SAT–LB-P-2-CT(R)-09

KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF $CE_2(SEO_3)_3{\cdot}3H_2O$ AND $ND_2(SEO_3)_3{\cdot}5H_2O$

Assoc. Prof. Svetlana Genieva, PhD
Department of Natural Science,
Assen Zlatarov University, Bulgaria
Tel.: +359887620050
E-mail: sgenieva@btu.bg

Assoc. Prof. Miluvka Stancheva, PhD
Department of Chemistry and Chemical Technologies, Razgrad Branch,
"Angel Kanchev" Univesity of Ruse
Phone: +359898552747
E-mail: mstancheva@uni-ruse.bg

Assoc. Prof. Ginka Baikusheva-Dimitrova, PhD
Assoc. Prof. Rumyana Yankova, PhD
Department of Natural Science,
Assen Zlatarov University, Bulgaria
Tel.: +359887620050
E-mail: g_baikusheva@abv.bg, r_iankova@yahoo.com

Assoc. Prof. Tzvetan Dimitrov, PhD
Department of Chemistry and Chemical Technologies, Razgrad Branch,
"Angel Kanchev" Univesity of Ruse
Phone: +3882837675
E-mail: mstancheva@uni-ruse.bg

Abstract: *By precipitation in aqueous solution the two selenites $Ce_2(SeO_3)_3{\cdot}3H_2O$ and $Nd_2(SeO_3)_3{\cdot}5H_2O$ were obtained and characterized with FT-IR spectroscopy and thermal analysis. On the basis of the thermogravimetric curves the kinetics of the dehydration and decomposition of the selenites was studied. Several mathematical models were used to describe the processes as well as eight different calculation methods. The values of the kinetic parameters strongly depend of the kind of g(α) function, whereas the used calculation procedures have not an influence. The decomposition of the anhydrous $Nd_2(SeO_3)_3$ at 600°C was shown a small mass loss and a strong exothermic peak which is related to the simultaneous disproportionation of the selenite and its conversion to the selenate, and the reduction of the formed selenate with evolved of oxygen. The kinetic parameters – the values of activation energy, pre-exponential factor in the Arrhenius equation, change of entropy, enthalpy and Gibbs free energy were calculated for the formation of active complex by the reagent.*

Keywords: *Thermal analysis, rare-earth selenites, kinetics, kinetic parameters*

ВЪВЕДЕНИЕ

В края на XX век областта на приложение на редкоземните елементи рязко се разширява. Основни потребители се явяват металургичната, химичната и керамичната промишленост, включително производството на стъкло и огнеопорни материали, които съставляват повече от 95 % от общото потребление. Комплексните модификатори на основата на редкоземни елементи, които се използват в производството на високоустойчив чугун, целенасочено влияят върху структурообразуването на отливките, опростяват процеса на модифициране, понижават пироефекта и димоотделянето и намаляват образуването на шлака и утайки (Yacenko, S.D., &Fedorova, E.G., 1990). В стъклопроизвоството цериевите

съединения се използват за трайно оцветяване на стъкла, които не губят качествата си при продължително облъчване със слънчева светлина. От оксидите на церий и лантан се изготвят сцециални оптични стъкла и лещи за кинескопи, фотоапарати, камери и др. (Falconnet, P., 1985)

Селенитите на редкоземните елементи привличат вниманието на различни изследователи, защото са недостатъчно изследвани по отношение на структура, свойства и термична стабилност. Този клас съединения разширява постепенно областта си на приложение като нови материали в приборостроенето, в производството на луминофори и пигменти, емайли и глазури за керамичната промишленост (Horrigan, R.V., 1981; Hedrick, J., & Sinha, Sh., 1994). Напоследък, фокусът към този клас съединения е насочен върху приложението им във фармацевтичната промишленост (Jakupek, M.A., Unfried, P., & Keppler, B., 2005). Селенитните йони (SeO_3^{2-}) притежават антиоксидантни свойства и подтискат развитието на туморните клетки. В качеството на селенсъдържащи лекарствени препарати се използват хидрогенселенити, които по-лесно се усвояват от организма. Малкоразтворимите селенити на тежките метали влизат в състава на микроторовете, други се използват като добавки към препарати за растителна защита или като репеленти в лесовъдството и агрономията.

