ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 54-386: [546.763+546.712]

Т.В. Буланова, Т.Г. Черкасова

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАММИНХРОМАТА (III) МАРГАНЦА (II)

В последнее время значительное внимание уделяется низкотемпературным методам получения оксидов в виде мелкодисперсных порошков. В этом плане представляет интерес изучение комплексов металлов с анионом соли Рейнеке, при термическом разложении которых образуется смесь высокодисперсных оксидов металлов.

Тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III) марганца(II) - $Mn[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2 \cdot 2H_2O$ получен по методике [1]. Термическое разложение комплекса изучалось на воздухе и в инертной атмосфере. С помощью масс-спектрометрического анализа установили состав продуктов термолиза.

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) и масс-спектры 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.

ИК спектр регистрировали на ИК спектрометре System-2000 фирмы Bruker с Фурье преобразованием в интервале 4000-400 см$^{-1}$. Вещество запрессовывалось в таблетки с матрицей KBr.

Размеры частиц продуктов разложения комплексных соединений снимали на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM 6490 LA фирмы JEOL.

Процесс дегидратации соединения $Mn[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2 \cdot 2H_2O$ начинается при температуре свыше 50 °С на воздухе, 70 °С - в инертной атмосфере.

Процесс дегидратации на воздухе идет в две ступени, а в гелии в одну ступень, что соответст-

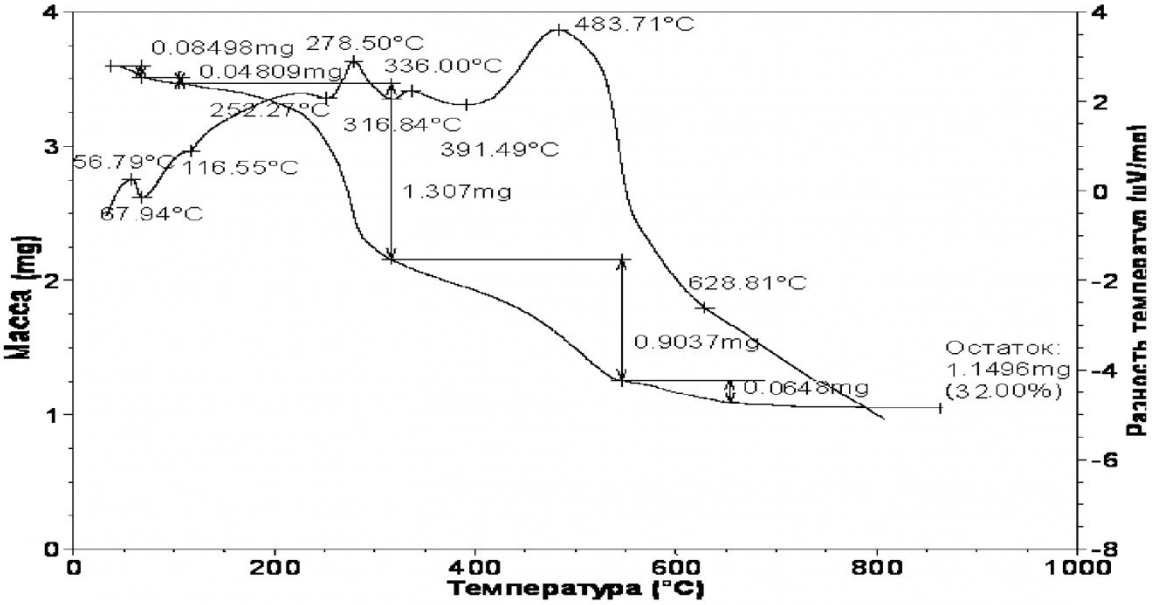

Рис.1. Термограмма $Mn[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании на воздухе

