [1].

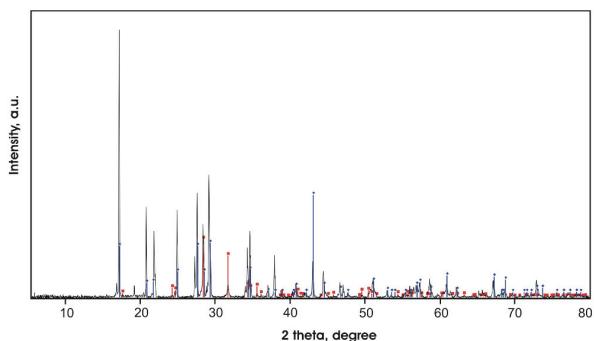
Анализът на литературата показва, че синтезирането и изследването на хафниев селенит е недостатъчно. Използван е методът на хидротермалния синтез, който изисква сравнително ниски температури и зависи от съотношението на изходните вещества, концентрацията, рН и други величини, прилагането му може да доведе до получаване на съединения с нови структури и свойства [7,8].

Целта на настоящата работа е, използвайки техниката на хидротермалния синтез, да бъде получен хафниев селенит, чиято структура и свойства бъдат охарактеризирани посредством ИЧ-спектроскопия, рентгеноструктурен и термогравиметричен анализи.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Хидротермалният синтез е проведен в метално-тефлонови автоклави с вместимост 15 cm³ при температура 250°C за 12 часа и реагенти 1 g HfO₂ (Merck, ≥99.95%) и 10 cm³ 70% H₂SeO₃. След бавно охлаждане автоклава е отворен, получената бледо виолетова кристална фаза Hf(SeO₃)₂·n(H₂O) е промита с етилов алкохол и е изсушена при 100°C.

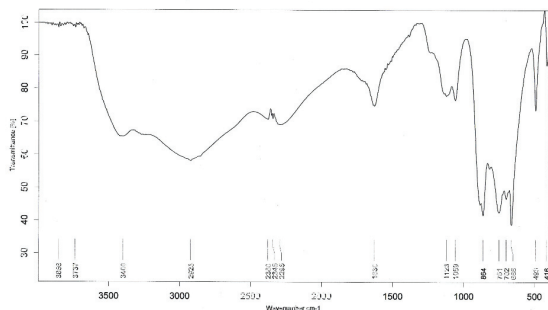
Рентгенографският анализ на получената кристална фаза $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ е проведен на прахов дифрактометър с $\text{Cu-K}\alpha$ мишена и записване на стойностите на θ - 2θ и ω -криви. На фиг. 1 е представена рентгенограмата на полученото съединение.



Фиг. 1. Рентгенографски анализ на $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

Анализът на фиг. 1 показва, че получената при хидротермалния синтез кристална фаза съдържа нереагирал HfO_2 . Пиковите, характерни за изходния HfO_2 са означени в червен цвят, а изчисленията въз основа на експерименталните данни показват, че той притежава моноклинна симетрия (група $P2_1/C$) и параметри на елементарната клетка: $a = 5.1170 \text{ \AA}$, $b = 5.1754 \text{ \AA}$, $c = 5.2915 \text{ \AA}$ и $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 99.216^\circ$. Аналогичните параметри, съответстващи за получения хафниев селенит са: орторомбична симетрия (група $Fddd$), $a = 8.5600 \text{ \AA}$, $b = 6.4640 \text{ \AA}$, $c = 15.2600 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$. Установена е изоструктурност със съответния циркониев селенит [3].

ИЧ-спектър на хафниевия селенит (фиг. 2) е снет на спектрофотометър Bruker Tensor 27 FTIR в диапазона $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ с матрица KBr.

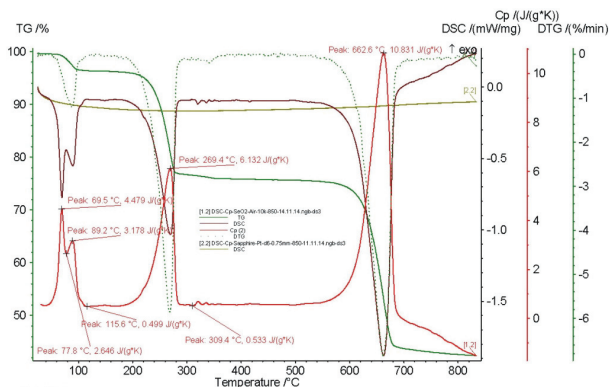


Фиг. 2. ИЧ-спектър на синтезирания при хидротермални условия $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

Широките ивици, регистрирани в спектъра при 3400 и 2925 cm^{-1} могат да бъдат отнесени към валентните трептения на $-\text{OH}$ групата, а ивицата при 1630 cm^{-1} – на деформационните трептения на водните молекули. Голям брой ивици на поглъщане се регистрират в интервала $900 - 400 \text{ cm}^{-1}$, които се дължат на четири типа характеристични връзки: $\nu(\text{Se}-\text{O})$ в селенитния йон, $\rho(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{Hf}-\text{O})$ и $\delta(\text{O}-\text{Se}-\text{O})$. Аналогични абсорбционни ивици се регистрират и в ИЧ-скопските изследвания на

други селенити [7,8]. Ивиците при 1123 и 1059 cm^{-1} може да бъдат отнесени съответно към трептенията $\nu(\text{O-H})(\text{Se-OH})$ и $\delta(\text{OH})(\text{Se-OH})$ [7].

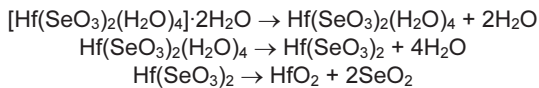
Термогравиметричният анализ е проведен на апарат STA449F3 JUPITER (Netzsch) с отчитане на TG-DTG/DSC криви при скорост на нагряване $10^\circ\text{C min}^{-1}$, от стайна температура до 850°C в поток от въздух ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).



Фиг. 3. Термогравиметричен анализ на получената кристална фаза.

От фиг. 3 се виждат три отчетливи ендотермни ефекта, два от които се дължат на пълната дехидратация на синтезираната фаза. Стехиометричните изчисления въз основа на ТГ-кривата показват, че в състава на синтезираното съединение се съдържат шест молекули вода. Първата степен на дехидратация протича в температурния интервал $70\text{--}110^\circ\text{C}$, като изчислената загуба на маса отговаря на отделянето на 2 молекули кристалохидратна вода. Тъй като вторият стадий на дехидратация се реализира при относително висока температура (270°C), то останалите четири молекули вода се оказват свързани с хафния посредством координационна връзка. Предвид това, полученият хафниев селенит може да се запише с химичната формула $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Разлагането на безводния $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ протича в интервала $580\text{--}800^\circ\text{C}$ с отделяне на SeO_2 и остатъчен продукт HfO_2 . Общият процес на разлагане на получения в условията на хидротермален синтез хафниев селенит може да се представи със схемата:



Съгласно изчислителната процедура на Coats-Redfern [2], която може да се приложи към данните от TG/DTG анализ, е определен най-вероятният механизъм на дехидратация и разлагане, като са изчислени стойностите на активиращата енергия и предекспоненциалния множител в уравнението на Арениус. При двата стадия на дехидратация, отговарящи съответно на отделяне на две и четири молекули вода, стойностите на тези параметри са: $E_A = 69.36$ и $58.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ и $A = 1.023 \times 10^4$ и $2.109 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$. Намерените стойности на активиращата енергия и предекспоненциалния фактор са близки за двата стадия на дехидратация. Ниските стойности на A от порядъка на 10^4 означават, че формираният активиран комплекс е

много стабилен и реагентът се намира в равновесие с повърхностния адсорбиран слой [4].

При разлагането на безводния $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ изчислените стойности на E_A и A са съответно $96.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ и $2.158 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$. Стойности на активиращата енергия под 100 kJ mol^{-1} означават, че процесът протича под дифузионен контрол. При обемно разлагане на твърдата фаза, процесът с еднаква вероятност може да започне от върховете, ръбовете, стените или дефектите на изходната твърда фаза. В табл. 1 са представени останалите кинетични параметри на процеса, изчислени въз основа на фундаменталната теория на активирания комплекс и уравнението на Ейринг [5].