Предвид голямото разнообразие от области на приложение на редкоземните елементи, както и селенсъдържащите съединения, в частност селенитите, получаването и изследването свойствата на селенитите на редкоземните елементи се явява актуално. В литературата се откриват частични данни за синтеза и охарактеризирането на накои селенити на редкоземни елементи, но конкретни данни за кинетиката на разлагане на тези съединения отсъстват.

Цел на научната разработка е да се изследва термичната стабилност на $Ce_2(SeO_3)_3{\cdot}3H_2O$ и $Nd_2(SeO_3)_3{\cdot}5H_2O$ и охарактеризира кинетиката на дехидратация и разлагане в неизотермни условия, използвайки различни изчислителни процедури.

ИЗЛОЖЕНИЕ

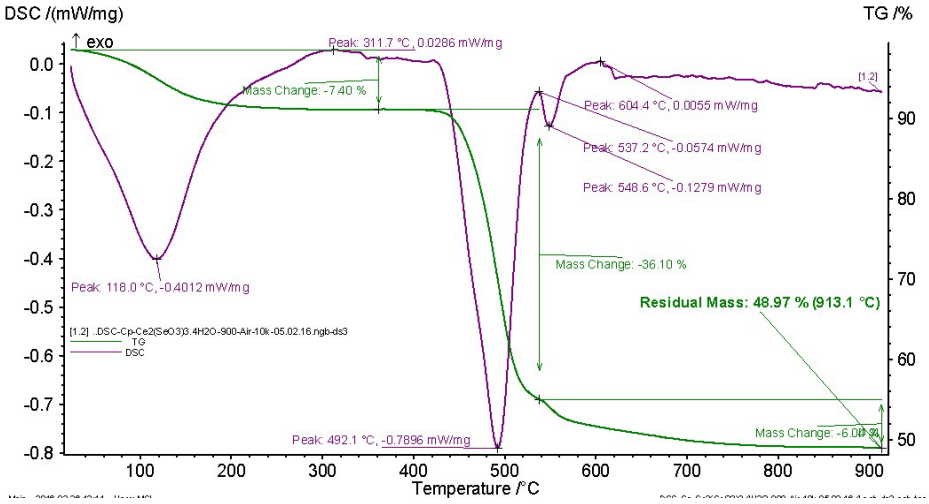
Получаване и охарактеризиране на селенитите

Обект на изследването са селенитите $Ce_2(SeO_3)_3{\cdot}3H_2O$ и $Nd_2(SeO_3)_3{\cdot}5H_2O$, които са получени чрез утаяване във водни разтвори на съответния хлорид на редкоземния елемент MCl_3 и $Na_2SeO_3{\cdot}5H_2O$ при 25°C. Утайката от селенит е оставена да съзрее в матерния разтвор за 1 седмица при температура на околната среда, след което е филтрувана през шотов филтър (G4) под вакуум, промита е с дейонизирана вода и изсушена при стайна температура за още 1 седмица. Чрез йодометрично титруване е определено съдържанието на Se(IV) (Kotarski, A., 1965), а това на редкоземния елемент – чрез комплексонометрично титруване с индикатор ксиленолоранж (Chvarzenbach, G., & Fliachka, G., 1970).

Термогравиметричният анализ е направен на апарат STA 449 F3 JUPITER (Netzsch), Германия със запис на TG-DTG/ криви при скорост на нагряване на образците 10°C/min от стайна температура до 900°C в поток от въздух (20 cm^3/min). От получените експериментални данни (Фиг. 2) на термогравиметричния анализ на $Ce_2(SeO_3)_3{\cdot}3H_2O$ се вижда, че дехидратацията на селенита протича едностадийно при темпертура <150°C без образуване на междинни хидрати:

$$Ce_2(SeO_3)_3{\cdot}3H_2O \rightarrow Ce_2(SeO_3)_3 + 3H_2O$$

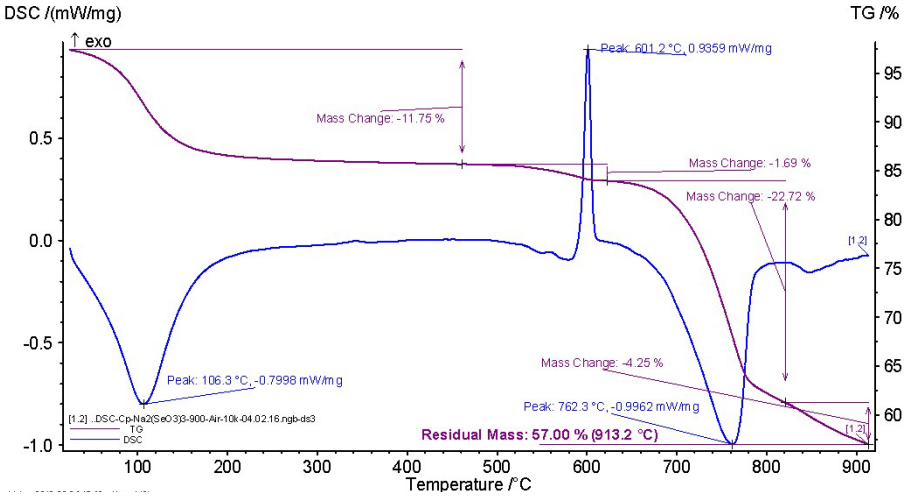
Безводният $Ce_2(SeO_3)_3$ остава стабилен до около 420°C, след което започва да се разлага с последователно отделяне на три молекули SeO_2 без да се образуват стабилни междинни фази: $Ce_2(SeO_3)_3 \rightarrow Ce_2O_3 + 3SeO_2$. Цялостното разлагане на селенита приключва при около 600°C с образуване на Ce_2O_3. Тъй като анализът се извършва във въздушна среда, при продължаване на нагряването до 1100°C, образувалият се Ce_2O_3 ще се окисли до CeO_2.



Фиг. 2. Експериментални данни за термичното разлагане на $Ce_2(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$

От проведения термогравиметричен анализ, в поведението на $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$ се забелязват съществени разлики спрямо това на $Ce_2(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (Фиг. 3). Виждат се два ясно изразени ендотермични ефекта, единият в интервала 80–120°C, а другия в интервала 640–800°C, дължащи се съответно на дехидратацията на $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и разлагането на безводния неодимов селенит. Дехидратацията протича в една стъпка без да се образуват междинни хидрати:

$$Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O \rightarrow Nd_2(SeO_3)_3 + 5H_2O.$$



Фиг. 3. Експериментални данни за термичното разлагане на $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$

Безводният $Nd_2(SeO_3)_3$ е стабилен до 500°C, след което от TG-кривата се регистрира слаба загуба на маса (1.67%), придружена със силно изразен екзотермичен ефект с максимум при 601°C. Авторите (Gospodinov, G., & Stancheva, M., 2003) изследват термичното разлагане на $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 4H_2O$ и наблюдават екзотермичен ефект при 690°C, който не е съпроводен с загуба на маса, а се държи на рекристализация и превръщане на $Nd_2(SeO_3)_3$ в друга полиморфна модификация, оставаща стабилна до 810°C. Според други автори (Bergmann, H., Hein, H., Kuhn, P., & Vetter, U., 1986) екзотермичния пик, регистриран при 600°C се дължи на реакция на диспропорциониране на $Nd_2(SeO_3)_3$:

$$4\ Nd_2(SeO_3)_3 \rightarrow 3\ Nd_2(SeO_4)_3 + M_2Se_3$$

Образуваният неодимов селенат веднага се редуцира с отделяне на кислород и образуване на неодимов селенит:

$$3\ Nd_2(SeO_4)_3 \rightarrow 3\ Nd_2(SeO_3)_3 + 4.5O_2$$

Експериментално намереното количество (1.67%) загуба на маса в интервала 520–640°C отговаря на стехиометрично изчисленото количество O_2 по реакцията. В интервала 640–800°C протича разлагане на безводния неодимов селенит с образуване на оксоселенита $Nd_2O_2SeO_3$ и отделяне на две молекули SeO_2. При продължаване на анализа до 1200°C, при 1100°C остатъчното количество SeO_2 се отделя и се образува Nd_2O_3.