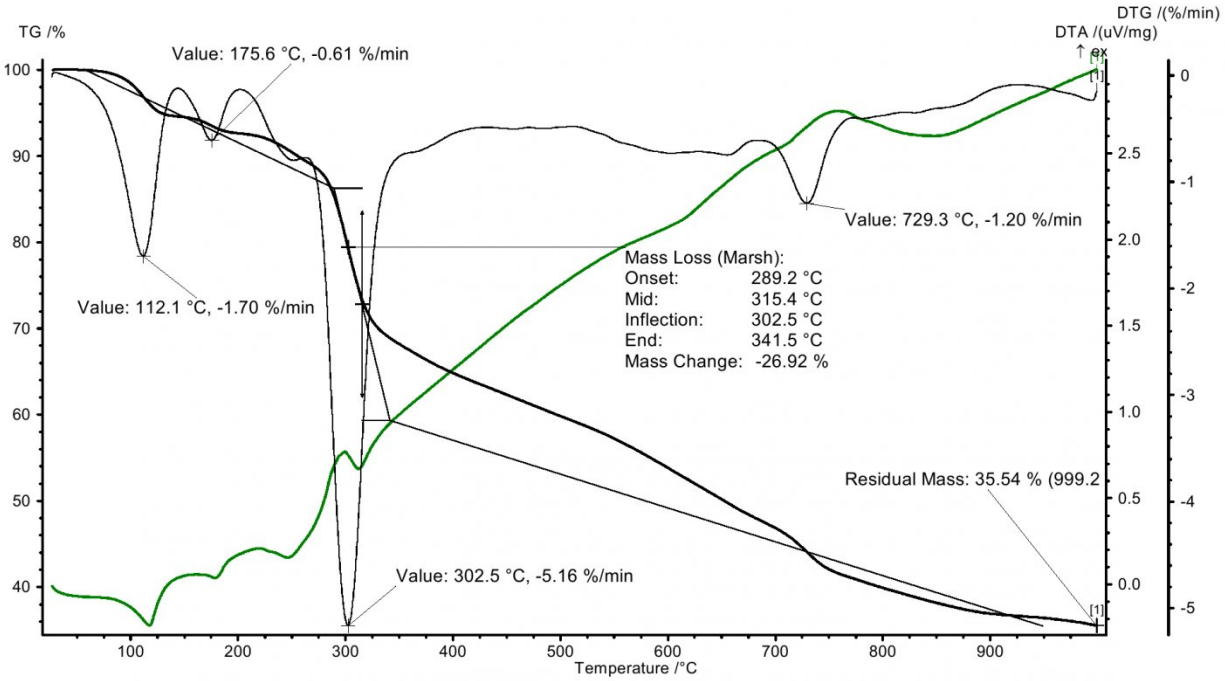

Рис.2. Дериватограмма $Mn[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании в инертной атмосфере

вует потере массы 4 и 5% соответственно. Вычисленная потеря массы, соответствующая отщеплению двух молекул воды, составляет 5%.

На ИК спектрах твердого остатка комплекса, нагретого до температуры 100 °С отсутствуют полосы поглощения молекул воды. При увеличении температуры от 117 °С на воздухе начинается разложение анионной части и окисление продуктов распада.

По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты разложения и окисления комплекса при температуре свыше 800 °С состоят из Mn_3O_4 и Cr_2O_3. Масса остатка при термолизе на воздухе при температуре 800 °С составляет 32% от исходной, вычислено 32 %.

Полученные мелкодисперсные биметаллические оксидные порошки имеют размер частиц в диапазоне 10-50 мкм.

При увеличении температуры в интервале 130-289 °С в инертной атмосфере идет процесс испарения аммиака, с максимальной скоростью при температурах 176 °С и 250 °С, сопровождаемый двумя эндотермическими эффектами на кривой ДТА. Потеря массы составляет 9%. Дальнейшее увеличение температуры до 289-342 °С ведет к разложению изотиоцианат-ионов. Максимальная скорость разложения достигается при температуре 303 °С с потерей массы 27%.

Анализируя масс-спектры, установили состав продуктов термолиза при различных температурах в газовой фазе. Так при температуре 100 °С преимущественно регистрируется ионы H_2O^+, при 200 °С – NH_3^+, при 300 °С – CS_2^+, при 400-700 °С – CN^+.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уткина, Т.В.* Тетраизотиоцианодиамминхроматы (III) марганца(II), никеля(II), кобальта(II), кадмия(II), цинка(II), меди(II), ртути(II)/ Т.В. Уткина, Е.А. Герасимова, Т.Г.Черкасова // Изв. вузов, 2009. -Т. 52. -Вып.8.- С. 51-52.

Авторы статьи

Буланова
Татьяна Владимировна:
канд.хим.наук, старший преподаватель каф.химии и технологии неорганических веществ КузГТУ.
Тел.: (384-2) 39-69-56.

Черкасова
Татьяна Григорьевна:
докт.хим.наук, профессор, директор Института химических и нефтегазовых технологий КузГТУ.
Тел.: (384-2) 39-69-56.
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru