

Для цитирования:

Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Гостева А.Н., Домонов Д.П., Кадырова Г.И. Термическое разложение гексацидокобальтатов гексауреахрома (III). *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 55–62.

For citation:

Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P., Gosteva A.N., Domonov D.P., Kadyrova G.I. Thermal decomposition of hexacyanocobaltates of hexaureachrome (III). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 55–62.

УДК [544.016.2:543.573]:[546.73+546.75]

С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, А.Н. Гостева, Д.П. Домонов, Г.И. Кадырова

София Ивановна Печенюк (✉), Юлия Петровна Семушина, Алевтина Николаевна Гостева, Денис Петрович Домонов

Лаборатория порошковой металлургии, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Академгородок, 26а, г. Апатиты, Российская Федерация, 184209

E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru (✉), semushina@chemy.kolasc.net.ru, domonov@chemy.kolasc.net.ru

Галяябану Измаиловна Кадырова

Лаборатория физико-химических методов анализа, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Академгородок, 26а, г. Апатиты, Российская Федерация, 184209

E-mail: zalkind@chemy.kolasc.net.ru

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГЕКСАЦИДОКОБАЛЬТАТОВ ГЕКСАУРЕАХРОМА (III)

Проведено сравнительное изучение термолиза двойных комплексов $[Cr(ur)_6][Co(L)_6] \cdot nH_2O$ ($L = 1/2C_2O_4^{2-}$, CN^-) в атмосфере воздуха, аргона и водорода. Произведен анализ газообразных и твердых продуктов термолиза комплексов для отдельных температурных интервалов. Найдено, что газообразными продуктами термолиза являются NH_3 , CO , CO_2 , HCN и $HCNO$. При термолизе комплекса с $L = 1/2C_2O_4^{2-}$ вне зависимости от среды около $300^\circ C$ образуется интермедиат состава $Cr(ur)Co(C_2O_4)_3$. При термолизе в инертной среде комплекс с $L = CN^-$ удерживает в твердом остатке до 1/3 исходного углерода.

Ключевые слова: двойной комплекс, синтез, термолиз, анализ, мочевины, интермедиат

S.I. Pechenyuk, Yu.P. Semushina, A.N. Gosteva, D.P. Domonov, G.I. Kadyrova

Sofiya I. Pechenyuk (✉), Yuliya P. Semushina, Alevtina N. Gosteva, Denis P. Domonov

Laboratory of Powder Metallurgy, I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of RAS of Kola Science Center, Akademgorodok, 26a, Apatity, 184209, Russia

E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru (✉), semushina@chemy.kolasc.net.ru, domonov@chemy.kolasc.net.ru

Galiyabanu I. Kadyrova

Laboratory of Physical and Chemical Methods of Analysis, I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of RAS of Kola Science Center, Akademgorodok, 26a, Apatity, 184209, Russia

E-mail: zalkind@chemy.kolasc.net.ru

THERMAL DECOMPOSITION OF HEXACIANOCOBALTATES OF HEXAUREACHROME (III)

Double complex compounds having the $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) and $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) compositions were synthesized and characterized using the IR spectroscopy, elemental analysis, X-ray diffraction, crystal optical and thermal analyses. The compound I is anisotropic turquoise crystals with a needle and needle-fiber shape and a length of 5 – 15 μm . The refractive indexes are $N_p = 1.53$; $N_g = 1.56$. The compound II is anisotropic lamellar pale-green crystals with refractive indexes of $N_p = 1.55$; $N_g = 1.64$. According to thermal analysis curves, the crystallization water is removed the first. The dehydrated products are resistant up to 170–180 °C. There is a fast weight loss from 200 to 300 °C, which is almost the same in both cases (about 37%). The residue of the complex I after calcination is 20.9% in air and 16.1% in argon. For complex II, they are 23.6% and 26.4%, respectively. A comparative study of the thermolysis for these complexes in air, argon, and hydrogen was carried out. The gaseous and solid thermolysis products of the complexes for different temperature ranges were analyzed. It was determined that the gaseous thermolysis products are NH_3 , CO , CO_2 , HCN , and HCNO . Regardless of the medium, the thermolysis of complex I gives an intermediate with a composition of $\text{Cr}(\text{ur})\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ at the temperature of about 300 °C. The amount of carbon released as CO and CO_2 and remaining in the solid residue at all temperatures is close to 70%, so at least 30% is the urea released in the invariable form and as isocyanic acid and others. This also applies to complex II. The urea behaves identically in both cases. At thermolysis of complex II, no intermediate is formed and in the inert environment, the amount of original carbon, remaining in the solid residue, is much greater than for I, due to decomposition of cyano groups with nitrogen emission. As a result of thermolysis in atmospheric air and in hydrogen, both the compounds give products with similar carbon contents. Substituting of iron on cobalt in the composition of the complex anion has no appreciable effect on the course of the thermolysis of either the oxalate or cyanide complex.