Използвани приближени и полуемперични методи

Подходът за прилагане на различните изчислителни процедури подробно е описан в (Georgieva, V., Stancheva, M., & Genieva, S., 2014)

Метод на Krevelen–Heerden–Hutjens (K-H-H)

Авторите (Van Krevelen, D.W., Van Heerden, C., & Huntjens F.J., 1951) предлагат уравнение което се основава на асимптоматично представяне на функцията exp(–*E*/*RT*) в близост до температурата T_s, явяваща се инфлексна точка в хода на ТГ крива.

$$\ln g(\alpha) = \ln\left[\frac{A}{q}\left(\frac{0.368}{T_s}\right)^{\frac{E}{RT_s}}\left(\frac{E}{RT_s}+1\right)^{-1}\right] + \left(\frac{E}{RT_s}+1\right)\ln T \qquad (1)$$

Представено в координати ln g(α) – ln *T*, уравнението изразява права линия, чрез която могат да се изчислят стойностите на активиращата енергия и предекспоненциалния множител.

Метод на Horowitz–Metzger (H-M)

Друг алтернативен метод (Horowitz, H.H., & Metzger, G., 1963) за изчисляване на активиращата енергия се основава на линейната зависимост по уравнението:

$$\ln g(\alpha) = \frac{E}{RT_s^2}\theta\ , \qquad (2)$$

където θ е референтната температура и T_s – температурата, при която скоростта на процеса е максимална. Представено в координати ln g(α) – θ, уравнението изразява права лини, от наклона на която може да се изчисли стойността на активиращата енергия. Предекспоненциалният множител *A* от уравнението на Арениус се изчислява в съответствие с формулата:

$$A = \frac{qE}{RT_s^2 \exp\left(-E/RT_s\right)} \qquad (3)$$

Метод на Coats – Redfern (C-R)

Методът C-R (Coats A.W., Redfern J.P., 1964) е интегрален метод, при който се използват данните от ТГ криви и се подбира подходящ израз на функцията g(α), променяйки стойността на порядъка на реакцията *n*. Този параметър е свързан с най-вероятния механизъм на протичане на реакцията и ако правилно е подбрана стойността му, уравнението изразява линейната зависимост:

$$\ln\frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln\frac{AR}{qE} - \frac{E}{RT} \qquad (4)$$

Зависимостта на $\ln[g(\alpha)/T^2]$ от $1/T$ е права линия, от наклона на която се изчислява стойността на активиращата енергия, а от отреза на ординатната ос – предекспоненциалния множител.

Метод на Blazejowski (B)

Авторът (Blazejowski, J., 1981) предлага подобно уравнение, което се прилага за кинетиката на твърдофазни реакции. Логаритмичната му форма има вида:

$$\ln\frac{g(\alpha)}{T} = \ln\frac{A}{q} - \frac{E}{RT} \tag{5}$$

Графичното представяне на зависимостта $\ln[g(\alpha)/T]$ от $1/T$ е права линия, от чийто наклон се изчислява стойността на E, а от отреза – стойността на A.

Метод на Criado–Dollimore (C-D)

Авторите в (Criado, J.M., Dollimore, D., & Heal, G.R., 1982) предлагат друго уравнение:

$$\ln g(\alpha) - 2\ln T = \ln\frac{AR}{qE} - \frac{E}{RT} \tag{6}$$

От наклона на правата на зависимостта $\ln g(\alpha) - 2\ln T$ от $1/T$ се изчисляма стойността на E, а от отреза – тази на A.

Метод на Madhusudanan–Krishnan–Ninan (M-K-N)

Авторите (Madhusudanan, P.M., Krishnan, K., & Ninan, K.N., 1986; 1993) създават друг интегрален метод за определяне на кинетичните параметри от ТГ криви. Активиращата енергия и предекспоненциалния фактор могат да се определят от линейно уравнение:

$$\ln\frac{g(\alpha)}{T^{1.9215}} = \ln\frac{AE}{qR} + 3.7721 - 1.9215\ln E - \frac{1.12039E}{T} \tag{7}$$

Метод на Tang

Танг и др. (Tang W., Liu Y., Zang H., Wang C., 2003) предлагат нова нова форма на температурния интеграл, изразяваща се с линейното уравление:

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^{1.894661}}\right] = \left[\ln\frac{AE}{qR} + 3.63504095 - 1.894661\ln E\right] - 1.00145033\frac{E}{RT} \tag{8}$$

