

УДК 54-386:[546.763+546.711]:547.544.2

Т. В. Буланова, Т. Г. Черкасова

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕТРАИЗОТИОЦИАНОДИАММИНХРОМАТА(III) КОМПЛЕКСА МАРГАНЦА(II) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Термическое разложение разнолигандных биметаллических комплексных соединений позволяет получать смеси оксидов металлов, равномерно распределенных на наноуровне, причем процесс этот протекает при относительно невысоких температурах.

Тетраизоотиоцианатодиадминхромат(III) комплекса марганца(II) с диметилсульфоксидом (ДМСО) получен по методике [1], состав установлен методом химического анализа [2]. Термическое разложение комплекса изучено на воздухе и в инертной атмосфере.

Дериватограмма комплексного соединения, полученная в атмосфере воздуха (рис.1), снята на дериватографе SDT – Q 600. Скорость нагрева – 10 град/мин. Прибор позволяет регистрировать кривые: ТГ (термогравиметрия) ДТА (дифференциальный термический анализ). Масса навески образца составляла 2,0-3,6 мг. Исследования проводили в диапазоне температур 25-900 °С.

Кривые термического разложения вещества в атмосфере гелия (рис. 2) получены на синхронном термоанализаторе NETZCH STA 409 PG/PC Luxx^R

в условиях программируемого изотермического нагрева с эталоном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при скорости нагрева 5 град/мин в интервале температур 25-1000 °С.

По результатам термического анализа на воздухе соединения $[\text{Mn}(\text{DMCO})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{R}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ видно, что процесс начала дегидратации осуществляется при температуре ≈ 50 °С. Отщепление четырех молекул воды происходит в две ступени (потеря массы 3,43 % и 2,29 %), вычисленное содержание воды в комплексе – 6,69 %. Два эндотермических эффекта при температуре 65 и 97 °С сопровождается потерей четырех молекул воды. На ИК спектрах твердого остатка при температуре ≈ 100 °С отсутствуют полосы поглощения молекул воды. Выше температуры 97 °С начинается отщепление четырех молекул ДМСО с одновременным разложением и окислением аниона, что соответствует эндотермическим эффектам при температурах 126, 159 и 271 °С и экзотермическому эффекту при температуре 296 °С. При дальнейшем увеличении температуры происходит окисление металлов.

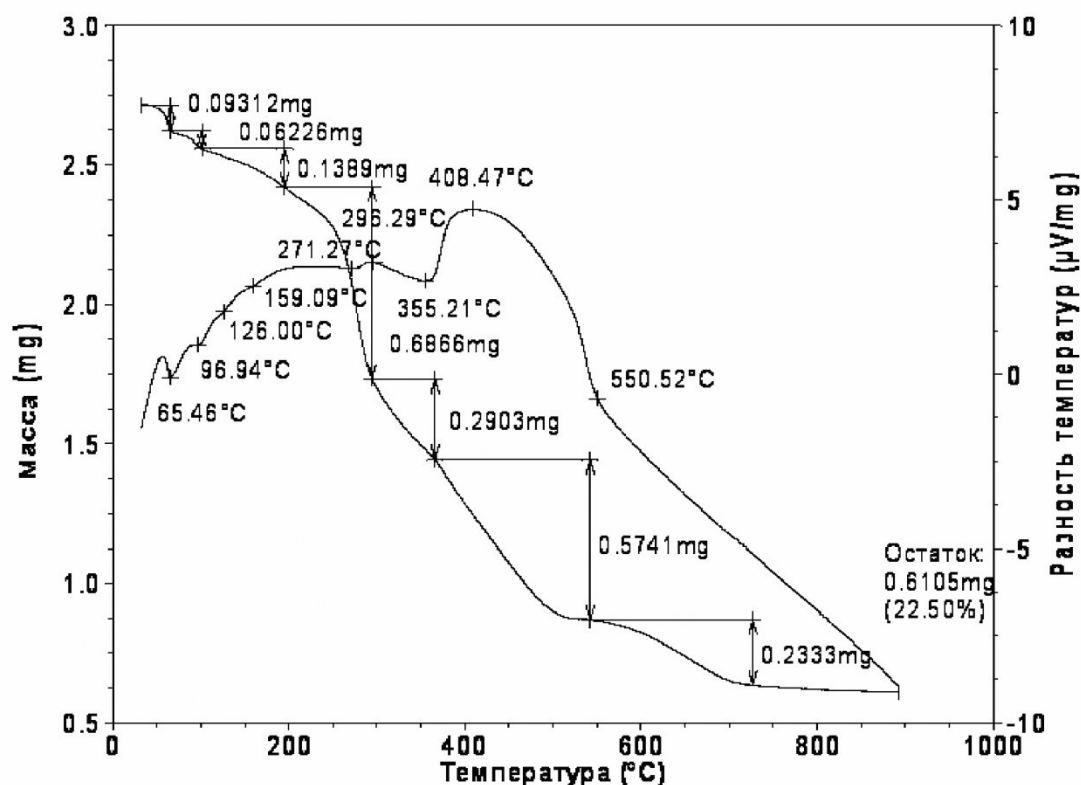


Рис. 1. Кривые нагрева комплекса $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMCO})_4][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на воздухе

