

УДК 54.386

Н.А. Золотухина, Т.Г. Черкасова, Б.Г. Трясунов, О.А. Кузнецова

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕТРАТИОЦИАНАТОМЕРКУРАТОВ(II)  
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ  
И ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ**

Исследование комплексных соединений с нейтральными органическими лигандами вызывает интерес в плане расширения представлений о возможностях комплексообразования металлов и создания новых материалов. Обладая термохромными свойствами, комплексы перспективны как термоиндикаторы. О синтезе и строении таких комплексов сообщалось ранее [1, 2].

Цель настоящей работы заключалась в изучении термического поведения комплексных соединений тяжелых металлов II группы и семейства железа с диметилсульфоксидом (ДМСО), диметилформамидом (ДМФА) и тетратиоцианатомеркурат (II) - ионом.

Термический анализ исследуемых веществ проводился на дериватографе Q - 1500D на воздухе в алюндовых тиглях с платина-платинородиевой термопарой со скоростью нагрева 6 град./мин. в интервале температур 25-500°C с использованием в качестве эталона  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Разложение координационных соединений типа  $[(L)_2\text{M}(\text{NCS})_4\text{Hg}]_n$ , где  $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ ,

$\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ; а  $L = \text{ДМСО}$ ,  $\text{ДМФА}$  имеет сложный характер и сопровождается рядом эффектов на кривых ДТА, ДТГ, ТГ.

В качестве примера на рис. 1, 2 представлены термограммы комплексов тетратиоцианато-

соединений (термограмма одного из таких веществ представлена на рис. 3) разложение комплексов происходит в два этапа, характеризующиеся двумя эндоэффектами и одним экзоэффектом на кривых ДТА и резкими изменениями на зависи-

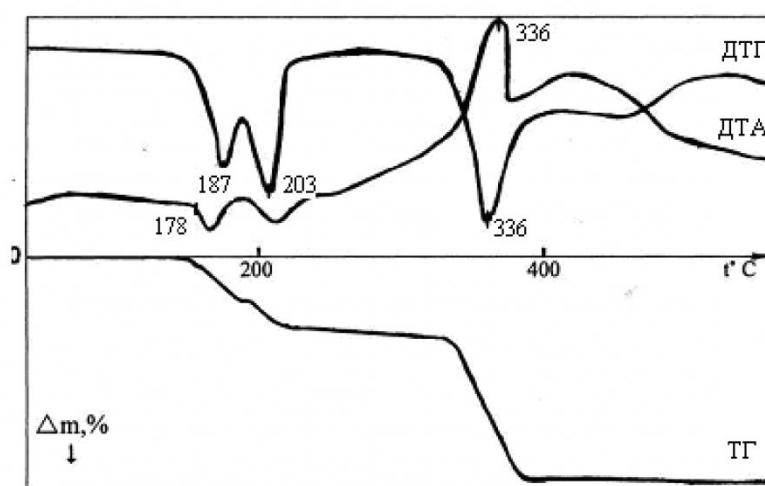


Рис. 1. Кривые термического анализа комплекса  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ДМСО}$

меркурата (II) кобальта (II) с ДМСО и ДМФА.

Термограммы других координационных соединений имеют аналогичный вид.

Рис. 1,2 показывают, что в отличие от псевдогалогенидов

мостях ДТГ и ТГ в интервале 160 - 500°C.

Эндоэффекты на кривых ДТА, которые отражены на кривых ТГ потерей массы образцов и пиками на кривых ДТГ, соответствуют I этапу разложения комплексов.

Потеря массы органических лигандов (ДМФА или ДМСО) в интервале температур 160 - 230°C составляет 18 - 24%, что соответствует отщеплению двух молекул ДМСО или ДМФА с образованием соответствующего псевдогалогенида кобальта(II).

Например, исследуемое соединение кобальта(II) переходит в соответствующий псевдогалогенид по схеме:

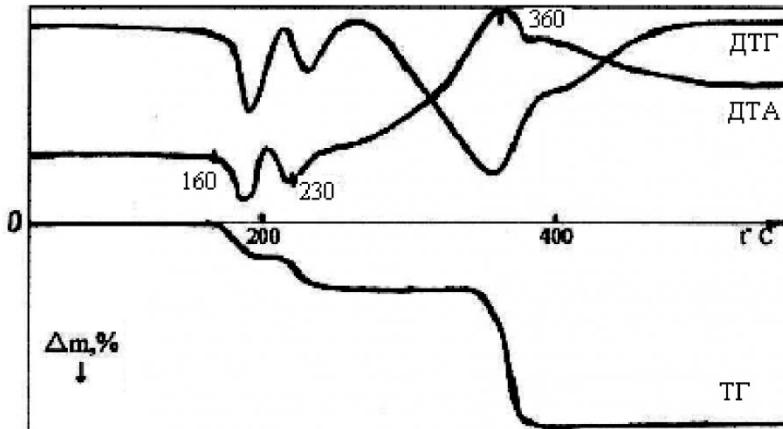
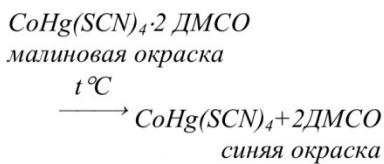


Рис. 2. Кривые термического анализа комплекса  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ДМФА}$



ИК спектральный анализ синтезированных комплексов кобальта (II) представлен на рис. 4 а, б, в нагретых до  $230^\circ\text{C}$  на рис. 4 в. ИК спектр (рис. 4 в) содержит характерные полосы поглощения  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CS})$ ,  $\delta(\text{NCS})$  для псевдогалогенидного соединения кобальта(II).

При нагревании комплексов

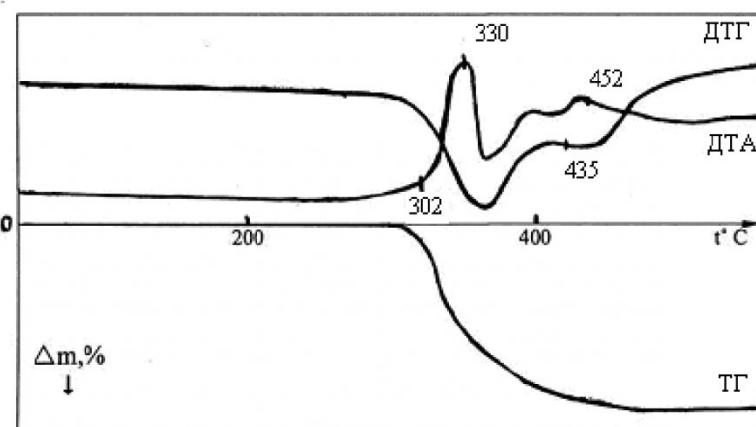


Рис. 3. Кривые термического анализа комплекса  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$

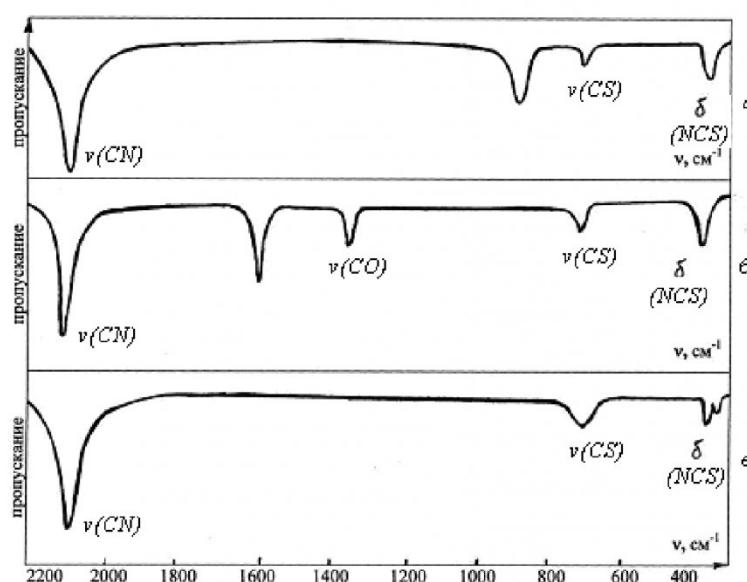


Рис. 4. ИК спектры поглощения координационных соединений состава: а)  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМСО}$ ; б)  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМФА}$ ; в)  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$

$\text{Hg}(\text{SCN})^{2-}$  при температуре выше  $330^\circ\text{C}$ , сопровождающееся резкой потерей массы (более 75%) на кривых ТГ. Конечными продуктами термолиза соединений при  $500^\circ\text{C}$  является черная масса (для комплексов цинка - серо-белая, а кадмия – коричневая), которая по результатам РФА состоит из оксидов и сульфидов ( $\text{MeO}$ ,  $\text{MeS}$ ), соответствующих металлов. Данные термического анализа представлены в табл. 1.

Для комплексов кобальта (II), никеля (II), наблюдается необратимое изменение окраски в интервале температур  $113 - 125^\circ\text{C}$  (табл. 1), а координационные соединения железа (II) с ДМСО и ДМФА при  $t = 118 - 119^\circ\text{C}$ . Следовательно, исследуемые вещества можно ис-

Результаты термического анализа некоторых комплексов тетратиоцианатомеркуратов (II) металлов с ДМСО и ДМФА

Соединения	окраска	$t$ измен. окраски, $^\circ\text{C}$	$t_h, ^\circ\text{C}$	$t_{\max}, ^\circ\text{C}$	твердые продукты термолиза, $500^\circ\text{C}$
$\text{CoHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМСО}$	малиновая	120	178	336	$\text{CoS}$
$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМСО}$	светло-зеленая	125	140	264	$\text{NiS}$
$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМСО}$	белая	-	250	295	$\text{ZnO}$ , $\text{ZnS}$
$\text{CoHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМФА}$	розовая	113	160	360	$\text{CoS}$
$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМФА}$	светло-голубая	119	125	254	$\text{NiS}$
$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМФА}$	белая	-	252	300	$\text{ZnO}$ , $\text{ZnS}$
$\text{CdHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМФА}$	белая	-	120	206	$\text{CdO}$

свыше  $330^\circ\text{C}$  происходит разрушение псевдогалогенидов (II – этап) и на ИК спектрах наблюдается полное отсутствие

характерных полос поглощения роданидного лиганда.

Экзоэффект на кривых ДТА отражает разрушение иона

пользовать в качестве необратимых термочувствительных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотухина Н.А. Синтез и исследование тиоцианатомеркуратов (II) комплексов тяжелых металлов с диметилформамидом и диметилсульфоксидом / Н.А.Золотухина, Т.Г.Черкасова, Э.С.Татаринова, Б.Г.Трясунов // Вестн. КузГТУ. 2000. №2. С.82-83.
2. Черкасова Т.Г. Кристаллическая структура тетратиоцианатомеркурата(II) ди(диметилсульфоксид) никеля(II) / Т.Г.Черкасова, Н.А.Золотухина // Журн. неорг. химии, 2002. Т. 47. № 3. С.433-436.

□ Авторы статьи:

Золотухина Наталья Анатольевна - канд. хим. наук, ст. преп. каф. химии и технологии неорганических веществ	Черкасова Татьяна Григорьевна - докт. хим. наук, проф., зав. каф. химии и техно- логии неорганических веществ	Трясунов Борис Григорьевич - докт. хим. наук, проф., каф. химической техноло- гии твердого топлива и экологии	Кузнецова Ольга Анатольевна -канд. хим. наук, доц. каф. химии и технологии неор- ганических веществ
--	--	--	---

**УДК 667.6: 678. 03: 678. 4. 03: 678. 5. 03.**

**И. А. Ощепков**

### СИНТЕЗ ЭФИРОВ ИЗ ОТХОДОВ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКЦИИ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Анализ состояния проблемы комплексного использования вторичных химических ресурсов в качестве добавок и компонентов сырья в производстве товарной продукции строительного назначения показал перспективность концепции рациональной переработки многотоннажных химических отходов с получением эфиров, улучшающих качественные показатели строительных материалов на органической основе.

Для синтеза суммарных эфиров [1,2] в качестве одного из компонентов применен отход стадии жидкофазного окисления циклогексана производства капролактама – суммарные дикарбоновые кислоты, выделенные из воднокислого и водно-щелочного стоков (табл. 1) после нейтрализации последнего серной кислотой до pH = 4,4. В качестве другого реагента применены раздельно:

– суммарные низшие одноголовые спирты спиртовой фракции состава C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub> (табл. 2), выделенные ректификацией из оксида стадии жидкофазного окисления циклогексана;

– побочный продукт производства 2 – этилгексанола (кубовый остаток после его отгонки ректификацией), представленные алифатическими одноголовыми, в основном, высшими спиртами нормального и изостроения (% масс.): 2 – этилгексанолом (0,5 – 1,1), 2,4 – диэтилоктен – 2 – олом (6 – 12), 2,4 – диэтилгексанолом (12 – 28), 2, 4, 6 – триэтилдекен – 2 – олом и 2, 4, 6 – триэтилдеканолом (64 – 80) с присутствием альдегидов: 2,4 – диэтилоктана-

ля (3 – 5), 2, 4 – диэтилоктен – 2 – аля (4 – 7). Всего идентифицировано 16 соединений из 26;

– полигликоловая фракция – побочный продукт производства этилцеллозольва (остаток после его отгонки ректификацией), состоящая из ди –, три – и тетраэтиленгликолов (полиспиртов) в количествах (% масс.): 18 – 20, 12 – 16, 3 – 5 соответственно, и простых эфиров этих гликолов (52 – 62), примесей других углеводородов (5 – 7).

Таблица 1. Состав карбоновых кислот стоков производства капролактама

Наименование кислот	Массовая доля кислот (%) в стоках *	
	в водно- щелочном	в водно- кислом
Кислоты, в пересчете на адипиновую, в том числе монокарбоновые:	20,0 – 22,0	22,0 – 25,0
муравьиная, уксусная	0,2 – 0,4	0,2 – 0,4
пропионовая	0,4 – 0,5	0,4 – 0,5
масляная	0,5 – 0,8	0,2 – 0,9
валериановая	4,0 – 7,0	0,8 – 1,0
капроновая	1,3 – 1,7	0,2 – 0,4
каприловая	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3
дикарбоновые:		
щавелевая	0,3	1,8
янтарная	0,9 – 1,4	1,3 – 2,0
глутаровая	0,7 – 2,8	1,5 – 4,0
адипиновая	2,7 – 4,5	11,0 – 14,0

\* Определены хроматографически по методике [3]