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

Т. В. Буланова, Т. Г. Черкасова

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕТРАИЗОТИОЦИАНАТОДИАММИНХРОМАТА(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.

Тетраизотиоцианатодиамминхромат(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 α-Al_2O_3 при скорости нагревания 5 град/мин в интервале температур 25-1000 °С.

По результатам термического анализа на воздухе соединения $[Mn(ДМСО)_4(H_2O)_2][R]_2 \cdot 2H_2O$ 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.

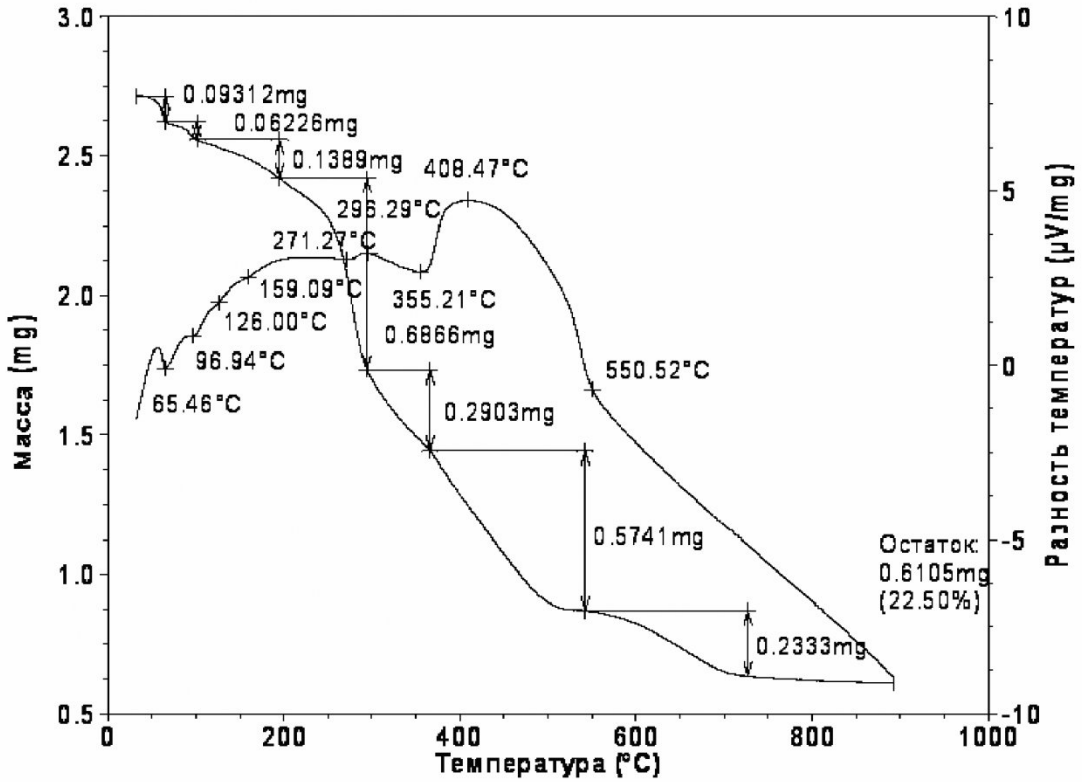

Рис. 1. Кривые нагревания комплекса $[Mn(H_2O)_2(ДМСО)_4][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2 \cdot 2H_2O$ на воздухе

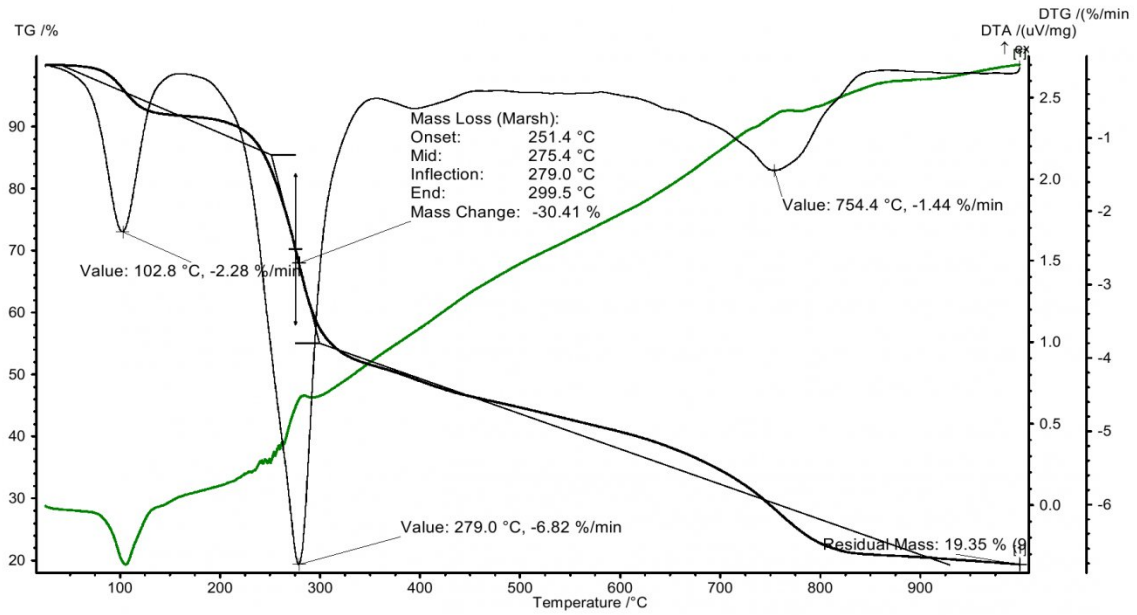

Рис. 2. Дериватограмма комплекса $[Mn(ДМСО)_4(H_2O)_2][R]_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании в инертной атмосфере

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$[Mn(ДМСО)_4(H_2O)_2][R]_2 \cdot 2H_2O$ при температуре ≈800 °С состоят из смеси Mn_3O_4 и Cr_2O_3. Остаток термического разложения образца на воздухе при ≈750 °С составляет 22,50 %, вычислено – 21,21 %.

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

Результаты термического анализа свидетельствует о сравнительно низкой температуре полного разложения на воздухе (≈750 °С) тетраизотиоцианатодиамминхромата(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.* Тетраизотицианатодиамминхромат(III) диакватетрадиметилсульфоксид марганца(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 тетраизотиоцианатодиамминхроматов(III) марганца(II) с диметилсульфоксидом / Т. В. Уткина, Т. Г. Черкасова, Э. С. Татаринова // 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. Семянников // 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