Метод на Wanjun

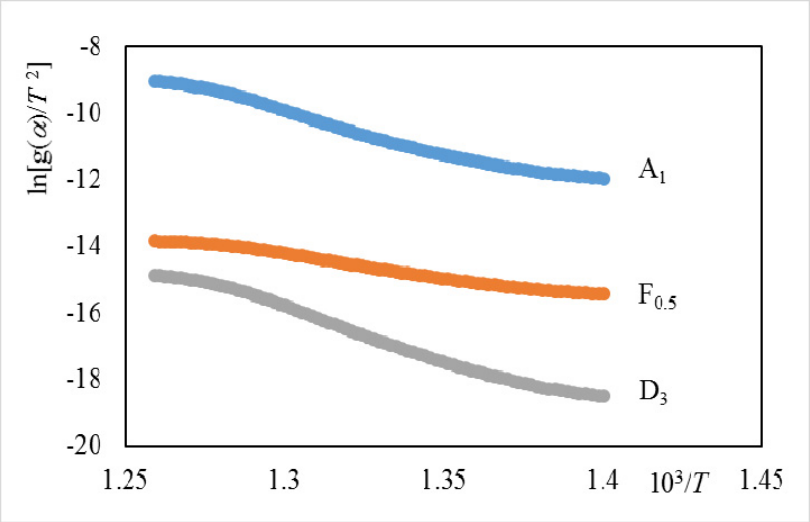
Този метод (Wanjun T., Yuwen L., Hen Z., Zhiyong W., Cunxin W., 2003) предлага друго решение на температурния интеграл, съгласно уравнението:

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{q\left(1.00198882E + 1.87391198RT_s\right)}\right] - \frac{E}{RT} \tag{9}$$

Въз основа на TG кривата и експерименталните данни за загубата на маса са изчислени стойностите за степента на превръщане α. Получените данни са обработени с описаните в експерименталната част осем интегрални метода, прилагайки уравненията за $f(\alpha)$ и $g(\alpha)$ съгласно (Vlaev, L.J., Georgieva, V.G., & Genieva, S.D., 2007).

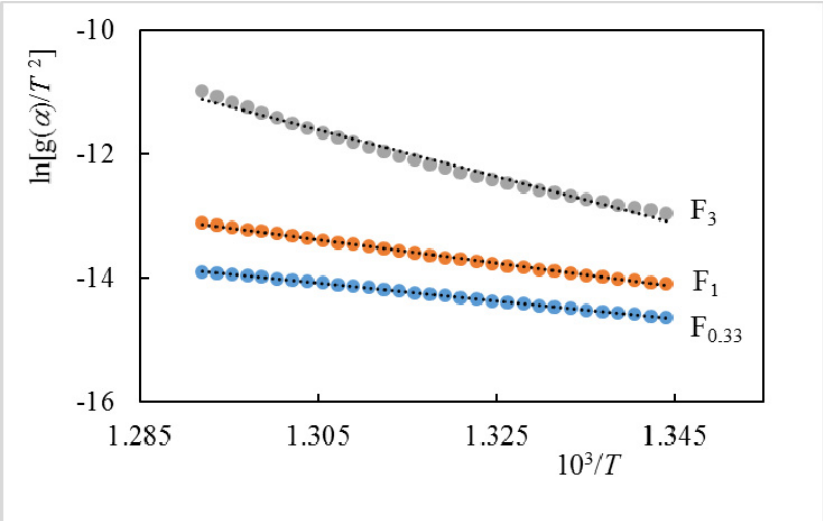
Фиг. 4 представя графичната зависимост на $\ln[g(\alpha)/T^2]$ от $1/T$ съгласно метода на Coats-Redfern за тези функции на $g(\alpha)$, при които са получени максимални стойности на

коефициента на корелация R^2, използвайки кинетичните модели, обозначени със символите F, A и D.



Фиг. 4. Линейна зависимост по метода на Coats-Redfern (Уравнение 4) за различни кинетични модели на термично разлагане на $Ce_2(SeO_3)_3$

Най-добра линейна зависимост се получава при прилагането на „*неизискващ конкретен механизъм*“ уравнения (F). Откриването на най-подходящата функция е важно, тъй като от нейния вид силно зависи стойността на кинетичните параметри, изчислени от уравнението на Арениус (Фиг. 5).



Фиг. 5. Зависимост на $\ln[g(\alpha)/T^2]$ от $1/T$ за термичното разлагане на $Ce_2(SeO_3)_3$ по метода на Wanjun при различни стойности на n за F_n моделни кинетични уравнения

Най-добра линейна зависимост се получава при n = 0.33. При стойности на n > 0.33 правата линия се изкривява към по-високите стойности на $\ln[g(\alpha)/T^2]$. За определяне точната стойност на порядъка на реакцията n, графично се построява зависимост на коефициента на корелация R^2 от n. Аналогични пресмятания са проведени и при прилагане на останалите седем метода. Резултатите показват, че във всички случаи най-добра линейна корелация се получава при „*неизискващите механизъм*“ кинетични уравнения.

