

На правах рукописи



Гостева Алевтина Николаевна

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Апатиты
2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

Научный руководитель: **Печенок София Ивановна**
доктор химических наук, главный научный сотрудник, профессор

Официальные оппоненты: **Кондратьев Юрий Васильевич**
доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Рюмин Михаил Александрович
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории термического анализа и калориметрии ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация ФГБУН Институт Неорганической Химии им. А.В. Николаева Сибирское отделение РАН

Защита состоится «09» марта 2017 г в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького СПбГУ по адресу: Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9.

Автореферат разослан « » января 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, доцент:



Шугуров С.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из перспективных направлений исследований, посвященных получению функциональных материалов (ФМ) из соединений-предшественников, является синтез биметаллических порошков путем термоллиза двойных комплексных соединений (ДКС). ДКС – это соединения, состоящие из комплексных катионов и комплексных анионов. Термическое разложение координационных соединений позволяет получить твердые фазы (твердые растворы, интерметаллиды или сложные оксиды), в том числе метастабильные, с заданными структурными и размерными характеристиками и физико-химическими свойствами. Основным преимуществом использования ДКС является стехиометрия, которая определяет стехиометрию конечного продукта и позволяет задавать его состав уже на стадии синтеза прекурсора. Известны многочисленные работы по термоллизу ДКС благородных металлов (БМ) и БМ в сочетании с некоторыми неблагородными металлами (Ni, Co, Fe, Cr, Zn, Cd, Re). Аналогичные работы для ДКС, содержащих только 3d-металлы, довольно малочисленны. Причиной этого является относительно низкая устойчивость некоторых исходных комплексных соединений 3d-металлов, что ограничивает возможности синтеза ДКС. Поэтому важен целенаправленный подбор лигандов, с которыми могут быть получены устойчивые ДКС. Это важно, так как 3d-металлы широко используются для получения катализаторов, керамики и других ФМ.

Для того чтобы получить биметаллические ФМ с заданными свойствами, необходима обширная фундаментальная информация о протекании процесса термоллиза, включающая сведения о роли структуры и состава ДКС, то есть природы центральных атомов и лигандов, газовой среды, в которой проводится термоллиз, и режима нагрева.

Сложность и трудоемкость синтеза ДКС, как прекурсоров биметаллических ФМ заставляют предусматривать использование этого метода только для получения ценных материалов, к числу которых принадлежат катализаторы. Поэтому в настоящей работе были исследованы каталитические свойства твердых продуктов термоллиза, которые оценивали с помощью одной из наиболее широко применяемых модельных каталитических реакций – разложения H_2O_2 в водном растворе.

Цель работы состояла в установлении закономерностей термического разложения двойных комплексных соединений металлов первого переходного ряда (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), образующих наиболее устойчивые комплексные соединения с азот- и углеродсодержащими лигандами (мочевина (ur), этилендиамин (en), 1,3-диаминопропан (tn), цианид-, нитрит- и оксалат-анионы).

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Синтез и характеристика ДКС 3d-металлов
- Детальное изучение термического разложения ДКС в окислительной (воздух), инертной (Ar, N_2) и восстановительной (H_2) атмосферах

- Характеризация физико-химическими методами продуктов термолита (твердых и газообразных (ГПТР))

- Испытание каталитических свойств твердых продуктов термолита в модельной реакции разложения H_2O_2 в водном растворе.

Научная новизна. Впервые охарактеризовано набором физико-химических методов 11 ранее известных, но мало описанных ДКС и синтезировано 5 новых соединений, содержащих сочетания Cr-Fe, Cr-Co, Cu-Fe, Ni-Fe. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определены структуры 4 соединений из их числа ($[Cr(ur)_6][Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$, $[Cr(ur)_6][Co(CN)_6] \cdot 4H_2O$, $[Cr(ur)_6][Co(C_2O_4)_3] \cdot 3.5H_2O$ и $[Cr(ur)_6][Fe(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$).

Изучен термолит 14 ДКС в окислительной и восстановительной средах и 16 ДКС в инертных средах. Установлена природа промежуточных и конечных твердых и газообразных продуктов термолита. Предложена схема процесса термического разложения ДКС.

Найдено, что металл-оксидные углеродсодержащие порошки Co-Fe и Co-Cr₂O₃ высоко активны в реакции разложения H_2O_2 .

Практическая значимость работы состоит в получении новых данных о поведении ДКС металлов первого переходного ряда с углерод- и азотсодержащими лигандами при термическом разложении, и каталитической активности твердых продуктов термолита ДКС в модельной реакции разложения пероксида водорода в растворе.

Данные по кристаллическим структурам, полученные в рамках данного исследования, депонированы в банке структурных данных и являются общедоступными.

На защиту выносятся:

- экспериментальные данные по синтезу, физико-химическому изучению состава, строения и свойств синтезированных двойных комплексов;
- результаты изучения промежуточных и конечных твердых продуктах термического разложения ДКС;
- результаты физико-химического анализа газообразных продуктов термолита;
- испытания продуктов термолита в модельной каталитической реакции разложения пероксида водорода в растворе.

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены автором или при его непосредственном участии. Все комплексные соли и ДКС были синтезированы соискателем, он принимал участие в постановке цели и задач работы, проводил критический анализ литературных данных. Автор участвовал в проведении термического и газового анализов, анализа на содержание металлов и CO_2 ; участвовал в обсуждении рентгенофазового, термического, химического и кристаллооптического анализа. Написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 - Неорганическая химия в пунктах: 3. Химическая связь и строение неорганических соединений; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

Степень достоверности результатов подтверждается использованием высококлассного аналитического оборудования, широкого спектра современных и надежных методов исследования физико-химических свойств веществ и материалов, методиками сбора и обработки исходных данных.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на VII, X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» (Москва, 2010, 2013), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии и II-ой молодежной конференции-школе «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Суздаль, 2011), XIV, XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013, 2016) (Санкт-Петербург, 2013, 2016), I и II Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2010, 2015), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016) и IV, VI, X научно-технических конференциях молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2010, 2013, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 статей, из них 8 в рецензируемых журналах (список ВАК), и тезисы 12 докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 167 страницах, содержит 57 рисунков и 50 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания синтеза и экспериментальных методов исследования ДКС (гл. 2), третья глава разбита на 3 части: описания термолиза ДКС в окислительной атмосфере (гл. 3.1), в инертной атмосфере (гл. 3.2), в восстановительной атмосфере (гл. 3.3), описания каталитических испытаний (гл. 4), обсуждения результатов (гл. 5), выводов, списка цитируемой литературы (236 наименований) и 2 приложений. Диссертационная работа выполнена в ФГБУН Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН в период 2010-2016гг. в соответствии с плановой тематикой ИХТРЭМС КНЦ РАН, темы №6-2010-2722, 6-2013-2724, 44.1 и при финансовой поддержке грантов № 12-03-16071-моб_з_рос (2012-2014 гг.); ОХНМ №2 Проект 3, а также при финансовой поддержке НШ № 6722.2010.3, 1937.2012.3, 487.2014.3.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность выполненной работы, представляется научная новизна и практическая значимость.

Глава 1. Литературный обзор

Литературный обзор посвящен преимущественно термолизу, во-первых, исходных для получения ДКС комплексов (КС), катионного и анионного типа, и, во-вторых, термолизу ДКС. Из литературного обзора следует, что термолиз катионных КС протекает довольно просто: имеет место ступенчатое отщепление координированных лигандов при относительно низких температурах с образованием простых солей, которые при дальнейшем нагревании разлагаются как обычно (как характерно для простых солей). Природа газовой среды не оказывает существенного влияния на протекание процесса термолиза катионных КС при нагревании до 900-1000°C.

Напротив, для термолиза анионных КС природа газовой среды имеет тем большее значение, чем сложнее координированные лиганды. В атмосфере воздуха лиганды главным образом окисляются, а металл центрального атома (ц.а.) образует оксиды. В инертной среде процесс разложения усложняется образованием карбидов и нитридов ц.а., карбонатов из оксалатов и значительных количеств свободного углерода. В литературе отсутствуют достаточно обширные сведения о поведении КС в восстановительной среде (H₂).

Процесс термической деструкции ДКС должен сочетать в себе особенности термического разложения составляющих его катионов и анионов, за исключением некоторых стадий. В результате анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Глава 2. Синтез и исследование физико-химических свойств двойных комплексных соединений хрома, кобальта, железа, никеля, меди, марганца

Приведены сведения об применяемых и разработанных методиках синтеза исходных соединений и ДКС, использованном оборудовании и методах анализа.

Термический анализ полученных соединений выполняли на Netzsch STA 449C в атмосфере воздуха и Ar. Термический анализ в атмосфере H₂ (смесь He и H₂ 5,8-7,2 % об.) проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® Netzsch¹. Статические опыты по термолизу проводили на установке с проточным реактором (рис. 1). Все эксперименты по термолизу проводили при скорости нагрева 10⁰/мин. Рентгеноструктурный анализ проводили на монокристалльном дифрактометре Agilent Technologies Excalibur Eos². ИК-спектроскопическое исследование газообразных

¹ Исследования проведены в ИНХ СО РАН

² Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

продуктов термического разложения (ГТПР) в атмосфере N_2 (Ar) или синтетического воздуха проводили на Netzsch STA 449 F3 Jupiter, совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Bruker Tensor 27³; масс-спектрометрические (МС)-исследования ГТПР с использованием Netzsch STA 449C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром Aeolos QMS 403, в атмосферах воздуха, Ar и смеси H_2+He ⁴. Количественное определение в ГТПР CO , CO_2 и органического вещества в пересчете на CH_4 проводили в среде воздуха и Ar с помощью проточного газоанализатора «МАГ». ИК-спектры исходных соединений и твердых продуктов термолитиза снимали на спектрофотометре Nicolet 6700 FT-IR (таблетки с KBr). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах ДРОН-2 и Shimadzu XRD 6000. Удельные поверхности измеряли методом БЭТ на установке FLOW-Sorb-II-2300 и Tristar 3020. Кристаллооптический анализ выполняли с помощью микроскопа Leica MC 2500. Качественный анализ органических соединений проводили на хромато-масс-спектрометре (ХМС) GCMS-QP2010 фирмы SHIMADZU.

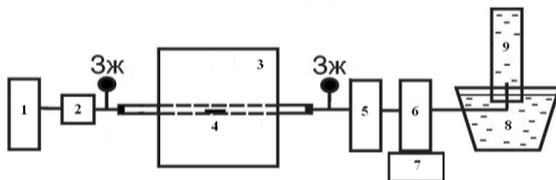
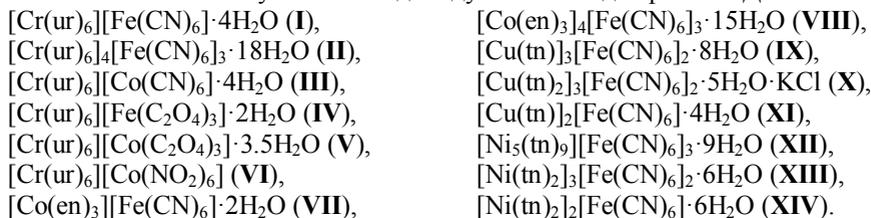


Рис. 1. Схема установки для изучения термолитиза:

1 – источник газа: баллон с Ar или генератор H_2 ; 2 – система очистки газа: $Mn(OH)_2$ и H_2SO_4 для Ar или силикагель для H_2 ; 3 – трубочатая электротепь SNOL 0,2/1250; 4 – кварцевая трубка на шпифах и кварцевая лодочка с навеской; 5 – склянка Дрекселя с HCl ; 6 – склянка Дрекселя со щелочными растворами; 7 – магнитная мешалка с подогревом; 8 – ёмкость, заполненная насыщенным раствором $NaCl$; 9 – ёмкость для отбора газовой смеси; Зж – металлические зажимы

ДКС металлов получали путем смешивания растворов, содержащих стехиометрические количества исходных комплексов. Выход соединений составил 63-99 мас.%. Получены 14 индивидуальных и однофазных ДКС:



Кристаллические структуры ДКС $[Cr(ur)_6][Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$, $[Cr(ur)_6][Co(CN)_6] \cdot 4H_2O$ и $[Cr(ur)_6][Co(C_2O_4)_3] \cdot 3.5H_2O$ описываются в рамках триклинной, а $[Cr(ur)_6][Fe(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ – ромбической сингонии. Все структуры остров-

³ Исследования проведены в ВИАМ

⁴ Исследования для атмосфер воздуха и Ar проведены в ЮУрГУ, для смеси H_2+He в ИНХ СО РАН

ные, состоящие из независимых катионов и анионов. Примеры формульных единиц структуры приведены на рис. 2. Все входящие в ДКС металлы имеют координационное число (**КЧ**) = 6, и координационные окружения атомов Cr, Fe и Co представляют собой практически правильные октаэдры. Октаэдр катиона состоит из шести атомов кислорода, принадлежащих 6 молекулам ur, а координационные октаэдры анионов – из 6 атомов углерода шести CN⁻ для [Cr(ur)₆][Fe(CN)₆]·4H₂O и [Cr(ur)₆][Co(CN)₆]·4H₂O и 6 атомов кислорода от трех оксалат-ионов для [Cr(ur)₆][Fe(C₂O₄)₃]·2H₂O и [Cr(ur)₆][Co(C₂O₄)₃]·3.5H₂O. ДКС [Cr(ur)₆][Fe(CN)₆]·4H₂O и [Cr(ur)₆][Co(CN)₆]·4H₂O изоструктурны, на одну элементарную ячейку приходится по одному аниону и катиону, между которыми располагаются 4 молекулы H₂O (2 кристаллографически независимые молекулы (**КНМ**) H₂O). Одна элементарная ячейка ДКС [Cr(ur)₆][Fe(C₂O₄)₃]·2H₂O содержит по 4 кристаллографически эквивалентных аниона и катиона и 8 молекул H₂O (1 КНМ H₂O). На одну элементарную ячейку ДКС [Cr(ur)₆][Co(C₂O₄)₃]·3.5H₂O приходится два кристаллографически эквивалентных аниона, два кристаллографически независимых катиона и 7 молекул H₂O (3.5 КНМ H₂O). Структурные единицы соединений (анионы, катионы и молекулы H₂O) связаны между собой посредством водородных и межмолекулярных связей.

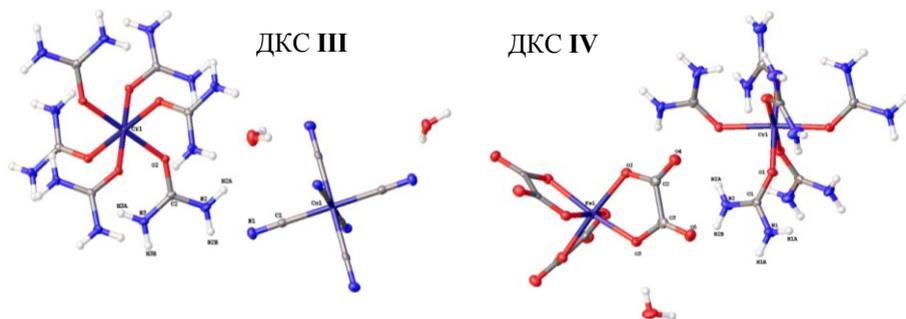


Рис. 2. Элементы структур ДКС [Cr(ur)₆][Co(CN)₆]·4H₂O (III) и [Cr(ur)₆][Fe(C₂O₄)₃]·2H₂O (IV)

Глава 3. Термическое разложение ДКС

3.1. Термическое разложение ДКС в атмосфере воздуха

Представлены сведения о поведении ДКС при термоллизе в окислительной атмосфере и о составе продуктов окисления. Первоначально для каждого соединения проводили термический анализ в атмосферах воздуха и аргона (снимали кривые ТГ, ДСК, ДТГ), с помощью которого определяли области температур, соответствующие основным этапам разложения ДКС. Заканчивая нагрев при температурах, соответствующих окончанию той или иной стадии процесса, мы определяли природу соответствующих промежуточных продуктов (для краткости такие эксперименты мы называли точечными). Время выдержки при ≤240°C - 2 часа, при >240°C - 1 час.

Твердые продукты термического разложения ДКС исследовали с помощью элементного, ИКС- и РФА-анализа.

При нагревании ДКС на воздухе до ~150-190°C наблюдается потеря массы, соответствующая отщеплению внешнесферной воды и сопровождаемая эндотермическим эффектом. От 160°C (для ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или от ~250°C (ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{ur})_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) начинается выделение CO_2 как продукта окисления лигандов, что сопровождается сильным экзотермическим эффектом в области от ~250 до ~550°C. При нагревании до 400-600°C, в зависимости от природы комплекса, потеря массы обычно прекращается. Промежуточными продуктами термолита ДКС с катионом $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$ при температурах 200-300°C являются рентгеноаморфные (РА) вещества, содержащие часть исходного количества углерода, азота, кислорода и водорода. Конечными продуктами являются смешанные оксиды состава CoCr_2O_4 , Co_2CrO_4 , Fe_2CrO_4 и/или оксиды Co_3O_4 , Fe_3O_4 . Для ДКС с диаминсодержащими катионами при образовании кристаллических остатков в промежуточных продуктах термолита появляются CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , которые наблюдаются и в конечных продуктах. В состав продуктов также входит Fe_3O_4 . Кроме того, в остатках от прокаливания Cu-содержащих ДКС присутствует CuO , а Ni-содержащих – NiO , Ni^0 и Ni_3Fe .

Для понимания термического поведения ДКС важно знать природу не только твердых, но и газообразных продуктов. ГПТР были изучены с помощью ИК- и МС-спектрометрических методов анализа для атмосфер воздуха, Ar и N_2 . На рис. 3 приведены результаты ИКС-анализа ГПТР ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

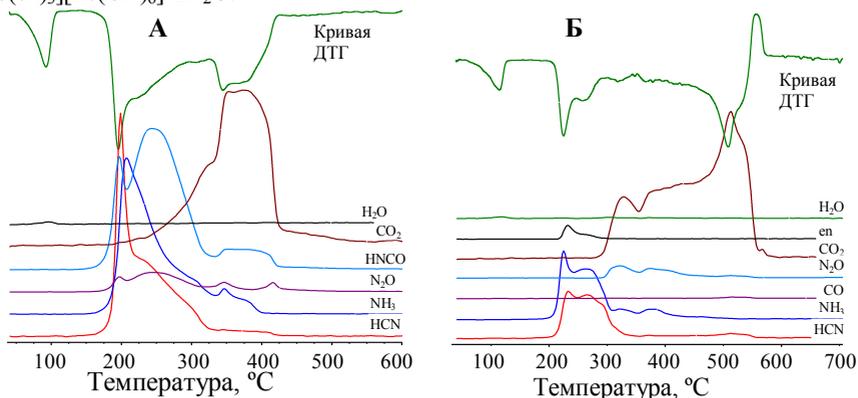


Рис. 3. Кривые ДТГ и интенсивностей сигналов ИКС при соответствующих длинах волн для ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (А) и ДКС $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Б) в атмосфере воздуха.

В число ГПТР в атмосфере воздуха для всех ДКС входят H_2O , CO_2 , NH_3 , N_2O , CO . Для ДКС, в состав которых входят циано-группы, в число ГПТР входит HCN . При термоллизе всех ДКС, содержащих ur , кроме $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, в число ГПТР входят HNCO и сама ur . Для ДКС, в состав которых входят аминокатионы, наблюдается выделение аминов. Для всех ДКС CO_2 является продуктом сгорания (окисления) лигандов, для ДКС с катионом $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$ углекислый газ также является продуктом разложения ur , а для $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ - продуктом деструкции оксалат-ионов. HNCO является одним из продуктов разложения ur , и NH_3 - ur и диаминов, в случае tn -содержащих ДКС зарегистрировано производное состава $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$, предположительно - амилопропен.

Выделение HCN происходит от $\sim 180^\circ\text{C}$ до $\sim 350^\circ\text{C}$ (1,2-2 моль $\text{HCN}/$ ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). Поскольку выделение HNCO и/или NH_3 и HCN начинается одновременно, отсюда следует, что разрушение комплексного катиона и аниона также начинается одновременно. Согласно материальному балансу, в число ГПТР входит N_2 .

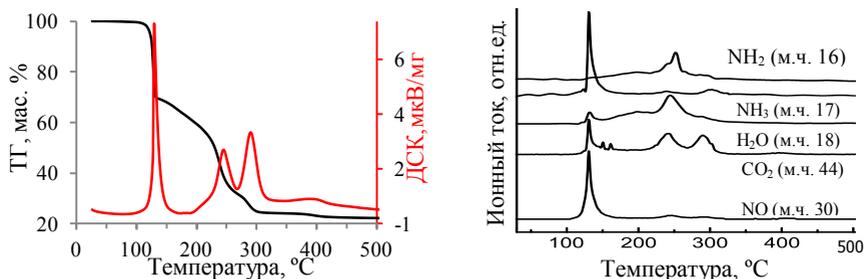


Рис. 4. Кривые ТГ и ДСК (А) и результаты МС-анализа ГПТР (Б) ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в атмосфере воздуха.

Термическое поведение ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ отличается от поведения остальных ДКС. Его термоллиз практически не зависит от природы атмосферы термолиза из-за происходящей при нагревании бурной внутрисферной окислительно-восстановительной реакции между лигандами: ur (восстановитель) и NO_2^- (окислитель). Это соединение обладает наименьшей термической устойчивостью и ведет себя практически одинаково во всех трех атмосферах и заканчивает разлагаться уже при 300°C . ГПТР представлены на рис. 4, видно, что во всех атмосферах они одинаковы: CO_2 , CO , NH_3 , небольшое количество оксидов азота и вода, соотношение которых почти постоянно: $\text{CO}_2:\text{CO}:\text{NH}_3 \approx 3:1:1$.

3.2. Термическое разложение ДКС в инертной атмосфере

Процесс термолиты в инертных атмосферах (Ar и N₂) происходит в более широком интервале температур, и кривые ТГ имеют более плавную форму, чем в атмосфере воздуха, причем даже при 1000°C потеря массы не всегда заканчивается (рис. 5). При нагревании ДКС в атмосферах Ar и N₂ до ~150°C, как и в атмосфере воздуха, происходит потеря кристаллизационной воды, сопровождаемая эндотермическим эффектом. В области ~190-300°C наблюдается потеря массы около 20-30%, происходит разрушение структуры ДКС. При повышении температуры от ~300 до 600°C наблюдается потеря массы, равная ~25-30%. Конечными твердыми продуктами термолиты являются гетерогенные смеси металлов ц.а., оксидов, тех же, что и в атмосфере воздуха, с углеродом. Остатки от прокаливания всех ДКС в инертной среде при >500°C показывают содержание свободного РА углерода, значительно превышающее таковое при соответствующих температурах в атмосферах воздуха и N₂. Так, минимальное остаточное содержание углерода среди соединений с цианогруппами при наличии выдержки равно 7,1% - при термолиты ДКС [Cu(tn)₃][Fe(CN)₆]₂·8H₂O при 800°C, а максимальное – 45,5% для ДКС [Co(en)₃][Fe(CN)₆]₂·2H₂O при 900°C.

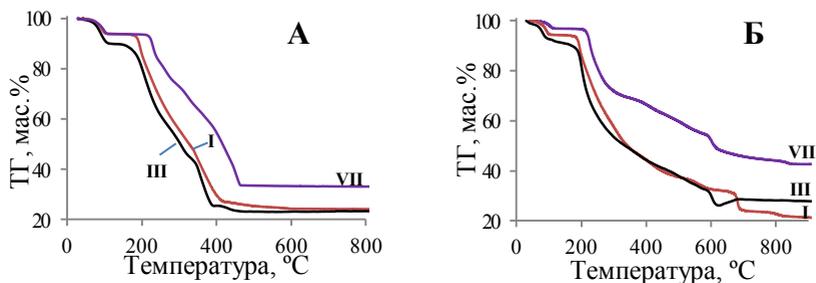


Рис. 5. Кривые ТГ ДКС [Cr(ur)₆][Fe(CN)₆]₂·4H₂O (I), [Cr(ur)₆][Co(CN)₆]₂·4H₂O (III) и [Co(en)₃][Fe(CN)₆]₂·2H₂O (VII) на воздухе (А) и в аргоне (Б)

При рассмотрении кривых термического анализа ДКС [Cr(ur)₆][Fe(CN)₆]₂·4H₂O, [Cr(ur)₆]₄[Fe(CN)₆]₃·18H₂O, [Cr(ur)₆][Co(CN)₆]₂·4H₂O, [Co(en)₃][Fe(CN)₆]₂·2H₂O, [Co(en)₃]₄[Fe(CN)₆]₃·15H₂O, [Cu(tn)₃][Fe(CN)₆]₂·8H₂O, [Ni₅(tn)₉][Fe(CN)₆]₃·9H₂O, [Ni(tn)₂]₃[Fe(CN)₆]₂·6H₂O, [Ni(tn)₂]₂[Fe(CN)₆]₂·6H₂O и [Ni₂(en)₃(H₂O)₆][FeMn(CN)₆]₂·3H₂O видно, что около 600-750°C наблюдается потеря 6-10% массы, причем газообразный продукт не был идентифицирован ни ИК-, ни МС-методами. Исходя из данных балансовых экспериментов и анализа твердых продуктов, этим продуктом должен быть N₂.

В интервале ~190-300°C, как и для атмосферы воздуха, при помощи ИК-метода обнаружено выделение следующих ГПТР: для ДКС [Cr(ur)₆][Fe(CN)₆]₂·4H₂O,

$[\text{Cr}(\text{ur})_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ это ur, CO_2 , HNCO , NH_3 и HCN ; для $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}_5(\text{tn})_9][\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ это tn или en, NH_3 и HCN (рис. 6). При повышении температуры от 300 до 600°C наблюдаются сильные одновременные максимумы выделения NH_3 и HCN . Выделение HCN достигает 2,2-3 моль $\text{HCN}/\text{ион} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Выделение каждого газообразного продукта в инертной атмосфере происходит в несколько четко выраженных стадий, чего не наблюдалось в атмосфере воздуха. Так, в атмосфере воздуха газообразные продукты выделяются в 1-2 стадии, а в N_2 наблюдается 3 или больше стадий для всех ДКС. По-видимому, в отсутствии окислительного воздействия кислорода воздуха деструкция координированных лигандов происходит более сложным образом, чем на воздухе.

Сравнение интенсивностей сигналов ИК на рис. 3 и 6 служат качественным указанием на то, что выделение ur и диаминов в неизменном виде и в виде продуктов их деструкции (например, в числе ГПТР $[\text{Cu}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KCl}$, $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ зарегистрировано производное tn состава $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$) происходит в инертной атмосфере в большей степени, чем на воздухе.

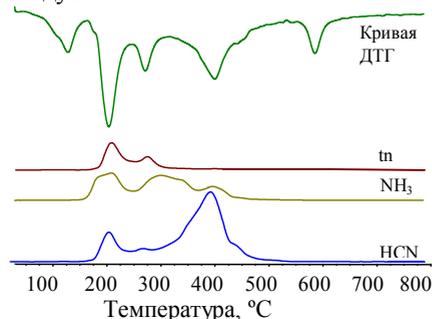


Рис. 6. Кривые ДТГ и интенсивностей сигналов ИК при соответствующих длинах волн в атмосфере азота для ДКС $[\text{Ni}_5(\text{tn})_9][\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Суммарная реакция разложения в Ag ДКС на примере $[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{N}_{18}\text{O}_8\text{Cu}_3\text{Fe}_2 \xrightarrow{t^0} \{3\text{Cu}^0, 0.13\text{Fe}_{15}\text{C}, \text{следы } \text{Fe}_3\text{O}_4\}_{\text{тв}} + 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + 7\text{HCN} + \sim 2\text{tn} + \sim 1.5\text{N}_2$

Глава 3.3. Термическое разложение ДКС в атмосфере водорода

В атмосфере H_2 кривые ТГ удалось получить только для ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7). Видно, что кривые ТГ каждого из ДКС

Газовый анализ показал, что в Ag при разложении ДКС, содержащих цианогруппы, удаление углерода в виде CO и CO_2 не происходит. Выделение CO наблюдается в инертной атмосфере для всех ДКС, содержащих ur; CO_2 выделяется в случае ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, в состав которых входят оксалат- и нитрит-ионы.

[Cr(ur)₆][Co(CN)₆]₂·4H₂O, [Cu(tn)₃][Fe(CN)₆]₂·8H₂O и [Ni(tn)₂]₃[Fe(CN)₆]₂·6H₂O во всех атмосферах почти совпадают до ~230°C, а для ДКС [Cr(ur)₆][Co(C₂O₄)₃]₂·3.5H₂O – до ~390°C. При повышении температуры происходит ступенчатая потеря массы. Конечными твердыми продуктами является смесь Co⁰ и 1/2Cr₂O₃ (ДКС [Cr(ur)₆][Co(CN)₆]₂·4H₂O, [Cr(ur)₆][Co(C₂O₄)₃]₂·3.5H₂O), Cu⁰ и Fe⁰ (ДКС [Cu(tn)₃][Fe(CN)₆]₂·8H₂O) и смесь интерметаллида Ni₃Fe и Fe⁰ (ДКС [Ni(tn)₂]₃[Fe(CN)₆]₂·6H₂O).

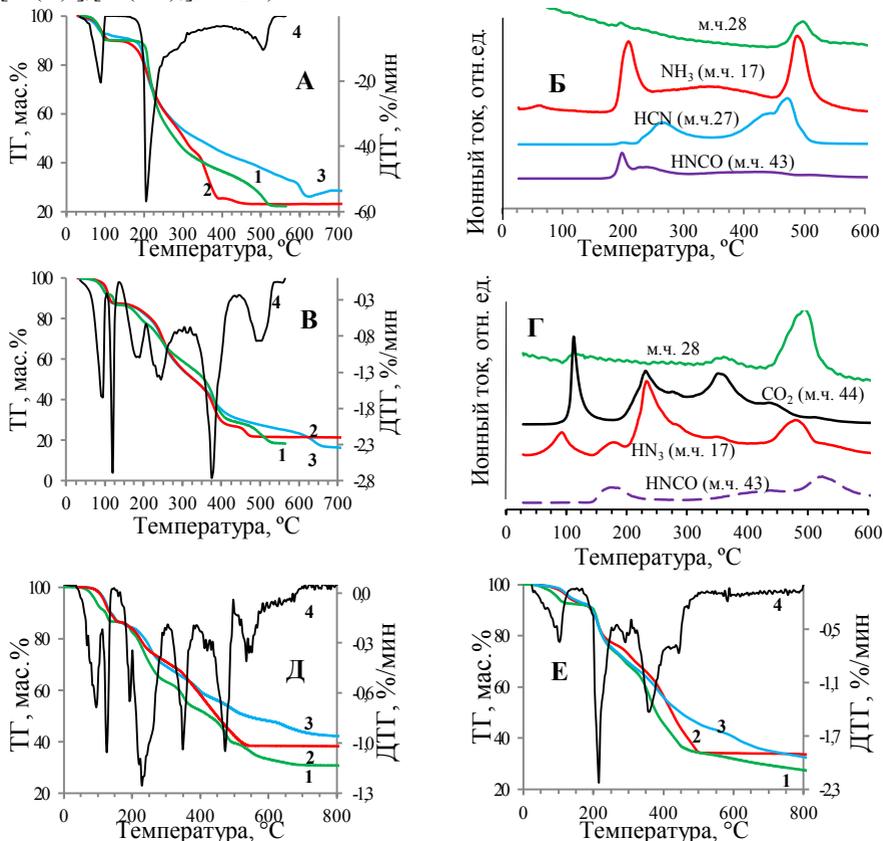
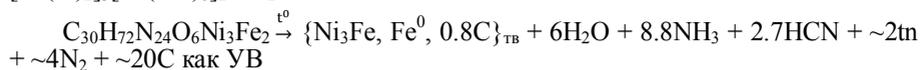


Рис. 7. Кривые ТГ (1) и ДТГ (4) для атмосферы H₂+He, ТГ для воздуха (2) и Ar (3) ДКС [Cr(ur)₆][Co(CN)₆]₂·4H₂O (А) и его ТГ-МС в H₂+He (Б); ДКС [Cr(ur)₆][Co(C₂O₄)₃]₂·3.5H₂O (В) и его ТГ-МС в H₂+He (Г); интенсивность ГПТР с м.ч. 43 увеличена в 5 раз); ДКС [Cu(tn)₃][Fe(CN)₆]₂·8H₂O (Д) и ДКС [Ni(tn)₂]₃[Fe(CN)₆]₂·6H₂O (Е)

При температурах свыше 400°C остатки от прокаливания, согласно РФА, представляют собой твердые растворы $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ (ДКС $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) или смеси интерметаллида Ni_3Fe и Fe^0 (ДКС $[\text{Ni}_5(\text{tn})_9][\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), которые при температурах >500-550°C, не содержат остаточного углерода. При термолизе медьсодержащих ДКС при нагревании выше 300°C образуются сложные смеси Cu^0 , Fe^0 , их оксидов и Fe_{15}C ; таким образом, Cu и Fe не образуют твердых растворов, в том числе никаких мета-стабильных фаз. Возможные пути образования оксидов: окисление при извлечении материала на воздух, неполное удаление внешнесферной воды. Конечными твердыми продуктами термолиза в водороде ДКС, содержащих Cr, является смесь Cr_2O_3 и второго металла - ц.а. – Co или Fe. Если металлы ц.а. ДКС не образуют твердых растворов/интерметаллидов, то остатки от прокаливания удерживают РА углерод, например, при 600°C для ДКС $[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ сохраняется 3,5% углерода, а для ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ - 4,6%; те остатки, в которых металлы ц.а. образуют твердые растворы или интерметаллиды, РА углерод не удерживают.

Анализ ГПТР был проведен с использованием точечных экспериментов, а для ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ также был проведен ТГ-МС анализ. В качестве ГПТР для всех ДКС зафиксирован NH_3 , для цианосодержащих ДКС – HCN (до 1,5 моль $\text{HCN}/\text{ион} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), HNCO – для ДКС с координированной уг, для ДКС с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, кроме HNCO , выделяется CO и CO_2 . Как было описано выше, часть лигандов катиона выделяется в неизменном виде и в виде продуктов их деструкции. Методами ХМС- и ТГ-МС-анализа было найдено, что в области температур 500-700°C выделяется N_2 , что подтверждается балансовыми экспериментами. Эти эксперименты и ТГ-МС-анализ позволяют считать, что в атмосфере H_2 часть углерода выделяется в виде углеводородов (УВ).

Суммарная реакция разложения ДКС в H_2 на примере $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



Глава 4. Продукты термолиза двойных комплексных соединений как катализаторы разложения пероксида водорода

Реакция разложения H_2O_2 является одной из наиболее употребительных модельных реакций при изучении активности новых катализаторов. Эта реакция в большинстве известных нам случаев для оксидных катализаторов протекает по закону скорости: $-d[\text{H}_2\text{O}_2]/[dt] = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{катализатор}]$ (τ – время). В качестве образца сравнения использовали специально приготовленный платиновый катализатор на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,1 масс. % Pt).

Каталитические испытания выполняли в термостатируемом стеклянном реакторе с механической мешалкой и гидрозатвором. В реактор помещали 200 мл раствора H_2O_2 и вносили $50 \pm 0,5$ мг навески образца катализатора. Через определенные промежутки времени из реактора отбирали пробы реакционной смеси (суспензии), отфильтровывали катализатор и в фильтрате определяли остаточную концентрацию H_2O_2 титриметрическим методом с помощью 0,1 N раствора $KMnO_4$.

Таблица 1. Кажущиеся константы скорости и энергия активации разложения H_2O_2

ДКС	Темп-ра терм-за, °C	№	РФА	к _л /с·г·х10 ⁴ , при темп-ре, °C				E _а , кДж/моль	Р-р частиц, нм	S _{уд.} , м ² /г	Сод-е С, мас.%
				15	25	35	45				
[Cr(ur) ₆][Co(C ₂ O ₄) ₃]·3,5H ₂ O	700	1	Co, Cr ₂ O ₃	–	9,6	25,5	–	68,4	–	20,1	–
[Cr(ur) ₆][Co(NO ₂) ₆]	400	2	Co, Cr ₂ O ₃	13,6	25,0	38,4	–	39,5	50	107,8	1,4
[Co(en) ₃][Fe(CN) ₆]·2H ₂ O	400	3	CoFe	–	69,3	10,3	–	34,7	29	102,1	13,0
[Co(en) ₃] ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ ·15H ₂ O	400	4	CoFe	47,4	111,6	–	–	64,9	24	82,9	15,4
[Cu(m) ₃] ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ ·8H ₂ O	300	5	Cu, FeC, Fe ₃ O ₄ , PA	3,9	12,2	27,4	55,5	67,0	–	5,7	24,5
[Cu(m) ₂] ₆ [Fe(CN) ₆]·4H ₂ O	300	6	Cu, Fe, FeC, Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄	4,0	10,8	23,4	45,2	61,3	52	17,7	19,4

