

УДК 546.784'32'267:543:226

**В.Ковбашин, канд. хім. наук**

*Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя*

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ КООРДИНАЦІЙНОГО ЦІАНІДУ $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$

*Досліджено процес термолізу ціанідного комплексу вольфраму  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  в атмосфері аргону. Встановлено, що в процесі термолізу  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  утворюються комплексні сполуки  $\text{Na}_4[\text{WO}(\text{CN})_4]$  і  $\text{Na}_4[\text{W}(\text{CN})_4]$ .*

### Умовні позначення

**ДТА** – диференційний термічний аналіз;

**ТГА** – термогравіметричний аналіз;

**ТГ** – термогравіметрія.

Дериватографічний метод дослідження, що дозволяє стежити за процесом термолізу досліджуваної сполуки та тепловими ефектами, що супроводжують її розпад, і втрату маси зразка в динаміці, ефективно використовується при вивченні ціанокомплексів d-металів [1,2,3]. Літературні дані про дериватографічні дослідження ціанокомплексів вольфраму з координаційним числом 6, що мають значні відновні властивості, далеко не повні [4], а для багатьох ціанокомплексів вольфраму взагалі відсутні.

Метою даної роботи є дослідження процесу термолізу координаційного ціаніду вольфраму  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$ .

Координаційний ціанід вольфраму  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  одержаний та ідентифікований згідно з [5]. Процес термолізу ціанокомплексу  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  досліджували методом ДТА на дериватографі системи Паулік-Єрдей в інтервалі 20°C-900°C. Зразки нагрівали із швидкістю приблизно 10°C за хвилину в атмосфері аргону. Склад твердих залишків ідентифікували на основі даних хімічного та рентгенофазового аналізів на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 з використанням спеціального термічного приладка, що дозволив досліджувати той самий зразок в інертній атмосфері у різних температурних умовах. Газоподібні продукти термолізу аналізували хроматографічним методом.

Вольфрам визначали гравіметричним методом у вигляді  $\text{WO}_3$  [6], натрій – методом полум'яної фотометрії, а нітроген і карбон – за методом Дюма.

Дериватограма ціанокомплексу вольфраму  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  подана на рис.1.

Перший ендотермічний ефект для координаційного ціаніду  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  згідно з даними хроматографічного аналізу відповідає виділенню кристалогідратної води. Цей процес має дві стадії. На першій, в інтервалі 130°C-155°C ( $T_{\text{max}}=138^\circ\text{C}$ ) відокремлюється одинадцять молекул води, а потім, в інтервалі 155°C-195°C ( $T_{\text{max}}=185^\circ\text{C}$ ), виділяється дванадцята молекула води. На першій стадії, на кривій ТГ, зафіксована втрата маси зразка на 31,38% ( $\% \text{H}_2\text{O}$  теор.=31,55), а на другій – 2,89% ( $\% \text{H}_2\text{O}$  теор.=2,87%).

