ХІМІЯ. ХІМІЧНА, БІОЛОГІЧНА ТА ХАРЧОВА ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 546.784'32'267':543:226

В.Ковбашин, канд. хім. Наук
Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$

Вивчено процес термолізу ціанідного комплексу вольфраму $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ в атмосфері аргону. Встановлено, що після дегідратації комплексної сполуки виділяється ціанід амонію з утворенням $K_3[W(CN)_7]$, який термічно перетворюється в $K_3[W(CN)_6]$. Кінцевим продуктом термолізу є карбід вольфраму WC.

Умовні позначення:

ДТА – диференціальний термічний аналіз;
ТГА – термогравіметричний аналіз;
ТГ – термогравіметрія;
ІЧ – інфрачервоні спектри поглинання;
ν – частоти валентних коливань, $см^{-1}$;
n – порядок реакції;
E – енергія активації, К Дж/моль;
Z – частотний фактор Арреніуса;
W_0, W_0, W_K – початкова, при даній температурі і кінцева маси зразка, мг;
θ – різниця у градусах між температурою, відзначеною на термогравіметричній кривій (Т), і температурою максимального розвитку реакції (Ts);
g – швидкість нагрівання, °С/хв.

Літературні дані про термогравіметричні дослідження ціанідних комплексів вольфраму далеко не повні [1], а про більшість сполук взагалі відсутні. Поряд з цим цей метод досить ефективно використаний при вивченні фероціанідних комплексів [2], а також нітрозопентаціанідних комплексів деяких d –металів [3].

Метою даної роботи є дослідження процесу термічної дисоціації комплексної сполуки вольфраму (IV) $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$.

Комплексна сполука $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ синтезована та ідентифікована згідно з [4]. Термоліз ціанокомплексу $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ досліджували методом ДТА на дериватографі OD – 102 в інтервалі 20 °С - 900 °С. Зразки нагрівали зі швидкістю приблизно 10 °С за хвилину в атмосфері аргону. Склад твердих залишків ідентифікували на основі даних хімічного та рентгенофазового аналізів на рентгенівському дифрактотометрі ДРОН-3 з використанням спеціальної термічної приставки, яка дозволила досліджувати той самий зразок в інертній атмосфері в різних температурних умовах. Газоподібні продукти термолізу аналізували хроматографічним методом. Наявність в продуктах термолізу ціаніду амонію, а також диціану, підтверджувались якісними реакціями.

Вольфрам і калій визначили методом зважування у вигляді WO_3 [5] і K_2SO_4, нітроген і карбон – за методом Дюма.

Дериватограма ціанокомплексу вольфраму(IV) $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ подана на рис.1.