В Таблица 1 са представени кинетичните параметри на дехидратация и разлагане на $Ce_2(SeO_3)_3{\cdot}3H_2O$, изчислени в съответствие с всички приложени методи.

Таблица 1. Кинетични параметри на дехидратация и разлагане на $Ce_2(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$, изчислени в съответствие с осем изчислителни процедури

Метод	R^2	F_n	E, kJ mol^{-1}	A, min^{-1}	$-\Delta S^{\neq}$, J mol^{-1} K^{-1}	$\Delta H^{\neq}$, kJ mol^{-1}	$\Delta G^{\neq}$, kJ mol^{-1}
			Дехидратация				
C-R	0.9928	0.75	17.35	1.21×10^{1}	268.78	14.10	119.19
K-H-H	0.9999	3	13.94	1.21×10^{3}	230.50	10.69	100.81
H–M	0.9997	3	20.97	2.75×10^{1}	261.96	17.72	120.15
Blazejowski	0.9999	3	17.62	1.33×10^{2}	248.86	14.37	111.67
C-D	0.9999	3	14.38	2.18×10^{1}	263.89	11.13	114.31
M-K-N	0.9999	3	14.62	1.02×10^{2}	251.06	11.37	109.53
Tang	0.9999	3	14.70	9.25×10^{1}	251.87	11.45	109.93
Wanjun	0.9999	3	14.38	3.13×10^{1}	260.88	11.13	113.13
			Разлагане				
C-R	0.9910	0.5	107.87	1.75×10^{6}	175.58	101.51	235.83
K-H-H	0.9998	0.5	142.24	1.48×10^{7}	157.83	135.88	256.62
H–M	0.9996	0.5	144.99	2.37×10^{9}	115.63	138.63	227.08
Blazejowski	0.9997	0.5	126.92	2.66×10^{4}	210.39	120.56	281.50
C-D	0.9997	0.33	120.61	1.87×10^{7}	155.88	114.25	233.50
M-K-N	0.9997	0.33	120.99	7.89×10^{7}	143.92	114.63	224.72
Tang	0.9997	0.33	121.10	9.79×10^{7}	142.12	114.74	223.46
Wanjun	0.9997	0.33	120.61	1.87×10^{7}	155.88	114.25	233.50

С изключение на метода на Coats-Redfern, останалите методи дават почти еднаква стойност на R^2 за процесите на дехидратация и разлагане на $Ce_2(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$. За процеса на дехидратация, най-голяма стойност на R^2 е получена по метода на Krevelen-Heerden-Hutjens, Blazejowski, Criado-Dollimore, Madhusudanan-Krishnan-Ninan, Tang и Wanjun, а най-ниска – по метода на Coats-Redfern. Изчислената стойност на активиращата енергия е около 14 kJ mol^{-1} и дехидратацията протича като реакция с химичен контрол при формален порядък n = 3. Разлагането на безводния $Ce_2(SeO_3)_3$ най-добре се описва при n = 0.5 по метода на Krevelen-Heerden-Hutjens въпреки, че стойности на R^2 за другите методи са много близки до него. Представени са стойностите на изменението на ентропията $\Delta S^{\neq}$, енталпията $\Delta H^{\neq}$ и свободната енергия на Gibbs $\Delta G^{\neq}$ при образуването на активирания комплекс от реагента. Отрицателните стойности на $\Delta S^{\neq}$ означават, че образуването на активирания комплекс от реагента е свързано с намаляване на ентропията, т.е. активирания комплекс е по-подредена структура в сравнение с изходния реагент.

При кинетичното охарактеризиране на процеса на дехидратация и разлагане на $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$ е използван същия подход, описан за цериевия селенит. Получените кинетични параметри са представени в Таблица 2.

За дехидратацията на $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$ максимална стойност на R^2 е получена по метода на Coats-Redfern, но тя е много близка до тези получени по методите на Krevelen-Heerden-Hutjens и Blazejowski. Най-висока стойност на активиращата енергия за дехидратацията на селенита е намерена по метода на Horowits-Metzger, но коефициента на корелация е най-нисък. Причината за това е, че в съответното уравнение фигурират две експериментално определяеми температури (θ и T_s), с които се внася допълнително грешка.