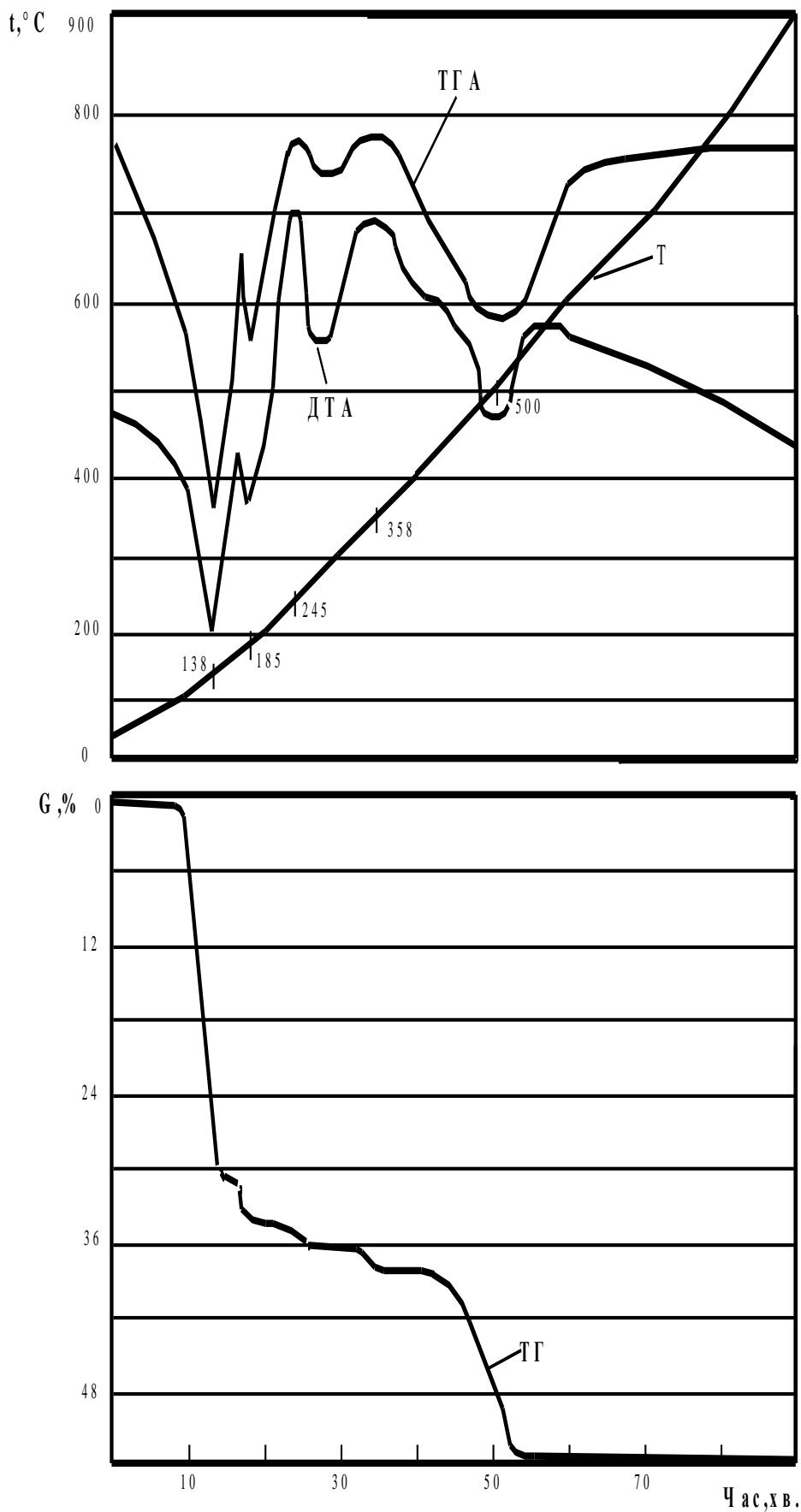


Рис.1. Дериватограма ціанокомплексу  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Схема процесу термолізу  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN}_4)]12\text{H}_2\text{O}$ 

Схема процесу	Склад твердого залишку	Склад газової фази	Температурний інтервал °С	Теоретично, %					Знайдено, %				
				Втрати маси	W	Na	C	N	Втрати маси	W	Na	C	N
$\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN}_4)]12\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN}_4)]\text{H}_2\text{O} + 11\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN}_4)]\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	130-155	31,55	42,77	21,39	11,18	13,03	31,38	42,33	21,28	11,17	13,02
$\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN}_4)]\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN}_4)] + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN}_4)]$	$\text{H}_2\text{O}$	155-195	2,87	44,64	22,33	11,66	13,60	2,89	44,57	22,27	11,53	13,59
$2\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN}_4)] = 2\text{Na}_4[\text{WO}(\text{CN}_4)] + \text{O}_2$	$\text{Na}_4[\text{WO}(\text{CN}_4)]$	$\text{O}_2$	195-260	2,55	46,44	23,23	12,14	14,15	2,78	46,32	23,15	12,08	14,11
$2\text{Na}_4[\text{WO}(\text{CN}_4)] = 2\text{Na}_4[\text{W}(\text{CN}_4)] + \text{O}_2$	$\text{Na}_4[\text{W}(\text{CN}_4)]$	$\text{O}_2$	345-452	2,54	48,40	24,21	12,65	14,75	1,66	48,23	24,20	12,58	14,75
$8\text{Na}_4[\text{W}(\text{CN}_4)] = 4\text{NaCN} + 2\text{WN} + 2\text{WC} + 2\text{W}_2\text{C} + 28\text{Na} + 20\text{C} + 11\text{N}_2$	$\text{NaCN}, \text{WN}, \text{WC}, \text{W}_2\text{C}, \text{Na}, \text{C}$	$(\text{CN})_2, \text{N}_2$	480-510	14,37	55,99	28,01	12,80	3,20	15,28	55,28	27,92	12,44	3,06

Наступний екзотермічний ефект для даного ціанокомплексу знайдений в інтервалі температур 195°C-260°C (T<sub>max</sub>=245°C). Рентгенографічно встановлено, що у твердому залишку на цій стадії термолізу з'являються лінії оксотетраціановольфрамату натрію Na<sub>4</sub>[WO(CN)<sub>4</sub>], (рис.2) ідентифікованого за рентгенограмою індивідуальної сполуки, а в газовій фазі хроматографічним методом виявлена наявність кисню.

