

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-2-120-126

УДК 54-386:546[654.763]:547:[544.2.327.826.1]

### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА(III) С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ И ИНЕРТНЫМИ КОМПЛЕКСНЫМИ РОДАНИДНЫМИ АНИОНАМИ ХРОМА(III)

### THERMAL ANALYSIS OF DOUBLE COMPLEX COMPOUNDS OF LANTHANUM(III) WITH NEUTRAL ORGANIC LIGANDS AND INERT ANIONS RHODANIDE COMPLEX OF CHROMIUM(III)

Черкасова Татьяна Григорьевна,

доктор хим. наук, профессор, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Tatiana G. Cherkasova, Dr. Sc., Professor

Черкасова Елизавета Викторовна,

кандидат хим. наук, доцент, e-mail: cherkasovaliza@mail.ru

Yelizaveta V. Cherkasova, C.Sc., Associate Professor

Исакова Ирина Валериевна,

к.х.н, доцент, e-mail: iiv.htnv@kuzstu.ru

Irina V. Isakova, C.Sc., Associate Professor

Тихомирова Анастасия Владимировна,

к.х.н, доцент кафедры, e-mail: tav.htnv@kuzstu.ru

Anastasia V. Tikhomirova, C.Sc., Associate Professor

Бобровникова Алёна Александровна,

к.х.н, доцент, e-mail: baa.htnv@kuzstu.ru

Alena A. Bobrovnikova, C.Sc., Associate Professor

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,  
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

**Аннотация:** В статье представлены результаты исследования биметаллических координационных соединений. Вещества представляют собой либо кристаллогидраты, либо кристаллосольваты органических лигандов в катионах. Гексароданохромат(III)-анион значительно более устойчив к нагреванию, чем анион соли Рейнеке. Термогравиметрическим, рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим методами изучены процессы термического разложения двойных комплексных соединений лантана(III) с нейтральными органическими лигандами и анионами  $[Cr(NCS)_6]^{3-}$  и  $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$  на воздухе и в инертной атмосфере. Показано, что процессы термолитиза двойных комплексных соединений на воздухе и в инертной атмосфере имеют сходный характер и отражают многостадийные процессы потери массы. Составы твердых продуктов термолитиза на каждой стадии разложения при нагревании установлены методами рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов. Установлены составы твердых продуктов термического разложения, на воздухе при 1000 °С, представляющие собой смеси оксидов лантана(III) и хрома(III). Сделан вывод о том, что координационные соединения с инертными анионами хрома(III) пригодны для получения смешанных оксидных систем путем термического разложения двойных комплексных соединений на воздухе при относительно невысоких температурах, а некоторые из них изменяют цвет при нагревании, что может быть применено в термоиндикаторных устройствах.

**Abstract:** The article presents the results of the studies of bimetallic coordination compounds. The substances are either crystalline hydrates or crystalline solvates of organic ligands in cations. Hexarodanochrome(III) -anion is much more resistant to heating than the anion of the Reineke salt. Thermal gravimetric, X-ray phase and IR spectroscopic methods have been used to study the thermal decomposition of double complex

*lanthanum(III) compounds with neutral organic ligands and anions  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  and  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$  in air and anions in an inert atmosphere. It is shown that the processes of thermolysis of double complex compounds in air and in an inert atmosphere have a similar character and reflect multi-stage processes of mass loss. The compositions of the solid thermolysis products at each decomposition stage are heated by X-ray diffraction and IR spectroscopy. Formulations of solid products of thermal decomposition are established, in air at 1000 °C, which are mixtures of lanthanum(III) and chromium(III) oxides. It is concluded that coordination compounds with inert chromium(III) anions are suitable for the preparation of mixed oxide systems by thermal decomposition of double complex compounds in air at relatively low temperatures, and some of them change color upon heating, this can be used in thermo-indicator devices.*