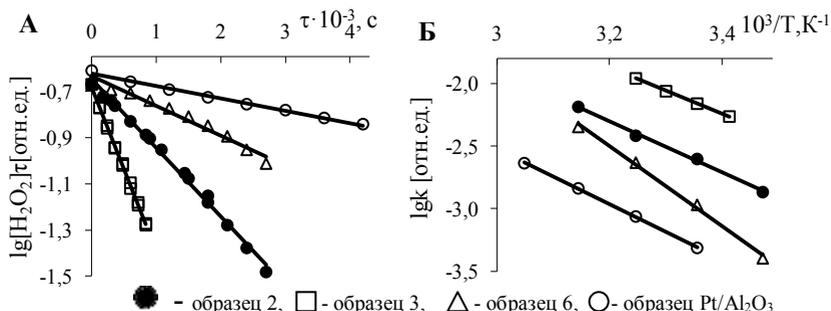


Рис. 8. Зависимости $\lg[H_2O_2]_{\tau}=f(\tau)$ при 25°C (А) и $\lg k=f(1/T)$ (Б) для образцов 2, 3, 6 и Pt/ γ -Al₂O₃.

Было исследовано 56 образцов. В их число входили образцы, полученные при термолитзе ДКС на воздухе, в Ag и H₂. Испытания были выполнены при 25°C и наиболее активные образцы (табл. 1) были выбраны для подробной характеристики (S_{уд.}, содержание углерода, фазовый состав, размер частиц, рассчитанный по формуле Шеррера). Оказалось, что наиболее активны образцы получены при нагревании ДКС в H₂ при 300-500°C. Все эти образцы содержали металлические фазы и РА углерод. На рис. 8 (А) полулогарифмическая зависимость остаточной концентрации $\lg[H_2O_2]_{\tau}=f(\tau)$ прямолинейна, следовательно, реакция протекает по уравнению скорости I порядка; это имело место для всех наших, а также описанных в литературе образцов. На рис. 8 (Б), видно, что полученные зависимости $\lg k$ от 1/T хорошо лежат на прямой, что позволяет вычислить E_а. Каталитическая активность полученных образцов значительно превышает активность при 25°C описанных в литературе

Cr_2O_3 ($0,3 \div 1 \cdot 10^4$ л/сг) и гетита FeOOH – $3,3 \cdot 10^4$ л/сг. В отличие от литературных данных, исследуемые образцы содержат не оксидные, а металлические фазы с примесью РА углерода. Контрольные опыты с высокодисперсной сажей ($S_{\text{уд}}=65.4$ м²/г) показали, что этот углерод не участвует в каталитической реакции.

Глава 5. Обсуждение результатов

В обсуждении результатов описаны особенности синтеза ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{tn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и рассмотрено термическое поведение всех 14 изучаемых ДКС в зависимости от основных факторов, определяющих ход процесса. В данной работе учтены следующие факторы: 1) кристаллическая структура комплексов; 2) природа ц.а.; 3) природа лиганда в катионе и анионе; 4) атмосфера, в которой проводится термолиз; 5) продолжительность нагрева при различных температурах.

В соответствии с собственными и литературными данными изученные ДКС следует разделить на 2 основные группы. В I группу (островную) входят ДКС островной структуры с неискаженными октаэдрами катиона и аниона и слабыми водородными связями. Это ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (см. главу 2), $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (см. литературный обзор). По аналогии, сюда же следует отнести ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Во II группу (каркасную) отнесены ДКС, обладающие сложной каркасной структурой за счет мостиковых связей, образованных молекулами tn и цианогруппами, в структуре которых очень важна роль кристаллизационной воды. Сюда относятся ДКС $[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{tn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_5(\text{tn})_9][\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{en})_3(\text{H}_2\text{O})_6][\text{FeMn}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{FeMn}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. За недостатком данных о структуре $[\text{Cu}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KCl}$ и $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ трудно отнести в ту или иную группу. Промежуточное положение между этими группами, по-видимому, занимают ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и, вероятно, несмотря на его островную структуру, $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, относительно которого известно, что его структура содержит эллипсоидальные туннели, заполненные водой с большим количеством водородных связей, а $[\text{Cr}(\text{ur})_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, вероятно, является его аналогом.

Рассматривая кривые термического анализа изученных ДКС применительно к кристаллической структуре, находим, что кривые для ДКС островной группы, например, $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5) исключительно похожи друг на друга.

Соединения $[\text{Cr}(\text{ur})_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ также очень похожи. Они отличаются от $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

$[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тем, что обезвоженные ДКС аморфизуются в процессе потери воды.

Кривые термического анализа для каркасной группы также имеют значительное сходство между собой и сильно отличаются от соответствующих кривых ДКС 1 группы. Разложение с потерей кристаллической структуры у них во всех атмосферах начинается при нагревании от 60–80°C. Это значит, что сложную каркасную структуру этих ДКС разрушает даже слабое нагревание. На кривых ТГ и ДТГ наблюдается 4–5 четко выраженных стадий – пиков ДТГ, для первой группы их насчитывается 2–3.

При термолизе медьсодержащих ДКС наблюдается перераспределение ц.а. с образованием $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В Ar и H_2 образуется смесь Cu^0 , Fe^0 , оксидов ц.а. и Fe_{15}C , но в остатках от прокаливания в H_2 содержание углерода и кислорода почти в 2 раза ниже, чем в Ar (например, при прокаливании $[\text{Cu}(\text{tn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в H_2 при 600°C образуется $\text{C}_{0,33}\text{O}_{0,8}\text{Cu}_2\text{Fe}$, а в Ar при 950°C – $\text{C}_{0,9}\text{N}_1\text{O}_{1,8}\text{Cu}_2\text{Fe}$). Образование каких-либо метастабильных фаз Cu-Fe не обнаружено. ДКС аналогичного строения ($[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{tn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) дают очень сходные термограммы, но ДКС, содержащие медь, разлагаются при более низких температурах, чем содержащие никель. Продуктами разложения в атмосферах Ar и H_2 $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ являются смеси интерметаллидов Ni_3Fe и Fe^0 , а для $[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{tn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – гетерогенные смеси Cu^0 , Fe^0 и Fe_{15}C . ДКС с медью в качестве ц.а. катиона удерживают углерод сильнее, чем их никелевые аналоги (например, при термолизе в Ar $[\text{Cu}(\text{tn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 430°C в твердом продукте остается 42,1 мас.% углерода, а в случае $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 440°C остается 25,6 мас.%).

При сравнении результатов ИКС- и МС-исследований ГПТР на воздухе и в инертной атмосфере для соединений с одинаковыми ц.а., но разных их соотношением (ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{ur})_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), видно, что качественно продукты для этих пар ДКС совпадают, однако температура начала выделения ГПТР у ДКС с соотношением 4:3 на 30–80°C ниже, чем у ДКС с соотношением 1:1. Температура конца разложения ДКС и, соответственно, выделения ГПТР примерно одинаковы или чуть выше для ДКС типа 4:3 по сравнению с ДКС типа 1:1.

С уменьшением КЧ металла, образующего катион ДКС, термическая устойчивость ДКС уменьшается, а структура переходит от островной к каркасной.

При рассмотрении влияния природы лигандов на устойчивость ДКС было обнаружено, что ДКС с координированными ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ начинают и заканчивают разлагаться при более низких температурах (~ на 30–50°C), чем с CN^- . Необходимо учитывать влияние атмосферы, в которой проводится термолиз, так как лиганды могут окисляться на воздухе, восстанавливаться H_2 и подвергаться внутримолекулярной деструкции в инертной среде, в результате чего лиганды также являются источником кислорода, углерода и азота.

Поскольку твердые остатки от прокаливания являются для нас целевыми продуктами для получения ФМ, то следует отметить, что в атмосфере воздуха могут

быть получены чистые бинарные оксиды, в атмосфере H_2 – твердые растворы, интерметаллиды или смеси металлов. В случае инертной атмосферы в состав твердых остатков от прокаливания входят многочисленные и разнообразные компоненты (металлы, твердые растворы, карбиды, большое количество свободного углерода), соотношение которых непостоянно, следовательно, инертная атмосфера не подходит для получения однородных биметаллических материалов.

Относительно поведения лигандов установлены следующие главные факты. При термолитизе цианосодержащих ДКС выделяется HCN, максимальное количество которой определено для инертной атмосферы в 2,2-3 моль HCN/ион $[Fe(CN)_6]^{3-}$, для H_2 – до 1,5 моль HCN, для воздуха – от 1,2 до 2 моль HCN. Для ДКС, содержащих амины, всегда выделяется аммиак, в атмосфере Ar 20-30%, а в H_2 – 35-50% от общего содержания азота. Для ДКС, содержащих ur, наблюдается HNCO и все продукты разложения ur, в том числе аммиак. При термолитизе на воздухе большая часть лигандов подвергается окислению и удаляется в виде CO_2 . В инертной среде большое количество углерода остается в твердом остатке от прокаливания. Для ДКС, содержащих цианогруппы, в инертной и восстановительной атмосфере в области 600-750⁰C наблюдается потеря массы, которую мы относим к выделению азота за счет разложения остаточных CN^- -групп. В атмосфере H_2 преобладающее количество углерода выделяется в виде неидентифицированного продукта, вероятно, это УВ. Во всех видах атмосферы для всех ДКС, кроме $[Cr(ur)_6][Co(NO_2)_6]$, происходит выделение лигандов катиона (ur, en, tn) и продуктов их деструкции.

На основании проведенных исследований процесс термического разложения ДКС $[M^1L_x][M^2X_6] \cdot nH_2O$ ($L = ur, tn, en, X = CN^-, \frac{1}{2} C_2O_4^{2-}, NO_2^-$) можно представить следующим образом, по мере повышения температуры (например, рис. 9).

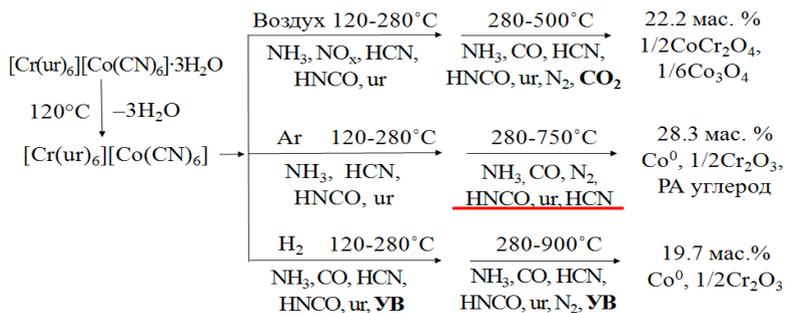


Рис. 9. Схема разложения ДКС на примере $[Cr(ur)_6][Co(CN)_6] \cdot 4H_2O$

1. Обезвоживание ДКС с разрывом водородных связей
2. Разрушение кристаллической структуры ДКС с одновременным распадом катиона и аниона
3. Лиганды L в результате распада катионной части ДКС в свободном виде равномерно распределяются в массе остатка и частично выделяются в газовую фазу в свободном виде, частично подвергаются деструкции

4. Анионная часть ДКС разлагается таким образом, что остаются цианиды или оксалаты, которые затем распадаются либо на N_2 и углерод (цианиды), либо с выделением CO_2 и CO (оксалаты), отдавая часть кислорода ц.а. Эти продукты остаются в системе, если отсутствует возможность реакции между L и X , как в ДКС $[Cr(ur)_6][Co(NO_2)_6]$, и если газовая среда не содержит реагента (инертная среда), способного взаимодействовать с ними и ц.а.

5. Если в атмосфере есть такой реагент (O_2 или H_2), продукты термоллиза и ц.а. продолжают реагировать с ним до образования устойчивых соединений (оксидов или металлов).

Пока внутренняя сфера катионов и анионов ДКС не вполне разрушена, природа газовой атмосферы не влияет на ход термоллиза. Различия в ходе термоллиза в зависимости от атмосферы – это результат взаимодействия с атмосферой уже не ДКС, а продуктов его разложения, состав и соотношение которых зависит от первоначального состава ДКС, поэтому для получения ФМ необходимо ориентироваться на первоначальный состав, но исследовать весь ход термоллиза до установления постоянной массы остатка. Результаты вышеописанного исследования термического разложения ДКС ряда металлов I переходного ряда с аминлигандами в катионе (en, tn) и циано- и оксалатолигандами в анионе показывают, что эти ДКС могут быть использованы как прекурсоры для получения биметаллических ФМ, например, катализаторов. Условиями получения однородных материалов являются:

1. Использование либо окислительной, либо восстановительной атмосферы для получения оксидного или металлического материала, соответственно, но не инертной атмосферы (He , Ar , N_2).

2. Получение воспроизводимых результатов возможно только при тщательном соблюдении условий термоллиза, так как состав и свойства материала очень чувствительны к изменениям температуры термоллиза и продолжительности процесса нагревания.

3. Цианидные и оксалатные ДКС дают практически одинаковые результаты. Использование органических аминов в составе катиона создают трудности, связанные с удалением остаточного углерода.

Выводы

1. Разработаны и оптимизированы по выходу методики синтеза 14 ДКС, которые до сих пор не подвергались полному изучению термических свойств, 5 из которых можно считать новыми. В состав ДКС входят системы металлов $Cr-Fe$, $Cr-Co$, $Co-Fe$, $Cu-Fe$, $Ni-Fe$ и лиганды: мочевины (ur), этилендиамин (en), 1,3-диаминопропан (tn), цианид-, оксалат- и нитрит-анионы. Полученные соединения охарактеризованы рядом физико-химических методов (РФА, ИК-спектроскопия, кристаллооптический и элементный анализ, определение плотности).

2. Проведено полное исследование термических свойств указанных 14 ДКС в трех видах атмосферы: окислительной (воздух), инертной (Ar , N_2) и восстановительной (H_2), в области температур 20-1000°C при постоянной скорости нагрева 10°/мин. Изучены твердые и газообразные продукты с использо-

ванием РФА, ИКС и элементного анализа твердых продуктов и ИК- и МС-спектрометрического анализа газообразных продуктов термоллиза.

3. В атмосфере воздуха твердые продукты термоллиза представляют собой смеси оксидов ц.а. или смешанные оксиды типа шпинели AB_2O_4 . Основными газообразными продуктами термоллиза являются в области температур ниже 300°C – NH_3 , HNCO (для мочевиновых ДКС) и HCN (для цианокомплексов), а выше 300°C – CO_2 . Кроме того, в газовой фазе присутствуют неразложившиеся лиганды, CO , оксиды азота.

4. Термоллиз изученных ДКС происходит наиболее сложным образом в инертных атмосферах. Твердые продукты термоллиза представляют собой гетерогенные смеси металлов (Cu , Fe), твердых растворов $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$, интерметаллидов Ni_3Fe , оксидов, карбидов и нитридов ц.а. и аморфного углерода; содержание последнего достигает 50% от исходного содержания в комплексе. В число газообразных продуктов термоллиза входят те же соединения, кроме CO_2 , что и в атмосфере воздуха, но в иных соотношениях. Отмечается выделение значительных количеств неразложившихся лигандов и до 3 моль HCN /ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. В области от 600 до 750°C наблюдается выделение азота из остаточных цианогрупп. В инертных атмосферах из изученных ДКС не могут быть получены однородные продукты.

5. В атмосфере H_2 все изученные ДКС, кроме Cr -содержащих, восстанавливаются до суммы ц.а. – $\text{Cu}+\text{Fe}$, твердых растворов $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ и интерметаллидов Ni_3Fe , практически не содержащих углерода. Газообразные продукты те же, что и в инертной атмосфере, но повышенный выход NH_3 и пониженный выход CO_2 и/или HCN говорят в пользу частичного гидрирования лигандов.

6. В реакции разложения H_2O_2 каталитически активны частично восстановленные при температурах не более 400°C продукты Co-Fe и $\text{Co-Cr}_2\text{O}_3$.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Печенюк, С.И. Термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих катион $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$ ($\text{ur}=\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева и др. // Изв. СПбГТИ(ТУ). – 2012. – №15(41). – С.18-22.

2. Печенюк, С.И. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих медь и 1,3-диаминопропан / С.И. Печенюк, А.Н. Гостева, Д.П. Домонов, Т.И. Макарова // Вестник ЮУрГУ, серия хим. – 2012. – №3(26). – С.4-12.

3. Печенюк, С.И. Синтез, свойства и термическое разложение соединений $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ / С.И. Печенюк, А.Н. Гостева, Д.П. Домонов и др. // Коорд.химия. – 2012. – Т.38. – №9. – С.618-625.

4. Домонов, Д.П. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих анион $[\text{FeMn}(\text{CN})_6]^{2-}$ / Д.П. Домонов, С.И. Печенюк, А.Н. Гостева, И.В. Кривцов // Вестник ЮУрГУ, серия хим.- 2014. – Т.6. – №1. – С. 5-16.

5. Домонов, Д.П. Продукты термоллиза двойных комплексных соединений – катализаторы разложения пероксида водорода / Д.П. Домонов, С.И. Печенюк, А.Н. Гостева // Журн. физ. химии. – 2014. – Т.88. – №6. – С. 926-931.

6. Печенюк, С.И. Синтез и термоллиз комплексов $[\text{Ni}_a(\text{pn})_b]_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ / С.И. Печенюк, А.Н. Гостева // Коорд. химия. – 2014. – Т.40. – №8. – С. 476-486.

7. Печенюк, С.И. Масс-спектрометрическое и ИК-спектроскопическое изучение газообразных продуктов термоллиза двойных комплексных соединений, содержащих катион $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$ / С.И. Печенюк, А.А. Шимкин, И.В. Кривцов и др. // Вестник ЮУрГУ, серия хим. – 2014. – Т.6. – №4. – С.29-40.
8. Домонов, Д.П. Термическое поведение двойных комплексных соединений, содержащих гексацианоферрат-анион, в различных газовых средах / Д.П. Домонов, С.И. Печенюк, Шимкин А.А. и др. // Труды КНЦ. – Апатиты, 2015. – С. 318-322.
9. Печенюк, С.И. Термическое разложение гексацидодокобальтатов гексаурехрома (III) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, А.Н. Гостева и др. // Известия ВУЗов. Журнал химия и хим. технология. – 2016. – №11. – С. 55-62.
10. Гостева, А.Н. Исследование термического разложения биметаллических комплексных соединений, содержащих катион $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$ / Гостева А.Н. // VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: сб. мат-лов. – М.: ИМЕТ РАН, 2010. – С. 297-298.
11. Печенюк, С.И. Двойные комплексные соединения металлов 1 переходного ряда как прекурсоры для наноразмерных материалов / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева // Всеросс. симпозиум с участием иностр. ученых «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов»: сб. мат-лов. – Апатиты, 2010. – С.152-155.
12. Печенюк, С.И. Синтез, свойства и термическое разложение двойных комплексных соединений состава $[\text{Cupn}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cupn}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x6\text{H}_2\text{O}$ / С.И. Печенюк, А.Н. Гостева, Д.П. Домонов // XXV Чугаевская конф. по координац. химии и II молодежная школа-конф. «Физ.-хим. методы в химии координ. соединений»: сб. мат-лов. – Суздаль, 2011. – С.148.
13. Печенюк, С.И. Синтез, свойства и термическое разложение двойных комплексных соединений состава $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_x2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3x15\text{H}_2\text{O}$ / С.И. Печенюк, А.Н. Гостева, Д.П. Домонов. // XXV Чугаевская конф. по координац. химии и II молодежная школа-конф. «Физ.-хим. методы в химии координ. соединений»: сб. мат-лов. – Суздаль, 2011. – С.148.
14. Печенюк, С.И. Каталитические свойства продуктов термоллиза ряда двойных комплексов переходных металлов / С.И. Печенюк, А.Н. Гостева, Д.П. Домонов // XXV Чугаевская конф. по координац. химии и II молодежная школа-конф. «Физ.-хим. методы в химии координ. соединений»: сб. мат-лов. – Суздаль, 2011. – С.429.
15. Печенюк, С.И. Термическое разложение двойных комплексных соединений $[\text{Cr}(\text{ur})_6]_x[\text{ML}_n]_y$ в атмосфере аргона / С.И. Печенюк, А.Н. Гостева // Материалы VII Международного симпозиума «Фундаментальные и прикладные проблемы науки, 2012, Непряхино», М. – 2012. – Т.3. – С.78-85.
16. Домонов, Д.П. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих анион $[\text{FeMn}(\text{CN})_6]^{2-}$ / Д.П. Домонов, С.И. Печенюк, А.Н. Гостева // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013): сб. мат-лов. – Санкт-Петербург, 2013. – С.63-65.
17. Печенюк, С.И. Исследование газообразных продуктов термоллиза двойных комплексных соединений, содержащих катион $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$ ($\text{ur} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$)

в атмосфере воздуха и аргона / С.И. Печенюк, А.Н. Гостева, И. В. Кривцов // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013): сб. мат-лов. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 61-63.

18. Гостева, А.Н. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений $[\text{Ni}_a(\text{pn})_b]_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ (pn-1,3-диаминопропан) / А.Н. Гостева // X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов: сб. мат-лов. – М.: ИМЕТ РАН, 2013. – С. 295-296.

19. Гостева, А.Н. Термическое разложение комплексов $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{CoL}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}=\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{CN}^-$) / А.Н. Гостева, Ю.П. Семушина, Д.П. Домонов, С.И. Печенюк // XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016): сб. мат-лов. – Санкт-Петербург, 2016. – т.1. – С. 216-219.

20. Гостева, А.Н. Термическое разложение двойных комплексных соединений некоторых металлов первого переходного ряда / А.Н. Гостева, С.И. Печенюк // XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016): сб. мат-лов. – Санкт-Петербург, 2016. – т.2. – С. 446-450.

21. Печенюк, С.И. Каталитические свойства продуктов термолитиза двойных комплексов 3d-металлов / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, Ю.П. Семушина, и др. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сб. мат-лов. – Екатеринбург, 2016. – т.1. – С. 294.

Автореферат

Гостева Алевтина Николаевна

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА

Технический редактор В.Ю. Жиганов

Подписано к печати 18.01.2017

Формат бумаги 60x84 1/8.

Гарнитура Times New Roman

Усл. печ. л. 2.6. Заказ № 1. Тираж 100 экз.

Российская Академия Наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Кольский научный центр Российской академии наук
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14