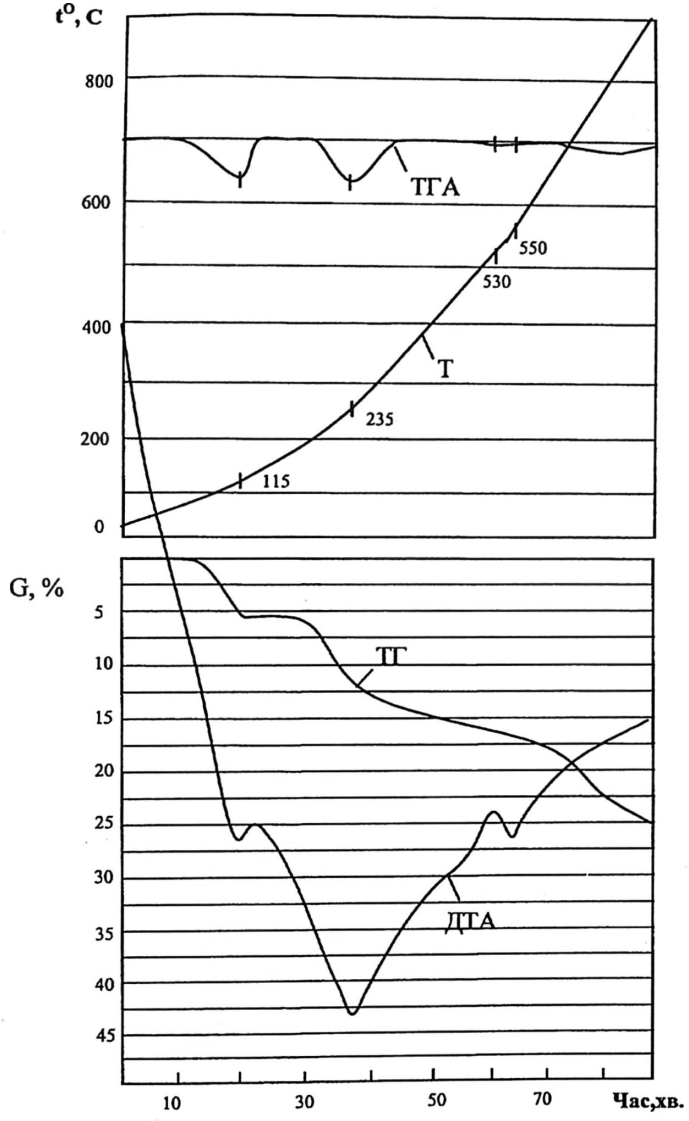

Рис. 1. Дериватограма ціанокомплексу $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$

Перший ендотермічний ефект з максимумом при 115 °С згідно з даними хроматографічного аналізу відповідає дегідратації комплексної сполуки. На кривій ТГ у цей час зафіксована втрата маси зразка на 6,0%, що відповідає від'єднанню двох молекул води (%H_2O теоретичний 6,3%). Максимум наступного ендоефекту спостерігається при 235 °С. Він зумовлений виділенням ціаніду амонію. На кривій ТГ в цій

області зафіксована втрата маси зразку на 8,5% (%NH_4CN теоретичний 8,35%). Виділення ціаніду амонію підтверджено даними хімічного та хроматографічного аналізів. Рентгенографічно встановлено, що у твердому залишку на цій стадії термолізу з'являється гептаціановольфрамат (IV) калію $K_3[W(CN)_7]$ (рис.2), ідентифікований за рентгенограмою індивідуальної сполуки. Утворення $K_3[W(CN)_7]$ підтверджується також даними хімічного аналізу твердого залишку (табл.1).

Починаючи із 340 °С в газовій фазі виділяється диціан, що зумовлено поступовим відновленням вольфрамату (IV) до вольфраму (III) згідно з реакцією:

$$2K_3[W(CN)_7] = 2K_3[W(CN)_6] + (CN)_2 \quad (1)$$

Цей процес відбувається за рахунок окиснення ціанід-іону до диціану. В ІЧ спектрі поглинання зразку, нагрітого до температури 530 °С, знайдені смуги поглинання ν(CN): 2099. 2041, $см^{-1}$, що збігаються з лініями ν(CN) гексаціановольфрамату (III) калію [6]. Ціанокомплекс $K_3[W(CN)_6]$ при досягненні температури 530 °С дисоціює на WC, KCN і C з виділенням диціану і азоту, що підтверджується даними рентгенофазового, хімічного та хроматографічного аналізів (рис.2, табл.1). Цим процесам на дериватограмі відповідають два ендоефекти в інтервалах 340 °С - 530 °С, які можна подати таким рівнянням:

$$8K_3[W(CN)_7] = 24KCN + 8WC + 14C + 2(CN)_2 + 14N_2 \quad (2)$$

Загальна втрата маси зразка, зафіксована в інтервалі 340 °С - 750 °С, становить 10,5%, а розрахована теоретично згідно з рівнянням (2), становить 10,66%.

Повний процес термолізу вихідної солі $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ згідно із запропонованою схемою (табл.1) можна подвти сумарним рівнянням:

$$8NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O = 24KCN + 8WC + 20C + 2(CN)_2 + 14N_2 + 8NH_4CN + 16H_2O \quad (3)$$

Знайдена експериментально загальна втрата маси вихідної комплексної сполуки $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ (табл.1, рис.1) збігається з теоретично обчисленою.

Для $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$, за даними ДТА, визначені порядки реакцій дегідратації і від'єднання молекули ціаніду амонію, значення енергії активації і частотні фактори Арреніуса. Обчислення виконані методом Горовіца – Метцгера [7]:

$$\ln\ln\frac{W_0 - W_K}{W - W_K} = \frac{E\theta}{RT_S^2};\ \theta = T - T_S; \quad (4)$$

$$tg\alpha = \frac{E}{RT_S^2};\ -1 = \frac{Z}{y}\cdot\frac{RT_S^2 E}{E}\cdot e^{-E/RT_S}; \quad (5)$$

$$Cs = \frac{W - W_K}{W_0 - W_K} = n^{\frac{1}{1-n}}; \quad (6)$$

Кінетичні дані реакцій дегідратації і від'єднання ціаніду амонію із $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ подані у табл.2.

Таблиця 1

Схема процесу термолізу $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$

Схема процесу	Склад твердого залишку	Склад газової фази	Температурний інтервал °С, знак ефекту	Теоретично, %					Знайдено, %				
				Втрати маси	W	K	C	N	Втрати маси	W	K	C	N
$NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O = NH_4K_3[W(CN)_8] + 2H_2O$	$NH_4K_3[W(CN)_8]$	H_2O	70-120 (-)	6.3	34.86	22.25	18.22	23.91	6.0	34.87	21.98	18.08	23.67
$NH_4K_3[W(CN)_8] = K_3[W(CN)_7] + NH_4CN$	$K_3[W(CN)_7]$	NH_4CN	200-300 (-)	8.35	38.09	24.22	17.40	20.29	8.5	37.89	23.93	17.37	20.28
$8K_3[W(CN)_7] = 8K_3[W(CN)_6] + 6C + (CN)_2 + 3N_2$	$K_3[W(CN)_6]$, C	$(CN)_2$, N_2	340-530 (±)	3.52	39.43	25.16	17.39	18.02	2.85	38.95	25.17	16.88	17.97
$8K_3[W(CN)_7] = 24KCN + 8WC + 14C + (CN)_2 + 11N_2$	KCN, WC, C	N_2, $(CN)_2$	530-730	7.14	44.60	28.46	16.75	10.19	7.65	44.19	27.73	16.08	9.23

Таблиця 2

Кінематичні параметри реакцій дегідратації сполуки $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ та від'єднання молекули NH_4CN

Схема процесу	Температурний інтервал, °С	Ts, °С	E, кДж/моль	Z	n
$NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O = NH_4K_3[W(CN)_8] + 2H_2O$	70 – 120	115	44,74	$1,22 \cdot 10^{-2}$	0,25
$NH_4K_3[W(CN)_8] = K_3[W(CN)_7] + NH_4CN$	200 – 340	235	107,37	$5,345 \cdot 10^{-2}$	2

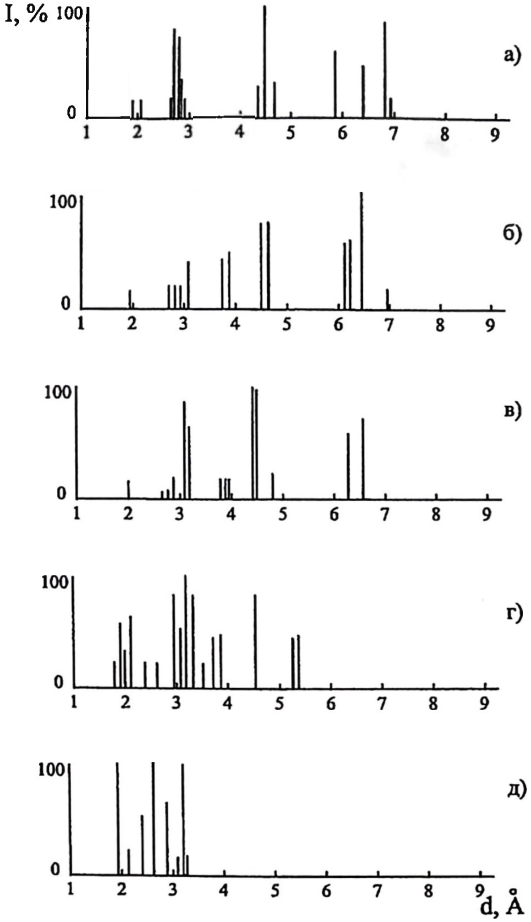

Рис. 2. Штрихдіаграми рентгенограм:
а) сполуки $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ твердих залишків солі $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$, нагрітої до:
б) 125 °С; в) 340 °С; г) 400 °С; д) 750 °С.

З табл.2 випливає, що кристалічна вода в $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$, яка виділяється в інтервалі 70 °С – 120 °С, зв'язана міцніше, ніж в ціанокомплексах інших d-металів [8].

Температурний інтервал 200 °С - 340 °С та енергія активації (Е = 107,37 кДж/моль) виділення молекули ціаніду амонію із $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ набагато більша, ніж енергія активації дегідрадації ціанокомплексів. Така закономірність обумовлена більшою міцністю координаційного зв'язку W – CN, ніж зв'язку $[W(CN)_8]^{4-}$-H_2O.

Цікаво відзначити, що процеси термолізу ціанокомплексу $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ в атмосфері аргону і азоту значно відрізняються. Це, очевидно, пояснюється неіндеферентністю атмосфери азоту щодо продуктів дисоціації комплексного аніону. При порівнянні результатів дериватографічних досліджень $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ в атмосферах аргону і азоту відзначено, що термоліз пропливає по-різному. В твердому залишку – на кінцевій стадії термолізу — в атмосфері азоту поряд з карбідом вольфраму WC виявлений нітрид вольфраму WN.

The process of the thermal dissociation of $NH_4K_3[W(CN)_8]2H_2O$ in the argon atmosphere is investigated. It was found that after dehydration $NH_4K_3[W(CN)_8]$ at first thermally dissociates at $K_3[W(CN)_7]$ and NH_4CN, and then at $K_3[W(CN)_6]$ and $(CN)_2$. WC is the final product of the thermal dissociation.

Література

1. Довгей В.В., Черняк Б.И., Павленко Л.И., Ковбашин В.И. Термографическое и ИК – спектроскопическое исследование дноксотетрациановольфрама (IV) калия и октациановольфрамата (IV) калия // Химия и технология молибдена и вольфрама: Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания. – Ташкент, 1971.- 454 с.
2. Химия ферроцианидов / И.Я. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов и др.; Под ред. И.Я. Тананаева. М.: Наука, 1971. – 454с.
3. Координационные цианиды переходных d-металлов с однородным и смешанными лигандам / А.Н. Сергеева / Под ред. В.В. Довгея и Л.И. Павленко. - Львов.: Вища школа, 1983. – 74 с.
4. Ковбашин В.И. Синтез и физико-химическое иследование цианокомплексов вольфрама (IV), (II) и (0) // Актуальные проблемы химической науки и производства: Тезисы докладов Республиканской конференции молодых учёных. – Днепропетровск, 1984. – С. 17.
5. 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.
6. Fowler J.R., Kleinberg J/ Reactions of nitrosyl Chloride with some transition meal-cyano complex in selected nonagueons nudia // Inorg. Chem. – 1970. – vol.9. - №5. – P.1005 – 1009.
7. Horowits H., Metzger G. A new analysis of thermogravimetric traces // Anal.Chem. – 1963. – Vol.35. – №10. – P.1464 – 1468.
8. Павленко Л.И., Довгей В.В., Ткаченко Ж.И., Зубрицкая Д.И. Термический анализ и фазовые равновесия // Межвузовский сборник науч. трудов. – Пермь, 1984. – С. 90–95.

Статтю подав до друку докт. техн. наук, проф. П.Д.Стухляк