

УДК 546.784'32'267':543:226

В. Ковбашин

(Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя)

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})_8]2\text{H}_2\text{O}$.

Літературні дані про термогравіметричні дослідження ціанідних комплексів вольфраму далеко неповні, а для більшості сполук взагалі відсутні. В той же час цей метод досить ефективно був використаний при вивченні ферроціанідних комплексів, а також нітрозопентаціанідних комплексів деяких d – металів.

Комплексна сполука $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})_8]2\text{H}_2\text{O}$ синтезована та ідентифікована згідно [1]. Термоліз ціанокомплексу $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})_8]2\text{H}_2\text{O}$ досліджували методом ДТА на дериватографі OD – 102 в інтервалі 20 °С - 900 °С. Зразки нагрівали зі швидкістю 10 °С за хвилину в атмосфері аргону. Склад твердих залишків ідентифікували на основі даних хімічного та рентгенофазового аналізів на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 з використанням спеціальної термічної приставки, яка дозволяє досліджувати один і той же зразок в інертній атмосфері в різних температурних умовах. Газоподібні продукти термолізу аналізувати хроматографічним методом. Наявність в продуктах термолізу ціаніду амонія, а також диціану підтверджувались якісними реакціями.

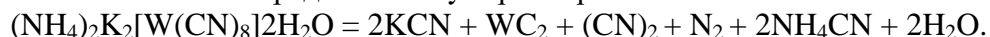
Вольфрам і калій визначили ваговим методом у вигляді WO_3 і K_2SO_4 , азот і вуглець – за методом Дюма.

Перший ендотермічний ефект, з максимумом при 90 °С, згідно даних хроматографічного аналізу, відповідає дегідратації комплексної сполуки. На кривій ТГ в цей час зафіксована втрата маси зразку на 6,9% що відповідає відщепленню двох молекул води (% H_2O теоритичний 6,82%). Максимум слідуючого ендоефекту спостерігається при 160 °С. Він зумовлений виділенням двох молекул ціаніду амонія. На кривій ТГ в цій області зафіксована втрата маси зразку на 17,5% (% NH_4CN теоритичний 17,39%). Виділення ціаніду амонія підтверджено даними хімічного та хроматографічного аналізів. У твердому залишку на цій стадії термолізу появляється гексаціановольфрамат (IV) калія $\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})_6]$, який ідентифікований за рентгенограмою індивідуальної сполуки. Утворення $\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})_6]$ підтверджується також даними хімічного аналізу твердого залишку. Ціанокомплекс $\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})_6]$ при досяганні температури 360 °С дисоціює на WC_2 , і KCN з виділенням диціану і азоту, що підтверджується даними рентгенофазового, хімічного та хроматографічного аналізів. Цим процесам на дериватограмі відповідають два ендоефекти в інтервалах 360 °С - 440 °С і 460 °С - 500 °С, які можна представити слідуючим рівнянням:



Загальна втрата маси зразку, яка зафіксована в інтервалі 360 °С - 750 °С, складає 19,8%, а розрахована теоритично згідно вище приведеного рівняння складає 19,14%.

Повний процес термолізу вихідної солі $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})_8]2\text{H}_2\text{O}$ згідно запропонованої схеми можна представити сумарним рівнянням:



Література.

1. Ковбашин В.И. Синтез и физико-химическое исследование цианокомплексов вольфрама (IV), (II) и (0) // Тезисы докладов Республиканской конференции молодых учёных “Актуальные проблемы химической науки и производства”. – Днепропетровск. – 1984. – с.17.