**Ключевые слова:** двойные комплексные соединения, термолиз, лантан(III), хром(III).

**Key words:** double complex compounds, thermolysis, lanthanum(III), chromium(III).

В настоящее время развиваются исследования, связанные с получением различных функциональных материалов из соединений-предшественников, в том числе гибридных неорганических-органических соединений. Энергоэффективными являются способы получения гетерометаллических молекулярных материалов с протяженной структурой, которые могут быть использованы в качестве катализаторов, проводников и молекулярных магнитов, а также смешанной оксидной тонкодисперсной функциональной керамики термическим разложением двойных комплексных соединений (ДКС), состоящих из комплексных катионов и анионов, где центральными атомами являются разные металлы [1, 2]. Для развития данного направления необходимы данные о строении, физико-химических свойствах и термическом поведении ДКС-прекурсоров.

Ранее нами изучено термическое поведение ионных комплексов состава  $[\text{Ln}(\text{Cpl})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  (Cpl –  $\epsilon$ -капролактam,  $\epsilon$ - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ) [3,4]. Настоящая работа, являющаяся продолжением исследований процессов термолиза на воздухе и в инертной атмосфере ДКС с катионами – комплексами лантана(III) с нейтральными органическими лигандами и инертными комплексными роданидными анионами хрома(III), посвящена исследованию процессов термического разложения соединений составов  $[\text{La}(\text{Hniic})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где Hniic ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NCOO}$ ) – никотиновая кислота (1),  $[\text{La}(\text{L})_9][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 4\text{L}$ , где L = dmso  $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  – диметилсульфоксид (2), L = dmf  $[\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]$  – диметилформамид (3),  $[\text{La}(\text{hmpa})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ , где hmpa  $[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{PO}]$  – гексаметилфосфортриамид (4).

Термический анализ комплексов проведен на воздухе и в атмосфере аргона на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449 C Jupiter в условиях программируемого неизотермического нагрева в смеси с эталоном  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  1:1 при скорости нагрева 10 град/мин в интервале температур 25-1000°C, в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образцов 0,1 МПа.

ИК-спектры ДКС и продуктов их термолиза зарегистрированы на ИК Фурье спектрометре Cary

630 FTIR фирмы Agilent для образцов в матрицах KBr в области частот 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Рентгенофазовый анализ веществ, образующихся в результате термического разложения ДКС выполнен на дифрактометре ДРОН-УМ1 на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

ДКС 1-4 представляют собой устойчивые на воздухе бледно-сиреневые мелкокристаллические порошки, полученные прямым синтезом из смеси умеренно концентрированных водных растворов комплексной соли  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и никотиновой кислоты (1) или смесей водного раствора  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и жидких органических веществ (2-4) в интервале pH 4-6 с последующим добавлением водных растворов нитрата лантана(III). Все полученные ДКС ионного типа, состоят из сочетаний комплексных катионов и анионов, связанных между собой кулоновскими силами, внутри- и межмолекулярными водородными связями [5-7].

Комплекс 1 представляет собой кристаллогидрат, ДКС 2, 3 – кристаллосольваты органических лигандов в катионах, и такое строение соединений определяет их невысокую термостойкость. Ранее проведенные исследования показали, что анион  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  значительно более устойчив при нагревании по сравнению с анионом соли Рейнеке  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$  [8-10].

Процессы терморазложения ДКС 1 на воздухе (рис.1) и в инертной атмосфере имеют сходный характер, кривые ТГ отражают многостадийные процессы потери массы. На начальном этапе термолиза (до 96°C на воздухе, до 130°C в аргоне) кривые ТГ регистрируют сравнительно небольшие потери массы: 2,92 и 3,46% на воздухе и в аргоне соответственно, что соответствует процессу частичной дегидратации комплекса (расчет 3,67%), сопровождающемуся двумя эндозффектами. Далее завершается отщепление внешнесферных молекул воды и ступенчато разлагаются катионная и анионная части ДКС. Термолиз катиона начинается с отщепления координированных молекул воды, полное удаление которых происходит при 201°C. Потеря массы при удалении всех молекул воды составляет 7,43% (вычислено 7,34%). Протекание этих процессов подтверждается отсутствием соответствующих полос на ИК-спектре про-

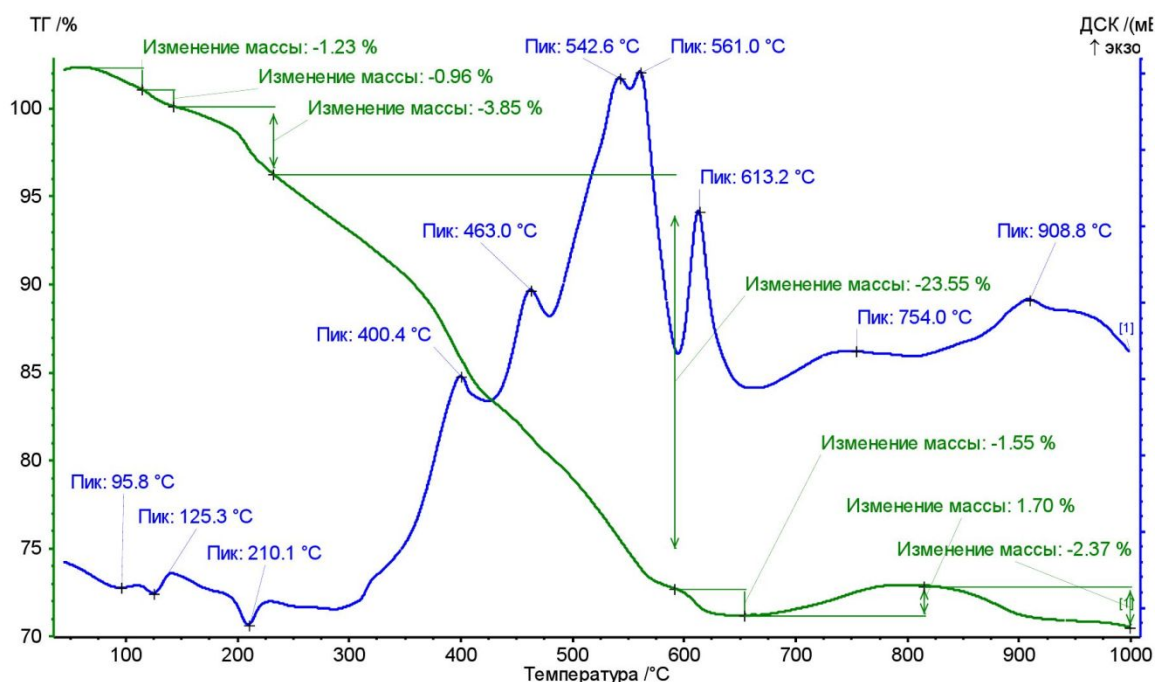


Рис. 1. Термограмма разложения ДКС 1 на воздухе  
Fig. 1. Thermogram of decomposition of DKC 1 in the air

дукта термолита 1. Ступенчато в интервале температур до 590°C полностью отщепляются и выгорают роданидные и органические лиганды. При 400°C на ИК-спектре продукта разложения полностью отсутствуют полосы, относящиеся к частотам валентных и деформационных колебаний изотиоцианатного лиганда, равные соответственно 2080, 752 и 510  $\text{см}^{-1}$  [11], в то время как полосы, характеризующие  $\text{N}^{\text{III}}$ , в частности,  $\nu(\text{CO})=1580 \text{ см}^{-1}$ , еще сохраняются. Повышение прочности катиона можно объяснить бидентатностью органического лиганда вследствие имино-аминной таутомерии  $\text{N}^{\text{III}}$ , приводящей к полимерному строению катиона за счет бидентатно-мостиковой функции молекул  $\text{N}^{\text{III}}$  [5]. Вместе с тем, процессы термолита трудно разделить, так как в указанном интервале происходит непрерывная потеря массы с экстремумами на кривых ДСК 402,6; 452,2 и 506,1°C. По достижении температуры 600°C потеря массы максимальна ( $\Delta m$  около 58%). Далее на воздухе происходит образование смеси  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , остаточная масса при 999,2°C составляет 31,73%.

Кривые нагревания на воздухе комплекса 2 представлены на рис. 2. Разложение соединения начинается одновременно с плавлением при нагревании выше 60°C. Эндотермические эффекты на кривой ДСК при 79,1 и 142,4°C с общей потерей массы 7,52% можно отнести к удалению двух молекул аммиака и двух молекул сольватированного dmsO. На ИК спектре продукта разло-

жения комплекса при температуре 160°C отсутствуют полосы пропускания, характерные для  $\text{NH}$ -групп аммиака. В интервале температур 150-160°C соединение необратимо изменяет окраску из малиновой в зеленую. При дальнейшем нагревании до 275°C с происходит максимальная потеря массы образца (39,8%) с наивысшей скоростью – полное разрушение комплексного катиона (удаляются девять координированных молекул dmsO) с одновременным разложением аниона. В области высоких температур происходит догорание продуктов термолита с образованием смеси  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При температуре 800 °C остаточная масса составляет 39,98%.

При нагревании соединения 3 происходят аналогичные процессы (рис.3). Разложение характеризуется эндотермическими и экзотермическими эффектами на кривых ДСК, сопровождающиеся резкой потерей массы образцов на кривых ТГ и ДТГ. Комплекс начинает разлагаться на воздухе при температуре выше 70°C, первые два эндотермических эффекта при 107,8 и 205,2°C можно отнести к удалению сольватированных молекул dmf и молекул аммиака – общая потеря массы 7,44%. Максимальная скорость потери массы с наибольшей убылью (40,6 %) достигается при 308°C (экзоэффект). Выше 500°C продолжается разложение с окислением продуктов термолита. Твердые продукты термического разложения комплекса 3 при 750 °C представляют собой смесь оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [12], остаточная масса 40,52%.