Key words: double complex, synthesis, thermolysis, analysis, urea, intermediate

ВВЕДЕНИЕ

Термическое поведение двойных комплексных соединений (ДКС), содержащих анионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$, используемых для получения биметаллических нанопорошков в различных газовых средах, широко исследовано [1-4]. Установлено,

что при термоллизе этих ДКС часть координированных цианогрупп выделяется в виде газообразного HCN , а часть разлагается в твердой фазе с выделением N_2 и аморфного углерода. Показано [5-8], что термоллиз оксалатов металлов и оксалатных комплексов также представляет большой ин-

терес, так как низкие температуры разложения оксалатов позволяют получать ультрадисперсные порошки металлов и оксидов, не загрязненные продуктами термолитиза, поскольку продукты разложения окса-латогрупп легко удаляются из твердой фазы [8]. Ранее нами был изучен синтез и термолитиз соединения $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{Ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ur – мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Ox – $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) [9, 10] и группы ДКС состава $[\text{Co}(\text{A})_6][\text{M}(\text{Ox})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{A} = \text{NH}_3$, $1/2\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{M} = \text{Fe}$, Cr , [11] в атмосфере воздуха, аргона и водорода.

В настоящей работе мы провели сравнительное изучение термолитиза аналогов ранее исследованных комплексов состава $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере воздуха, Ar и H_2 , чтобы выявить различия в ходе термического разложения, связанные с природой лиганда и металла в анионной части ДКС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучаемые ДКС получали путем смешивания растворов эквивалентных количеств катионного и анионного монокомплексов $[\text{Cr}(\text{ur})_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, синтезированных согласно источнику [12].

Для $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**I**) ($\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_{12}\text{O}_{22}\text{CrCo}$) найдено, %: C 17,9; Cr 6,4; Co 7,0, вычислено, %: C 17,8; Cr 6,4; Co 7,3 (мол.м. 806,9).

Для $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**II**) ($\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_{18}\text{O}_9\text{CrCo}$) найдено, %: C 22,4; Cr 7,6; Co 8,3, вычислено, %: C 21,2; Cr 7,6; Co 8,6 (мол.м. 680,7).

Анализ на металлы выполняли на спектрометре AAnalyst 400 в растворах ДКС в соляной кислоте. Анализ на углерод выполняли на автоматическом анализаторе ELTRA CS-2000. ДКС охарактеризовали методами РФА, ИК-спектроскопии и кристаллооптического анализа. Дифрактограммы снимали на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Наиболее интенсивные рефлексы с межплоскостными расстояниями (d/n , нм)/ I : **I** – 0,65/100, 0,60/79, 0,85/59, 0,53/44, 0,45/39; **II** – 0,74/100, 0,30/40, 0,36/31, 0,59/24, 0,28/23.

ИК спектры снимали на спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках КВг. Для идентификации ДКС методом ИК-спектроскопии использовали источник [13].

ИК-спектр **I** (ν , см^{-1}): 3463, 3346, 3232 $\nu(\text{NH}_2)$; 1708, 1671 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$; 1632 $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_2)$; 1558 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1500, 1385 $\nu(\text{C}-\text{N})$; 1243 $\nu_{\text{g}}(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$; 1156 $\rho_{\text{w}}(\text{NH}_2)$; 1034 $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{N})$; 900 $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$; 849 $\rho(\text{OH}_2)$; 822, 804 $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{M}-\text{O})$; 770 $\omega(\text{C}-\text{O})$; 630 $\rho(\text{OH}_2)$; 559 $\nu(\text{M}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$; 444 $\nu(\text{M}-\text{O}) + \delta_{\text{цикл}}$.

ИК спектр **II** (ν , см^{-1}): 3450 $\nu(\text{OH}_2)$, 3350, 3220 $\nu(\text{NH}_2)$; 2140 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1640 $\delta_{\text{as}}(\text{OH}_2)$; 1560 $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_2)$; 1500 $\nu(\text{C}-\text{O})$; 1140 $\rho_{\text{w}}(\text{NH}_2)$; 1030 $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{N})$; 760 $\delta(\text{NCO})$; 530 $\delta(\text{NCN})$; 400 $\nu(\text{M}-\text{C})$.

Кристаллооптический анализ с помощью микроскопа Leica DM 2500 и стандартного набора иммерсионных жидкостей подтвердил однородность соединений. **I** представляет собой анизотропные кристаллы бирюзового цвета игольчатого и игольчато-волокнистого облика, длиной от 5 до 15 мкм. Показатели преломления: $N_p = 1,53$; $N_g = 1,56$. **II** – анизотропные пластинчатые кристаллы бледно-зеленого цвета, $N_p = 1,55$; $N_g = 1,64$.

Термический анализ в атмосфере воздуха и аргона выполняли на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в корундовом тигле с крышкой, навеска 6–10 мг, скорость нагрева 10 град/мин. Термограммы комплексов приведены на рис. 1 а и 2 а. Содержание CO и CO_2 в газообразных продуктах термолитиза **I** определяли с помощью газоанализатора МАГ (производство ООО Монито-ринг, Санкт-Петербург)*. Для эксперимента навеску ДКС 0,2–0,3 г в кварцевой лодочке нагревали в токе воздуха или аргона в проточном трубчатом кварцевом реакторе, вставленном в трубчатую печь Nabertherm RT 50-250/11. Скорость нагрева печи – 10 град/мин, скорость газового потока – 1 л/мин. По площади выходных кривых (рис. 1б и 2б) в координатах C , моль/л от V , л, находили выход компонентов газового потока в молях. Площадь кривых рассчитывали по программе QtiPlot для UNIX систем. Относительная погрешность определений 5%.

Часть координированной мочевины отщепляется, улетучивается и конденсируется в холодном конце реакторной трубки и в соединительных шлангах. Для анализа других газообразных продуктов термолитиза **II** их улавливали поглотительными растворами в последовательно подключенных склянках Дрекселя с 0,15 М раствором HCl (раствор А) и с нагреваемым до 80 °С раствором смеси H_2O_2 с NaOH (0,25+0,19 М, раствор Б). В обоих растворах определяли содержание азота по Къельдалю в виде аммиака и нитрат-ионов, и в растворе Б – содержание карбонат-ионов рН-метрическим титрованием. Анализировали газовые продукты для двух температурных интервалов – начального и конечного (табл. 1). Для сопоставления такую же работу провели и с ДКС **I** (табл. 1). В соответствии с ранее полученными

* Выполнить это для **II** невозможно, так как выделяющийся HCN реагирует с Au-покрытием датчика прибора

данными [5, 11], считаем, что углерод в случае **II** может выделяться в виде CO, CO₂, HCN и HCNO, а азот – в виде NH₃, HCN, HCNO, окислов азота и в свободном виде. При данном способе анализа газообразных продуктов термоллиза CO и N₂ не могут быть найдены. В случае **I** HCN отсутствует, но должна быть HCNO, а в атмосфере воздуха – окислы азота. Некоторую часть конденсата мочевины удалось собрать и учесть содержащиеся в ней углерод и азот.

Для статических (точечных) экспериментов навески ДКС нагревали до определенной температуры без выдержки в токе воздуха, водорода или аргона в вышеупомянутом кварцевом трубчатом реакторе и охлаждали в той же атмосфере. Твердые продукты термоллиза анализировали на металл и углерод и подвергали РФА. Термический анализ в атмосфере водорода не имели возможности выполнить. Для идентификации кристаллических продуктов использовали источник [14]. Результаты точечных экспериментов приведены в табл. 2.