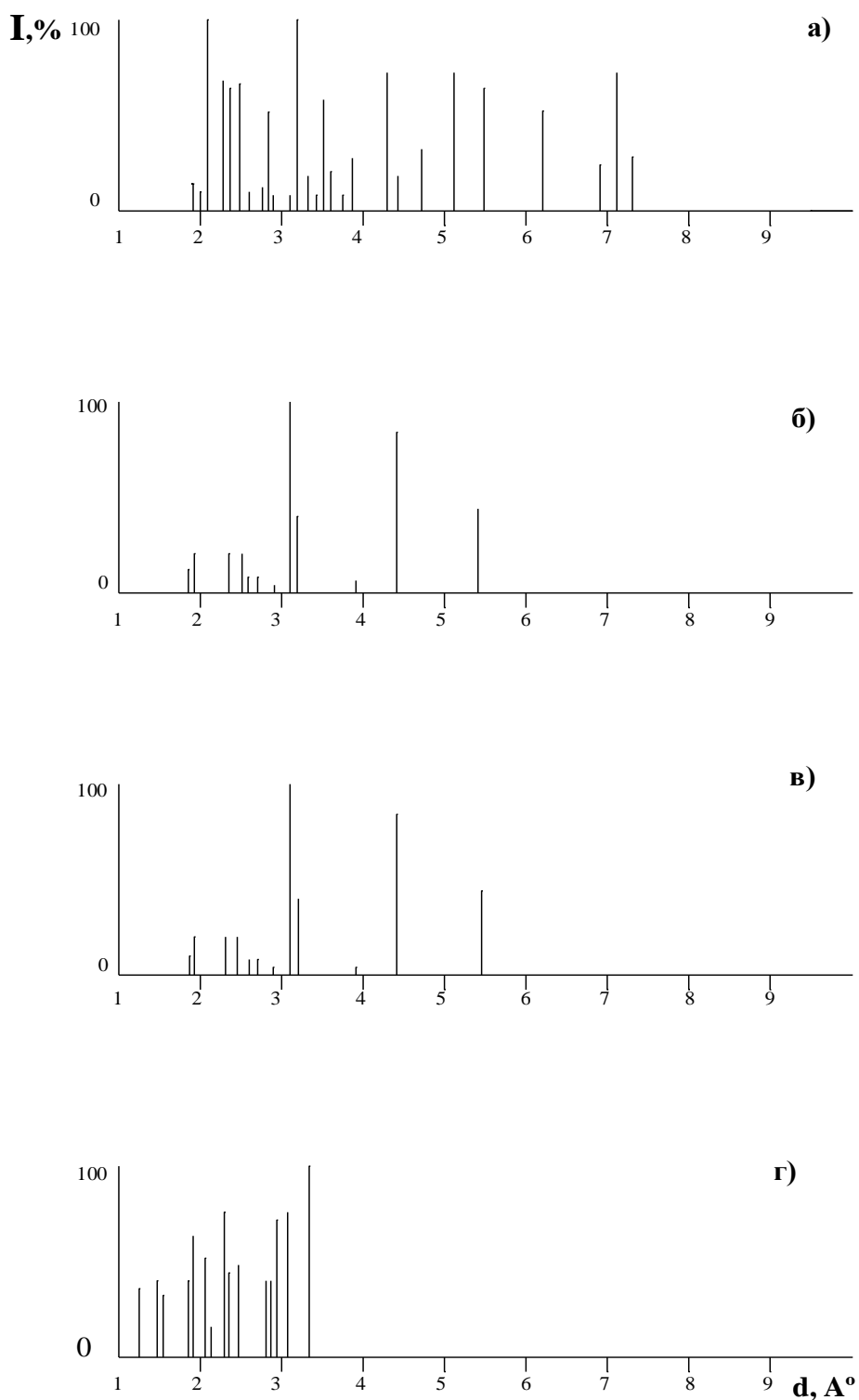


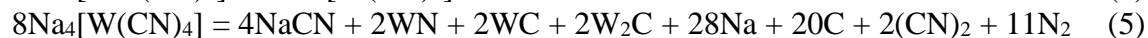
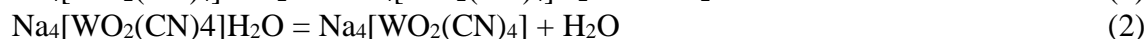
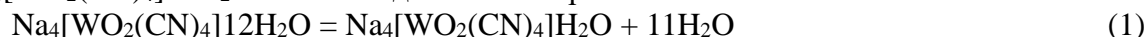
Рис.2. Штрихдіаграма рентгенограм:  
 а) сполуки Na<sub>4</sub>WO<sub>2</sub>[(CN)<sub>4</sub>]12H<sub>2</sub>O. Твердих залишків солі Na<sub>4</sub>WO<sub>2</sub>[(CN)<sub>4</sub>] нагрітої до:  
 б) 260°C; в) 452°C; г) 510°C.