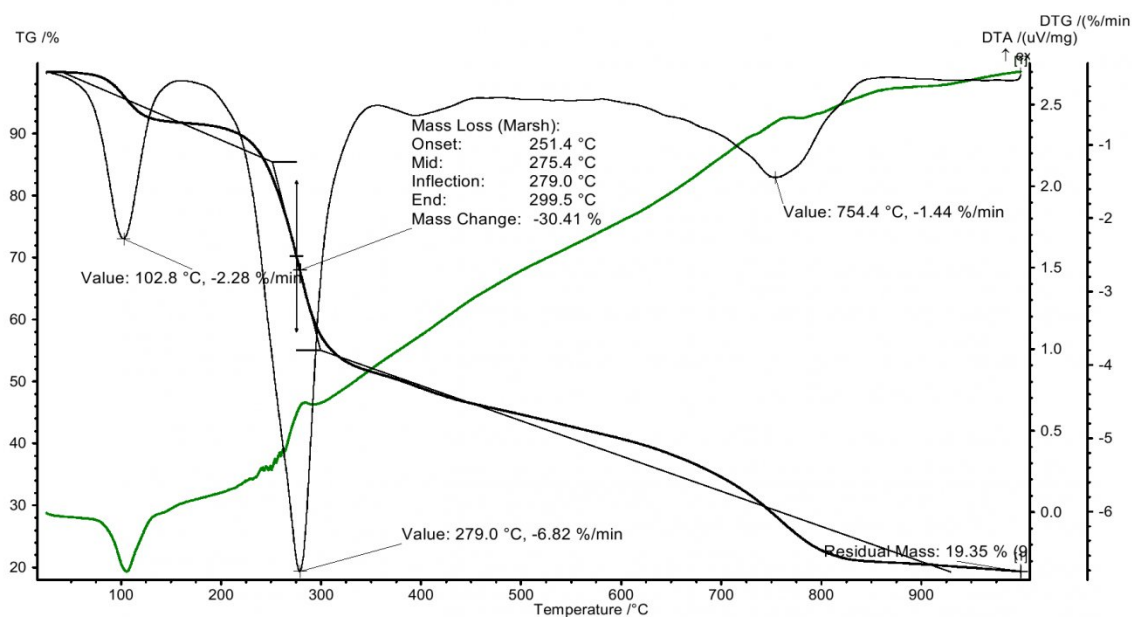


Рис. 2. Дериватограмма комплекса $[Mn(DMSO)_4(H_2O)_2][R]_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании в инертной атмосфере

При исследовании термического разложения ранее синтезированных гекса(тиоцианато)хроматов (III) лантана(III) и европия(III) с ДМСО [3], обнаружено, что комплексы изомеризуются прежде, чем происходит удаление органического лиганда. На кривых ДТГ и ТГ свидетельствует о том, что одновременно с отщеплением органических лигандов происходит разложение анионных частей комплексов. При нагревании соединений происходит разложение не исходных комплексов, а их изомеризованных продуктов [3].

По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты разложения и окисления комплекса $[Mn(DMSO)_4(H_2O)_2][R]_2 \cdot 2H_2O$ при температуре ≈ 800 °C состоят из смеси Mn_3O_4 и Cr_2O_3 . Остаток термического разложения образца на воздухе при ≈ 750 °C составляет 22,50 %, вычислено – 21,21 %.

В атмосфере гелия процесс дегидратации осуществляется при температуре ≈ 70 °C. Наблюдается эндотермический эффект на кривой ДТА при температуре 103 °C с потерей массы 7 %, которая соответствует отщеплению четырех молекул воды. Процессы отщепления четырех молекул ДМСО и разложения анионной части начинаются при температуре 251 °C. На кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект при температуре 279 °C.

Результаты термического анализа свидетельствует о сравнительно низкой температуре полного разложения на воздухе (≈ 750 °C) тетраизотиоцианатодиаминоксидмарганца(III) комплекса марганца (II) с ДМСО с образованием смесей оксидов металлов, что может быть использовано для получения смешанных оксидных нанопорошков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уткина, Т. В. Тетраизотиоцианатодиаминоксидмарганца(II) / Т. В. Уткина, Т. Г. Черкасова // Материалы Общеросс. с международ. участием научн. конф. Томского гос. ун-та. – Томск, 2007. – С. 275.
2. Уткина, Т. В. Комплексы тетраизотиоцианатодиаминоксидмарганца(II) с диметилсульфоксидом / Т. В. Уткина, Т. Г. Черкасова, Э. С. Татарникова // Вестн. Кузбасс. гос. технич. ун-та. – Кемерово, 2006. – № 4. – С. 113-114.
3. Черкасова, Т. Г. Исследование термического разложения гекса(изотиоцианато)хроматов(III) меди(II), лантана(III) и европия(III) с диметилсульфоксидом / Т. Г. Черкасова, П. П. Семяников // Журн. неорган. химии, 1995. – Т. 40. – № 1. – С. 84-88.

□ Авторы статьи:

Буланова
Татьяна Владимировна
– ст. преп. каф. химии и технологии
неорганических веществ КузГТУ
Тел. 8(3842) 58-05-76

Черкасова
Татьяна Григорьевна
– докт. хим. наук, проф., декан
химико-технологического
факультета КузГТУ
Тел. 8(3842) 58-05-76