Таблица 2. Кинетични параметри на дехидратация и разлагане на $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$, изчислени в съответствие с осем изчислителни процедури

Метод	R^2	F_n	E, kJ mol^{-1}	A, min^{-1}	$-\Delta S^{\neq}$, J mol^{-1} K^{-1}	$\Delta H^{\neq}$, kJ mol^{-1}	$\Delta G^{\neq}$, kJ mol^{-1}
				Дехидратация			
C-R	0.9992	0.75	25.86	6.8×10^{2}	235.04	22.70	111.86
K-H-H	0.9990	3	27.12	4.08×10^{4}	201.00	23.97	100.20
H–M	0.9984	3	28.59	2.07×10^{3}	225.78	25.44	111.08
Blazejowski	0.9990	3	24.55	1.54×10^{1}	266.53	21.40	122.49
C-D	0.9987	3	21.45	8.34×10^{1}	252.48	18.30	114.06
M-K-N	0.9988	3	21.67	0.59×10^{1}	274.58	18.52	122.66
Tang	0.9988	3	21.75	0.52×10^{1}	275.63	18.60	123.14
Wanjun	0.9987	3	21.45	1.07×10^{2}	250.41	18.30	113.28
				Разлагане			
C-R	0.9831	0.33	74.32	2.68×10^{2}	251.13	65.71	325.70
K-H-H	0.9933	0.33	92.51	1.44×10^{6}	179.72	83.90	269.96
H–M	0.9921	0.33	96.24	7.75×10^{3}	223.15	87.63	318.66
Blazejowski	0.9864	0.33	81.88	1.38×10^{2}	256.65	73.27	338.98
C-D	0.9831	0.33	74.32	2.76×10^{2}	250.88	65.71	325.45
M-K-N	0.9834	0.33	74.91	1.77×10^{1}	273.72	66.30	349.68
Tang	0.9835	0.33	75.09	3.07×10^{2}	244.33	66.48	319.44
Wanjun	0.9831	0.33	74.32	3.37×10^{2}	249.22	65.71	323.73

За разлагането на безводният $Nd_2(SeO_3)_3$ най-висока стойност на R^2 се наблюдава при метода на Krevelen-Heerden-Hutjens, където изчислената стойност на активиращата енергия е 92.5 kJ mol^{-1}. При методите на Coats-Redfern, Blazejowski, Criado-Dollimore, Madhusudanan-Krishnan-Ninan, Tang и Wanjun намерените стойности за активиращата енергия са доста по-ниски от тази стойност. При дехидратацията и разлагането на неодимовия селенит са намерени отрицателни стойности на изменението на ентропията при формиране на активирания комплекс от реагента, което означава че активирания комплекс е по-организирана структура от изходния реагент.

При сравнение поведението при нагряване на $Ce_2(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$ и $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$ се открояват по-скоро разлики отколкото прилики. Единствената приликата се отнася до процеса на дехидратация, като при $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$ стойностите на активиращата енергия са по-високи поради по-голямото количество хидратна вода. И при двата селенита дехидратацията е едностадийна. Разлагането на $Ce_2(SeO_3)_3$ приключва с образуване на Ce_2O_3, докато това на $Nd_2(SeO_3)_3$ с формиране на оксоселенит $Nd_2O_2SeO_3$ до крайната температура на проведеното изследване.

ИЗВОДИ

Чрез утаяване във водни разтвори са получени цериев и неодимов селенит с химичен състав $Ce_2(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$ и $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$, които са охарактеризирани чрез термогравиметричен анализ. Дехидратацията на двата селенита протича едностадийнно без образуване на междинни хидрати. Разлагането на $Ce_2(SeO_3)_3$ завършва с образуване на Ce_2O_3, а това на $Nd_2(SeO_3)_3$ с формиране на оксоселенит $Nd_2O_2SeO_3$. В процеса на разлагане на

безводния $Nd_2(SeO_3)_3$ при 600°C се регистрира малка загуба на маса, съпроводена със силен екзотермичен ефект, който е свързан с едновременото диспропорциониране на селенита и превръщането му в селенат, и редукцията на образувалия се селенат с отделяне на кислород.