Окислення і виділення кисню із координаційної сфери діоксотетраціановольфрамату приводить до відновлення сполуки  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]$  до  $\text{Na}_4[\text{WO}(\text{CN})_4]$ , що підтверджують також результати хімічного аналізу (табл.1). Втрата маси ціанокомплексу  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  за кривою ТГ становить 2,78% ( $\% \text{O}_2$  теор.= 2,55), що відповідає виділенню із нього одного атому кисню.

В інтервалі температур  $345^\circ\text{C}$ - $452^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{max}}=358^\circ\text{C}$ ) для ціанокомплексу  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  зафіксований екзотермічний ефект, який за даними рентгенофазового і хімічного аналізів твердого залишку (табл.1, рис.2) відповідає утворенню сполуки  $\text{Na}_4[\text{W}(\text{CN})_4]$ . Втрата маси зразка на цій стадії термолізу становила 1,66%, що згідно з даними хроматографічного аналізу відповідає виділенню із координаційної сфери сполуки  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  другого атому кисню ( $\% \text{O}_2$  теор.=2,54). Твердий залишок набував на цій стадії термолізу червоно-коричневого кольору, характерного для сполуки  $\text{Na}_4[\text{W}(\text{CN})_4]$ . Як і при відновленні  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]$  до  $\text{Na}_4[\text{WO}(\text{CN})_4]$ , останній відновлюється до  $\text{Na}_4[\text{W}(\text{CN})_4]$  за внутрішньо-молекулярним механізмом.

Наступний ендотермічний ефект з максимумом при  $500^\circ\text{C}$  характеризує розпад ціанокомплексу  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  з утворенням продуктів чорного кольору. Твердий залишок аналізували хімічним методом (табл.1). У газовій фазі хроматографічно встановлено виділення диціану і азоту. На дифрактограмі твердого залишку знайдені лінії  $\text{NaCN}$ ,  $\text{WN}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{C}$  (рис.2).

Описаний вище процес термолізу діоксотетраціановольфрамату  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  можна подати такими рівняннями:



Загальна втрата маси зразка знайдена експериментально і становить 53,99%, а обчислена теоретично за рівняннями 1-5 – 53,88%.

Таким чином, вивчення процесу термолізу ціанокомплексу  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  виявило можливість відновлення вольфраму за рахунок внутрішньо-молекулярного окислення і виділення кисню, як і при вивченні інших ціанокомплексів вольфраму [4].

*The proces of  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  thermolysis in the argon atmosphere is studied. It was determined that after dehydration, thanks to the inside oxidation and formation of oxigen, during thermolysis  $\text{Na}_4[\text{WO}_2(\text{CN})_4]12\text{H}_2\text{O}$  complex compounds  $\text{Na}_4[\text{WO}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{Na}_4[\text{W}(\text{CN})_4]$  are formed.*

### Література

1. Химия ферроцианидов / И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер, Ю. Я. Харитонов и др. / Под ред. И. В. Тананаева. – М. : Наука, 1971. – 454с.
2. Химия псевдогалогенидов / М. Г. Голуб, Х. Келер, В. В. Скопенко и друг. / Под ред. М. А. Голуба, Х. Келера, В.В. Скопенко. – К. : Вища школа, 1981. -360с.
3. Координационные цианиды переходных d-металлов с однородными и смешанными лигандами / А. Н. Сергеева / Под ред. В. В. Довгея и Л. И. Павленко. -Львов: Вища школа, 1983. – 74с.
4. Ковбашин В. И., Милик М. П. Термогравиметрическое исследование цианидных комплексов вольфрама // Журнал неорг. хим. – 1991 – Т. – 30. - №11. – С. 2845 – 2849.
5. Ковбашин В. И. Синтез и физико-химическое исследование цианокомплексов вольфрама // Актуальные проблемы химической науки и производства : Тезисы докладов Республиканской конференции молодых ученых. – Днепропетровск, 1984, - С.17.
6. Ковбашин В. И. Определение вольфрама в комплексных соединениях // Вестник Львов. политехн. ин-та. Химия, технология веществ и их применение.–Львов. – 1984. - №181. – С.12-14.

Одержано 14.09.2000 р.