

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ КООРДИНАЦІЙНОГО ЦІАНІДУ $\text{Cs}_4[\text{WO}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]4\text{H}_2\text{O}$

Методами ДТА, ІЧ спектроскопії, рентгенофазового, хроматографічного та хімічного аналізів досліджений процес термічної дисоціації аквооксотетраціановольфрамату (II) цезія $\text{Cs}_4[\text{WO}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]4\text{H}_2\text{O}$ в атмосфері аргону при швидкості нагріву 10°C за хвилину.

Перший ендотермічний ефект для координаційного ціаніду $\text{Cs}_4[\text{WO}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]4\text{H}_2\text{O}$ згідно даних хроматографічного аналізу, відповідає виділенню кристалогідратної води. На цій стадії термолізу в інтервалі 40°C - 147°C ($T_{\text{max}} = 110^\circ\text{C}$) відокремлюються чотири молекули кристалогідратної води. Втрата маси зразку на цій стадії – 7,31% ($\% \text{H}_2\text{O}_{\text{теор.}} = 7,79$), а значення енергії активації виділення кристалогідратної води складає 15,26 кДж/моль.

Другий ендотермічний ефект для даного координаційного ціаніду знайдений в інтервалі температур 147°C – 305°C ($T_{\text{max}} = 227^\circ\text{C}$). На цій стадії термічної дисоціації відокремлюється молекула координаційної води, що підтверджується даними хроматографічного та хімічного аналізів. Втрата маси зразку на цій стадії термолізу – 2,31% ($\% \text{H}_2\text{O}_{\text{теор.}} = 2,11$), а значення енергії активації виділення координаційної води складає 104,02 кДж/моль. Рентгенографічно встановлено, що в твердому залишку на цій стадії термолізу появляються лінії оксотетраціановольфрамату (II) цезія $\text{Cs}_4[\text{WO}(\text{CN})_4]$ ідентифікованого за рентгенограмою індивідуальної сполуки. Твердий залишок на цій стадії термолізу набуває світло-зеленого кольору, який характерний для $\text{Cs}_4[\text{WO}(\text{CN})_4]$.

Наступний екзотермічний ефект для координаційного ціаніду $\text{Cs}_4[\text{WO}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]4\text{H}_2\text{O}$ зафіксований в інтервалі температур 345°C – 540°C ($T_{\text{max}} = 500^\circ\text{C}$). За даними рентгенофазового і хімічного аналізів твердого залишку цей ефект відповідає утворенню координаційного ціаніду $\text{Cs}_4[\text{W}(\text{CN})_4]$. Хроматографічно в газовій фазі виявлено виділення кисню. Окислення і виділення кисню із координаційної сфери $\text{Cs}_4[\text{WO}(\text{CN})_4]$ приводить до відновлення $\text{Cs}_4[\text{WO}(\text{CN})_4]$ до $\text{Cs}_4[\text{W}(\text{CN})_4]$. Втрата маси зразку на цій стадії термолізу за даними кривої ТГ складає 1,92% ($\text{O}_{2\text{теор.}} = 1,91$), що відповідає виділенню із нього одного атому кисню. Твердий залишок на цій стадії термічної дисоціації набуває характерного для $\text{Cs}_4[\text{W}(\text{CN})_4]$ темно-коричневого кольору. На повітрі твердий залишок швидко окислюється і набуває світло-зеленого кольору, який характерний для $\text{Cs}_4[\text{WO}(\text{CN})_4]$.

Ендотермічний ефект з максимумом при 550°C характеризує розпад ціанокомплексу $\text{Cs}_4[\text{W}(\text{CN})_4]$ з утворенням продуктів чорного кольору. Твердий залишок аналізували хімічним методом. В газовій фазі хроматографічно встановлено виділення диціану і азоту. На дифрактограмі твердого залишку знайдені лінії CsCN , WN , WC , W_2C , Cs , C .

Описаний вище процес термолізу аквооксотетраціановольфрамату (II) цезія $\text{Cs}_4[\text{WO}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]4\text{H}_2\text{O}$ можна подати наступними рівняннями:

