

研究简报

三苯基氧化膦与氯金酸配合物的热分解反应动力学

杨永会* 孙国新** 赵玉亭 杨延钊 孙思修

(山东大学 化学学院, 济南 250100)

本文报道了三苯基氧化膦与氯金酸形成的配合物 $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ 的非等温热分解动力学, 采用微分与积分相结合的方法, 推断出了它的热分解反应机理, 其热分解动力学方程为:

$$d\alpha/dt = \frac{A}{\Phi} e^{-E/RT} \left(\frac{3}{2}\right) (1 + \alpha)^{(2/3)} [(1 + \alpha)^{(1/3)} - 1]^{-1}$$

关键词: 金 三苯基氧化膦 热分解反应动力学

前文^[1]的工作中报道了配合物 $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ 的合成及性质, 测定了配合物的结构及成键特征, 发现在该化合物中存在着分叉氢键。为了更进一步了解该配合物的性质, 本工作对该配合物进行了非等温热重分析, 研究了它的热分解反应机理。

实 验

仪器: Pekin-Elmer 公司的 TGS-2型热重分析仪。

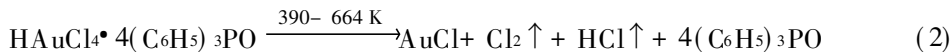
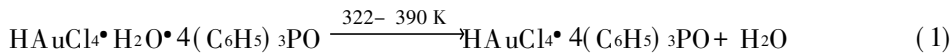
试剂: 配合物 $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ 的制备及组成分析见文献^[1]。

方法: 实验在氮气气氛($40 \text{ cm}^3/\text{min}$)中测定, 升温速率为 $10.00 \text{ deg}/\text{min}$ 。

结 果 与 讨 论

配合物的 TG、DTG 曲线如图1所示。

配合物的失重峰对应的分解温度及失重率(%) (括号内为计算值) 分别为: $322-390 \text{ K}$, $1.54(1.22)$; $390-664 \text{ K}$, $81.49(82.98)$; 残渣为 $16.93(15.80)$, 根据失重及文献^[1,2], 对残渣做 IR 分析, 发现在 325 cm^{-1} 处有 Au-Cl 键的特征峰^[3], 故配合物的热分解过程可推断为:



根据配合物的 TG、DTG 曲线, 对其第二步热分解反应进行非等温动力学处理, 求得基础数

* 收稿日期: 1995-07-17。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

** 现为中科院上海原子核研究所博士生。

第一作者: 杨永会, 男, 32岁, 中科院上海原子核研究所博士生。研究方向为溶剂萃取化学。

据 $T_i, \alpha_i, (d\alpha/dt)_i$ (见表1)。

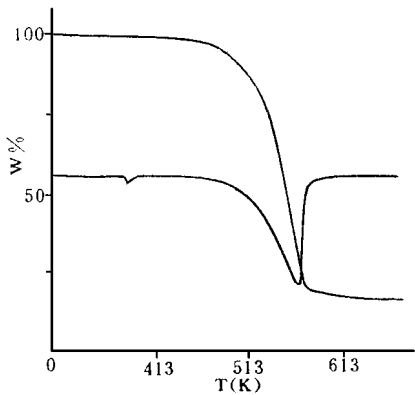


图1 $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ 的 TG、DTG 曲线
Fig. 1 TG and DTG curves of $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$

选择文献^[4]中的微分和积分形式的动力学函数和机理(No. 7除外), 利用 Criado 等^[5]提出的微分方程(3)和积分方程(4):

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{\Phi E} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

$$\ln\left[\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

对非等温动力学数据进行分析和拟合, 求得不同机理的动力学参数 $E, \lg A$ 的值及相关系数 R , 结果如表2。比较两种方法求得的 $E, \lg A$ 最为接近, 相关系数也较好, 这时所对应的机理即为配合物的热分解反应机理, 然后求出活化能 E 和补偿效应数学表达式。结果如表3。

表1 $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ 的第二步热分解动力学基础数据

Table 1 Kinetic Data of Second Step Thermal Decomposition of $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$											
$T_i(\text{K})$	497.08	511.96	520.89	526.84	538.77	541.72	550.65	553.62	556.60	562.55	565.53
α	0.0723	0.1266	0.1723	0.2128	0.2968	0.3567	0.4787	0.5426	0.6011	0.7394	0.8138
$(d\alpha/dt)_i \times 10$	0.0833	0.1047	0.1453	0.1985	0.2695	0.3210	0.4733	0.5088	0.5532	0.6773	0.6862

表2 $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ 的第二步热分解动力学参数

Table 2 Kinetic Parameter of Second Step Thermal Decomposition of $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$

No.	differential method			integral method		
	$E(\text{kJ/mol})$	$\ln A(\text{s}^{-1})$	r	$E(\text{kJ/mol})$	$\ln A(\text{s}^{-1})$	r
1	162.12	30.48	0.9967	156.56	28.19	0.9987
2	183.22	34.78	0.9930	168.89	30.50	0.9968
3	191.50	35.24	0.9908	173.71	30.17	0.9958
4	207.43	39.01	0.9861	183.44	32.53	0.9934
5	143.44	23.77	0.9977	143.54	22.77	0.9993
6	255.24	50.31	0.9712	215.31	40.23	0.9834
8	127.23	23.74	0.9666	94.95	15.34	0.9880
9	92.63	15.89	0.9544	60.36	7.44	0.9870
10	75.33	11.88	0.9429	43.06	3.38	0.9858
11	58.03	7.75	0.9226	25.76	-0.86	0.9827
12	49.38	5.60	0.9057	17.11	-3.13	0.9786
13	103.33	17.40	0.9808	83.71	11.86	0.9948
14	111.29	18.88	0.9760	87.30	12.35	0.9928
15	79.42	12.44	0.9913	73.86	10.09	0.9985
16	38.07	3.07	0.9693	32.51	0.60	0.9982
17	24.29	-0.23	0.9320	18.73	-2.84	0.9977
18	17.40	-1.96	0.8807	11.84	-4.75	0.9970
19	175.03	35.05	0.9433	121.66	21.90	0.9679
20	151.13	28.71	0.9539	15.06	-3.19	0.7298

表3 配合物的热分解反应机理、活化能和补偿效应表达式

Table 3 Mechanism, Functions, Activity Energies and Compensation
Effect of Thermal Decomposition of Complex

mechanism	anti-Jander function, three-dimensional spread, 3D	
functions	$f(\alpha) = (3/2)(1 + \alpha^{(2/3)}[(1 + \alpha^{(1/3)} - 1)]^{-1}$	$g(\alpha) = [(1 + \alpha^{(1/3)} - 1)]^2$
E (kJ/mol)	143.44	143.54
$\ln A$ (s ⁻¹)	23.77	22.77
compensation effect	$\ln A = 0.219E - 5.913$	$r = 0.9972$

固体化合物热分解反应的 E 值一般在80~250 kJ/mol, $\ln A$ 在16.91~69.01 s⁻¹范围内, 本文所求得的 E 、 $\ln A$ 值均完全符合这一范围。

参 考 文 献

[1] 蒋德华、杨永会、高自立、孙思修、沈静兰, 化学学报, **50**, 1091(1992) .
[2] 武汉大学、吉林大学等校编, 无机化学, 第二版, 下册, 高等教育出版社, 299(1983) .
[3] Drake S. Eggleston, James V. Mcardle and Gary E. Euber, *J. C.S. DALTON. TRANS.*, 677(1987).
[4] 李余增, 热分析, 清华大学出版社, 北京, 94(1987).
[5] Criado, J.M. et al, *Thermochimica Acta*, **46**, 201(1981) .

STUDIES ON KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF
COMPLEX-HAuCl₄•H₂O•4(C₆H₅)₃PO

Yang Yonghui Sun Guoxin Zhao Yuting Yang Yanzhao Sun Sixiu
(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

In this paper, the thermoanalysis of title complex was studied. Kinetic parameters were obtained from analysis of TG, DTG curves by integral and differential methods. The possible reaction mechanism was suggested by comparison of the kinetic parameters. The kinetic equation may be expressed as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\Phi} e^{-E/RT} (3/2)(1 + \alpha^{(2/3)})[(1 + \alpha^{(1/3)} - 1)]^{-1}$$

Keywords: gold triphenyl phosphinoxide kinetics of thermal decomposition