На база термогравиметричните криви от термичния анализ е направено кинетично охарактеризиране на дехидратацията и разлагането на $Ce_2(SeO_3)_3{\cdot}3H_2O$ и $Nd_2(SeO_3)_3{\cdot}5H_2O$ чрез осем изчислителни процедури. Механизмът на изследваната реакция зависи от вида на функцията g(α) и не се повлиява от прилагания метод.

REFERENCES

Yacenko, S.D., & Fedorova, E.G. (1990). *Redkozemel'nye elementy. Vzaimodeystvie s p-metallami*. Moskva: Nauka, 1990

Falconnet, P. (1985). The economics of rare earths. *Journal of the Less-Common Metals*, 111, 9-15.

Horrigan, R.V. (1981). Rare Earth Polishing Compounds. Ch. In Industrial Applications of rare earth elements. *American Chemical Society Symposium Series*, 164, 95-100.

Hedrick, J., & Sinha, Sh. (1994). Cerium-basedpolishing compounds: discovery to manufacture. *Journal of Alloys and Compounds*, 207, 377-382.

Jakupek, M.A., Unfried, P., & Keppler, B. (2005). Pharmacological properties of cerium compounds. *Reviews of Physiology, Biochemistry and Pharmacology*, 153, 101-111.

Kotarski, A. (1965). Methods of determination of selenium and its compounds. Iodometric method of determination of selenious acid. *Chemia Analyticzna*, 10, 161-163.

Chvarzenbach, G., & Fliachka, G. (1970). *Komplexonometritsceskoe titrovanie*. Moskwa: Chimia.

Feng, M.L., & Mao, J.G. (2005). Synthesis and crystal structure of a new neodymium(III) selenite-selenite: $Nd_2(SeO_4)(SeO_3)_2(H_2O)_2$. *Journal of Alloyd and Compounds*, 388, 23-27.

Gospodinov, G., & Stancheva, M. (2003). Thermal analysis of the selenites of the ternary system Nd_2O_3–SeO_2–H_2O at 100°C. *Journal of Thermal Anaysis and calorimetry*, 73, 835-841.

Bergmann, H., Hein, H., Kuhn, P., & Vetter, U. (1986). *Gmelin Handbook of lnorganic Chemistry: Sc, Y, La-Lu rare earth elements, C9 Compounds with Se*, Berlin: Springer-Verlag.

Georgieva, V., Stancheva, M., & Genieva, S. (2014). Thermal stability of cerium selenite and solubility of the system Ce_2O_3–SeO_2–H_2O at 100°C. *Synthesis and reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 44, 1073-1079.

Van Krevelen, D.W., Van Heerden, C., & Huntjens F.J. (1951). Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds. *Fuel*, 30, 230-253.

Horowitz, H.H., & Metzger, G. (1963). A new analysis of thermogravimetric traces. *Analytical Chemistry*, 35, 1464-1468.

Coats A.W., & Redfern J.P. (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201, 68-69.

Blazejowski, J. (1981). Evaluation of kinetic constants for the solid state reactions under linear temperature increase conditions. *Thermochimica acta*, 48, 109-124.

Criado, J.M., Dollimore, D., & Heal, G.R. (1982). A critical study of the suitability of the Freeman and Carroll method for the kinetic analysis of reactions of thermal decomposition of solids, *Thermochimica Acta*, 54, 159-163.

Madhusudanan, P.M., Krishnan K., & Ninan K.N. (1986). New approximation for the $p(x)$ function in the evaluation of non-isothermal kinetic data. *Thermochemica data*, 97, 189-201.

Madhusudanan, P.M., Krishnan, K., & Ninan, K.N. (1993). New equations for kinetic analysis of non-isothermal reactions. *Thermochimica Acta*, 221, 13-21.

Tang, W., Liu, Y., Zang, H., & Wang, C. (2003). New approximate formula for Arrhenius temperature integral, *Thermochimica Acta*, 408, 39-45.

Wanjun, T., Yuwen, L., Hen, Z., Zhiyong, W., & Cunxin, W. (2003). New temperature integral approximate formula for non-isothermal kinetic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 74, 309-315.

Vlaev, L.J., Georgieva, V.G., & Genieva, S.D. (2007). Products and kinetics of non-isothermal decomposition of Vanadium(IV) oxide compounds. *Journal of Thermal Analysis amd Calorimetry*, 88, 805-812.