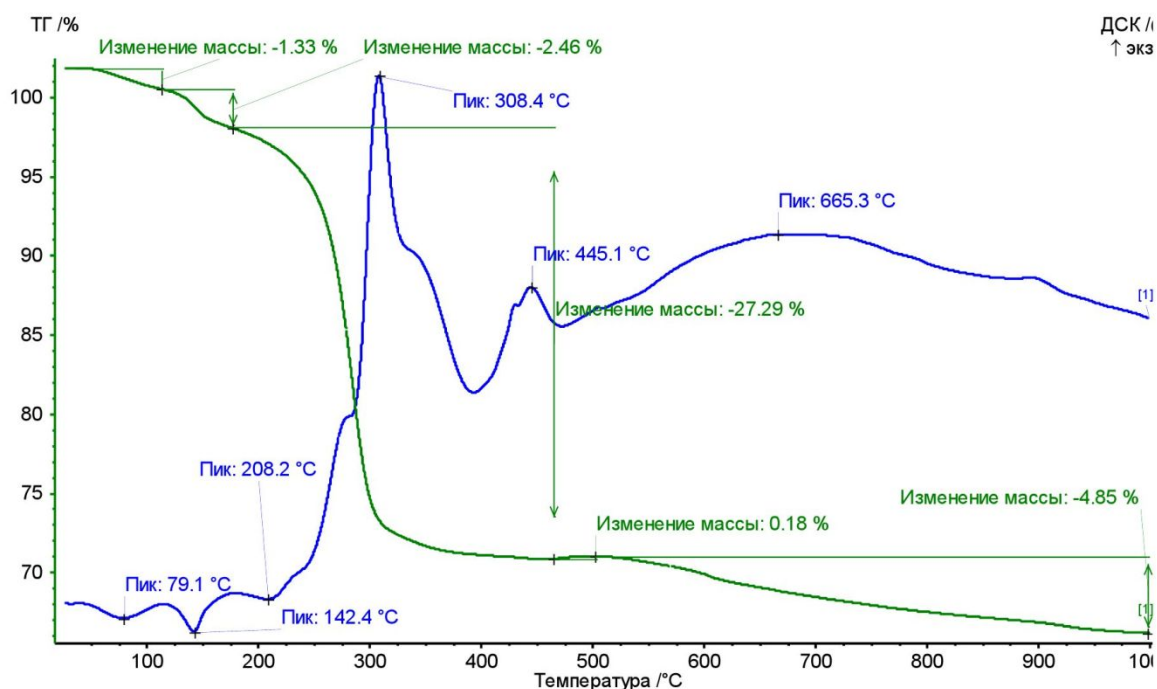


Рис. 2. Кривые нагрева на воздухе комплекса 2  
Fig. 2. Curves of heating complex 2 in the air

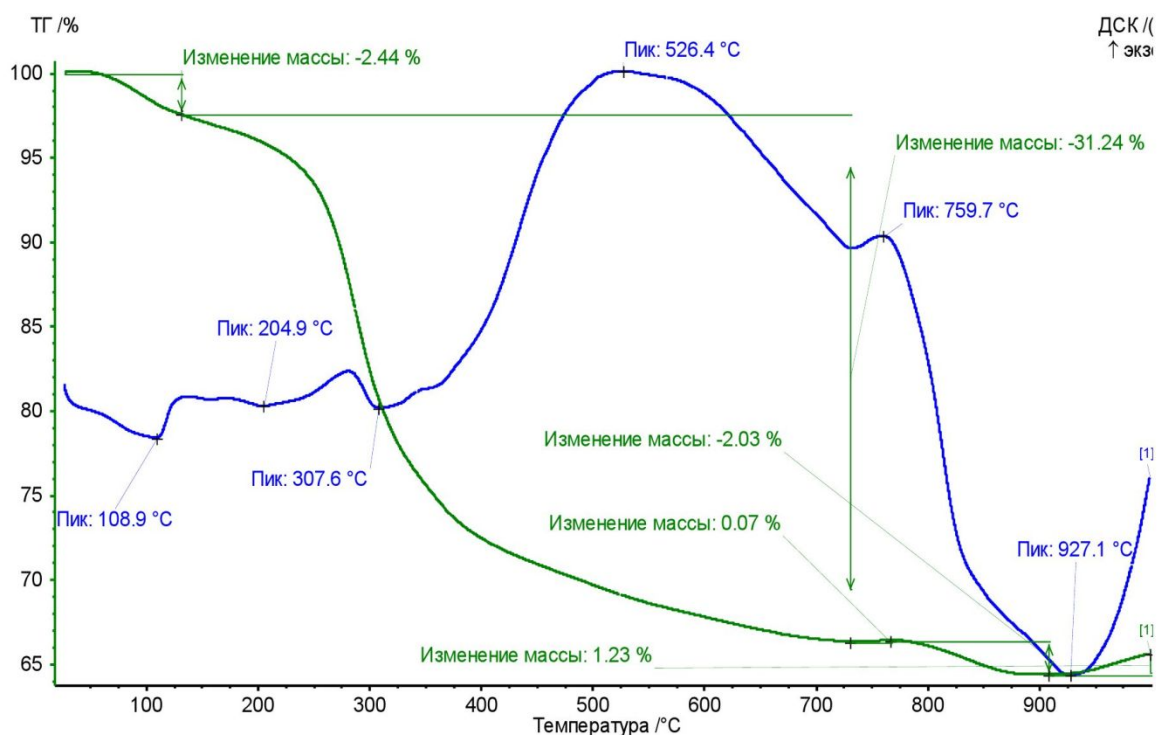


Рис. 3. Кривые нагрева в инертной атмосфере аргона комплекса 3  
Fig. 3. Curves of heating complex 3 in an inert atmosphere of argon