Таблица 1. Кинетични характеристики на неизотермно разлагане на $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, съгласно изчислителната процедура на Coats-Redfern [3]

Параметър	$[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
	I стадий	II стадий	III стадий
Механизъм	$F_{1.5}$	$F_{0.33}$	$F_{0.33}$
R^2	0.9815	0.9811	0.9788
E_A , kJ mol^{-1}	69.36	58.23	96.56
A , min^{-1}	1.023×10^4	2.109×10^4	2.158×10^4
T_p , K	363	543	936
ΔS^\ddagger , $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-212.1	-209.5	-213.8.9
ΔH^\ddagger , kJ mol^{-1}	66.3	53.7	88.8
ΔG^\ddagger , kJ mol^{-1}	143.3	167.4	288.8

Положителните стойности на ΔH^\ddagger и ΔG^\ddagger показват, че разлагането на получения $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ е ендотермен процес, който не протича спонтанно. Стойностите на ΔS^\ddagger за дехидратацията и разлагането са отрицателни, което е указание, че активираният комплекс е по-подредена структура от реагента и реакцията може да се класифицира като по-бавна от нормалната. Подобна тенденция е наблюдавана и от други автори [6], изследващи термичното разлагане на различни селенити.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При условията на проведения хидротермален синтез е получен тетраакокомплекс на хафниев селенит дикристалохидрат $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Проведеният рентгенографски анализ показва наличие на нереагирал изходен HfO_2 . В ИЧ-спектрите на съединенията се регистрират ивици на поглъщане, характерни както за наличие на водни молекули в структурата, така и характерни за трептенето на връзките (Se=O), (O-H)(Se-OH) и (O-Se-O). Термогравиметричният анализ показва двустадийно дехидратиране на комплекса с отделяне съответно на две молекули кристалзационна вода и четири координирани молекули вода. Изчислените стойности за активиращата енергия показват, че процесът на разлагане протича под дифузионен контрол, а отрицателните стойности на ΔS^\ddagger са указание, че активираният комплекс е по-подредена структура от реагента и реакцията може да се класифицира като по-бавна от нормалната.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шека, И.А., К.Ф.Каллышева, Химия гафния, Изд. "Наукова думка", Киев, 1973.
- [2] Coats, A.W., J.P. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data, Nature, 1964, 35, pp. 1464-1468

[3] Henry, J., Mohanraj, K., Kannan, S., Barathan, S., & Sivakumar, G. Morphological and optostructural studies on hydrazine hydrate assisted Zr(SeO₃)₂ nanoparticles. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2013, 58(2), 1759-1762.

[4] Sestak, J., *Thermophysical properties of solids*, Academica: Prague, 1984

[5] Vlaev, L.T., V.G. Georgieva, S.D. Genieva, Products and kinetics of non-isotherma; decomposition of vanadium(IV) oxide copounds, *Journal of Thermal decomposition and Calorimetry*, 2007, 88(3), pp. 805-812.

[6] Vlaev, L.T., V.G. Georgieva, S.D. Genieva, Products and kinetics of non-isotherma; decomposition of vanadium(IV) oxide copounds, *Journal of Thermal decomposition and Calorimetry*, 2007, 88(3), pp. 805-812

[7] Vlaev, .T., S.D.Genieva, G.G. Gospodinov, 2005. Study of the crystallization fields of Cobalt(II) selenites in the system CoSeO₃-SeO₂-H₂O, *Journal of the Thermal Analysis and Colorimetry*, 81, 469-475.

[8] Vlaev, .T., S.D.Genieva, V.G.Georgieva, 2006. Study of the crystallization fields of Nickel(II) selenites in the system NiSeO₃-SeO₂-H₂O, *Journal of the Thermal Analysis and Colorimetry*, 86, 449-456.

За контакти:

Гл.ас. Румяна Златинова Янкова, Катедра "Неорганична и аналитична химия",
Университет "Проф. д-р Асен Златаров"-Бургас, тел.: 056/716830, e-mail:
r_iankova@yahoo.com

Докладът е рецензиран