Процесс термоллиза ДКС 4 (рис. 4) носит сложный характер и включает несколько стадий. Экзоэффект в температурном интервале 95-130°C ( $\Delta m \approx 5\%$ ) соответствует разложению комплекса

с отщеплением и выгоранием молекул аммиака и началом удаления молекул  $h\nu\mu\alpha$ . На ИК спектре продукта разложения при 200°C наблюдается ослабление полос поглощения валентных колеба-

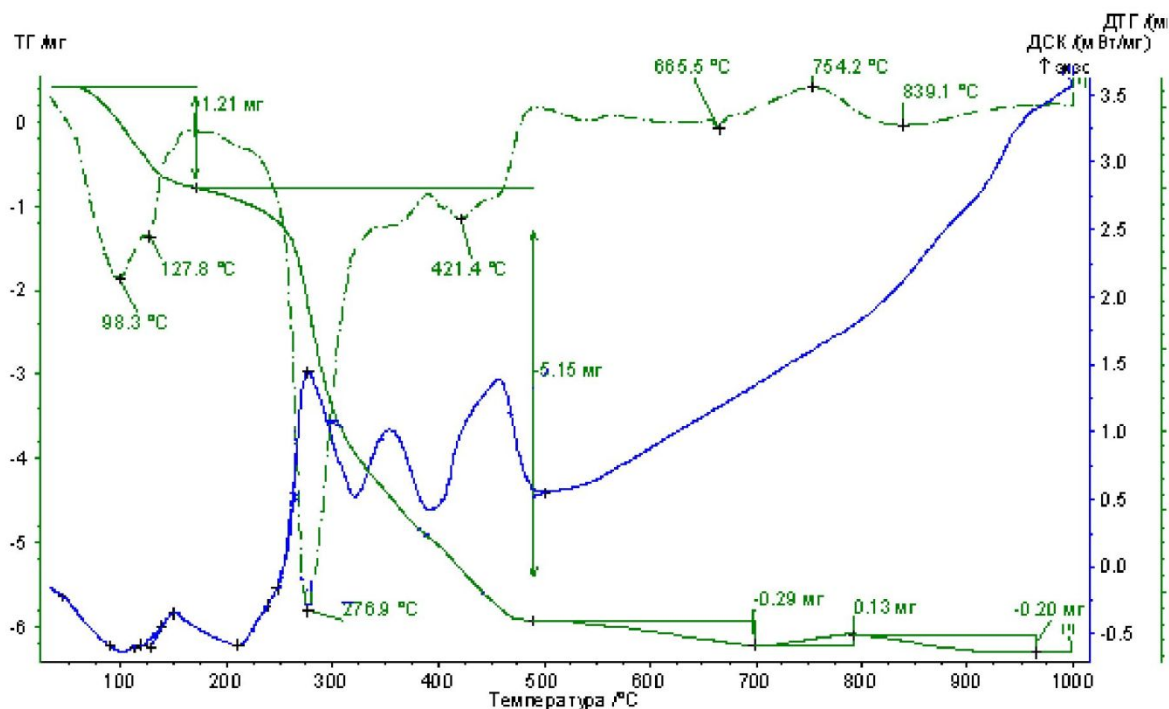


Рис. 4. Термограмма нагрева соединения 4 на воздухе  
Fig. 4. Thermogram of decomposition of compound 4 in the air

ний NH-групп аммиака ( $\nu(\text{NH})=3222, 3151 \text{ см}^{-1}$ ) и групп P-O ( $\nu(\text{PO})=1302, 1262 \text{ см}^{-1}$ ), остаются основные полосы поглощения изотиоцианатных групп ( $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CS})$ ,  $\delta(\text{NCS})$ ). Основная потеря массы происходит в диапазоне 130-500°C и начинается относительно пологим участком кривой ТГ с переходом на круто ниспадающий участок. На кривой ДТГ обсуждаемый диапазон представлен двумя экзоэффектами с экстремумами 276,9; 421,4°C, обусловленными разложением образца и испарением продуктов разложения. Потеря массы на данном этапе ( $\Delta m \approx 22\%$ ) соответствует разложению и сгоранию молекул  $\text{hmpa}$  и анионных частей комплекса. Кривые нагрева в атмосфере аргона и на воздухе имеют сходный характер. Отличительной особенностью разложения комплекса в аргоне является один экстремум на кривой ДСК при температуре 536°C, тогда как на воздухе деградация является ступенчатой. Хотя потеря массы по достижении 600°C практически идентична и составляет  $\approx 27\%$ .

Все ДКС мало устойчивы к нагреванию, что связано с наличием сольватированных молекул воды (вещество 1) или органических молекул

(комплексы 2, 3), а также координированного аммиака в анионах соли Рейнке. Поскольку структурные типы представленных соединений одинаковы: кристаллы моноклинные, пр.гр.  $P2_1/n$ , различия в термическом поведении 1 определяются полимерным строением катиона. Центральные атомы в ДКС также одинаковы, следовательно, на термическое поведение веществ оказывает влияние природа лигандов.

Следует отметить, что при нагревании вещества 1 до температуры 125-130°C происходит изменение его окраски из сиреневой в темно-зеленую, при охлаждении восстанавливается первоначальный цвет, то есть переход является обратимым, что применяется в термоиндикаторных устройствах [13-15]. В комплексах с рейнекат-анионами изменение окраски является необратимым. Координационные соединения с инертными анионами хрома(III) пригодны для получения смешанных оксидных систем путем термического разложения двойных комплексных соединений на воздухе при относительно невысоких температурах..

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печенюк С. И. Свойства двойных комплексных соединений / С. И. Печенюк, Д. П. Домонов // Журн. структ. химии, 2011. – Т.52. – № 2. – С. 419-435.
2. Синтез и свойства двойных комплексных солей  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  и  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]_2$  / Печенюк С. И. и др. // Коорд. химия, 2006. – Т. 32. – № 8. – С. 597-599.

3. Термический анализ комплексов гекса(изотиоцианато)хроматов(III) редкоземельных элементов(III) с  $\epsilon$ -капролактамом / Черкасова Е. В. и др. // Журн. неорган. химии, 2009. – Т. 54. – № 10. – С. 1700-1704.
4. Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) окта( $\epsilon$ -капролактама)лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием / Вировец А.В. и др. // Журн. структ. химии, 2009. – Т. 50. – № 1. – С. 144-155.
5. Синтез, кристаллическая структура и особенности строения гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантана(III) и неодима(III) с никотиновой кислотой / Черкасова Е.В. и др. // Журн. неорган. химии, 2013. – Т. 58. – № 9. – С. 1165-1171.
6. Рентгеноструктурное исследование кристаллических продуктов взаимодействия нитрата лантана(III), тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония и диметилсульфоксида в водном растворе / Исакова И. В. и др. // Журн. неорган. химии, 2012. – Т. 57. – № 9. – С. 1303-1308.
7. Preparation and structure of double complex compounds  $[\text{La}(\text{HMPA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  / Bobrovnikova A. A. et al. // Procedia Chem., 2014. – V. 10. – P. 530-534.
8. Lancas F. M., Collins C. H., Collins K. E. / Quimica Nova, 1987. – V. 10. – № 3. – P. 171.
9. Dobrzanska L., Wrzeszcz G., Grodzicki A., Rozploch F. // Polish J. Chem., 2000. – V. 74. – P. 1071.
10. Сравнительная характеристика термоустойчивости двойных комплексных солей с тиоцианат-анионами хрома(III) / Черкасова Е.В., Исакова И.В., Черкасова Т.Г. // Ползуновский вестник, 2011. – № 4-1. – С. 34.
11. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Келера, В. В. Скопенко. – Киев: Вища шк., 1981. – 360 с.
12. Пакет прикладных программ для РФА. Версия JCPDS. Program Ident. 1997. V.1.C.30.
13. Абрамович Б.Г. Цветовые индикаторы температуры / Б.Г. Абрамович, В.Ф. Картавцев. – М.: Энергия, 1978. – 216 с.
14. Фомичева Т.Н. Химия и технология пигментов. Кристалличность неорганических пигментов. – Москва: РХТУ, 1981. – 32 с.
15. Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин – Ленинград: Госхимиздат, 1960. – 757 с.

## REFERENCES

1. Pechenyuk S. I. Properties of double complex compounds / S. I. Pechenyuk, D. P. Domonov // J. struct. chemistry, 2011. Vol.52, - No. 2. – P. 419-435.
2. Synthesis and properties of double complex salts  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]_2$  and  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  / Pechenyuk S. I. et al. // Coord. chemistry, 2006. – Vol. 32. - No. 8. - P. 597-599.
3. Thermal analysis of hexa complexes (isothiocyanato)of chromates(III) of rare earth elements (III) with  $\epsilon$ -caprolactam / Cherkasova E. V. et al. // J. inorg. chemistry, 2009. Vol 54. - No. 10. – P. 1700-1704.
4. Structural types of hexa(isothiocyanato)chromates(III) octa( $\epsilon$ -caprolactam)lanthanides (III). Phase transition with reversible twinning / Virovets A.V. et al. // J. struct. chemistry, 2009. - T. 50. - No. 1. – P. 144-155.
5. Synthesis, crystal structure and structure features of hexa (isothiocyanato)chromates (III) of lanthanum(III) and neodymium(III) complexes with nicotinic acid / Cherkasova E. V. et al. // J. inorg. chemistry, 2013. – Vol. 58. - No. 9. – P. 1165-1171.
6. X-ray diffraction study of crystalline products of interaction of lanthanum nitrate(III), Tetra(isothiocyanato)deaminate(III) ammonium and dimethyl sulfoxide in aqueous solution / Isakov V. I. et al. // J. inorg. chemistry, 2012. - T. 57. - No. 9. – S. 1303-1308.
7. Preparation and structure of double complex compounds  $[\text{La}(\text{HMPA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  / Bobrovnikova A. A. et al. // Procedia Chem., 2014. - V. 10. - P. 530-534.
8. Lancas F. M., Collins C. H., Collins K. E. / Quimica Nova, 1987. - V. 10. – No. 3. - P. 171.
9. Dobrzanska L., Wrzeszcz G., Grodzicki A., Rozploch F. // Polish J. Chem., 2000. - V. 74. - P. 1071.
10. Comparison of thermostability of double complex salts with thiocyanate-anion of chromium(III) / Cherkasova E. V., Isakov I. V., Cherkasova T. G. // Bulletin of polzunovskii, 2011. - №4-1. - P. 34.
11. Chemistry pseudohalogens / Under the editorship of A. M. Golub, H. köhler, V. V. Skopenko. – Kiev: Vyscha SHK., 1981. - 360 sec.
12. A software package for powder x-ray diffraction. Version of JCPDS. Program Ident. 1997. V. 1.P. 30.

13. Abramovich B. G. Color temperature indicators / B. G. Abramovich, V. F. Kartavtsev. - Moscow: Energy, 1978. - 216 p.
14. Fomicheva T. N. Chemistry and technology of pigments. Crystallinity of inorganic pigments. – Moscow: University, 1981. - 32 p.
15. Belenky E. F. Chemistry and technology of pigments / Belenky E. F., Riskin I. V. – Leningrad: Goskhimizdat, 1960. - 757 p.

Поступило в редакцию 19.04.2018

Received 19.04.2018