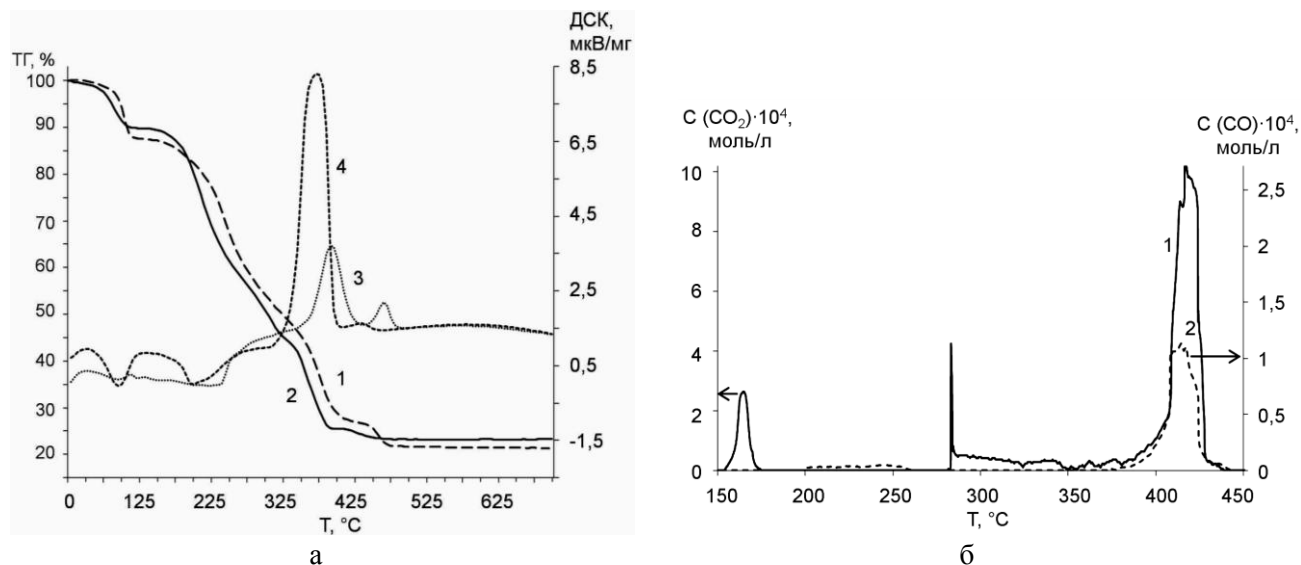


Рис. 1. Кривые термического анализа **I** и **II** в атмосфере воздуха (а), 1 – ТГ **I**, 2 – ТГ **II**, 3 – ДСК **I**, 4 – ДСК **II**, кривые выделения оксидов углерода для **I** (б), 1 – CO₂, 2 – CO

Fig. 1. Thermal analysis curves of **I** and **II** in the air atmosphere (а), 1 – ТГ **I**, 2 – ТГ **II**, 3 – double complex compound, 4 – double complex compound **II**, curves of carbon oxides evolution for **I** (б), 1 – CO₂, 2 – CO

Таблица 1

Примеры количественного анализа газообразных продуктов термоллиза
Table 1. The examples of quantitative analysis of the thermolysis gaseous products

Исходное количество, ммоль			Температурный интервал, °С	Атмосфера	В поглотительных растворах, ммоль			Остаток от прокалывания, масс. %	Содержание С в остатке, масс. %	Σ С, %	Σ N, %
ДКС	С	N			N в растворе А	С в растворе Б	N в растворе Б				
[Cr(ur) ₆][Co(C ₂ O ₄) ₃]·4H ₂ O											
0,66	7,9	7,9	20-300	Воздух	1,1	1,6	0,6	20,0	0,3	20,2	21,5
			300-500		3,0	4,9	1,9			62,0	62,0
0,72	8,6	8,6	20-300	Ar	0,3	1,0	1,2	18,1	7,0	11,6	17,4
			300-850		4,6	3,7	0,8			43,0	62,8
0,74	8,9	8,9	20-300	H ₂	0,5	1,6	1,5	17,9	0,4	18,0	22,5
			300-700		5,4	3,5	0,8			39,3	69,7
[Cr(ur) ₆][Co(CN) ₆] ₃ ·3H ₂ O											
0,77	9,2	13,9	20-280	Воздух	0,6	1,2	1,1	22,2	0,1	13,0	12,2
			280-500		3,2	5,1	1,2			55,4	31,6
0,83	10,0	14,9	20-280	Ar	0,6	~1	1,1	28,3	21,1 (2,8 ммоль)	10,0	11,4
			280-750		1,8	0,9	0,6			9,0	16,1
0,84	10,1	15,1	20-280	H ₂	0,2	1,6	0,6	19,7	0,2	15,8	5,3
			280-900		7,4	2,6	2,0			25,7	62,2

Результаты точечных экспериментов в атмосфере воздуха, аргона и водорода
 Table 2. The results of point experiments in the air atmosphere, argon and hydrogen

ДКС	Брутто-состав / молекулярная масса	Температура получения, °С	Остаток от прокаливания, %		Фазовый состав	Содержание элементов, масс, %					Количество N, в % от исх, выде- лившегося в виде NH ₃	Количество С, % от исх, выделивше- гося в виде:	
			эксп.	расч.		Со		С				CO ₂	СО
						эксп.	расч.	эксп.	расч.	% от исх.			
воздух													
I	C _{8,5} N ₅ H ₁₀ O ₁₅ CoCr / 547	300	63,1	67,8	Рентгено- аморфный	10,5	10,8	17,7	18,6	75,0	22,5	8,9	0,5
	C _{0,2} O ₃ CoCr / 161	550	21,6	20,1	CoCr ₂ O ₄ , (Cr ₂ O ₃ xCoO)	36,8	36,6	1,9	1,5	2,2	50,4	63,0	6,8
II	C ₁₂ N ₁₈ H ₂₄ O ₆ CoCr / 626,7	110	89,7	92,1	Исходный безводный	8,4	9,4	23,2	23,0	100	нет	нет	нет
	C _{0,1} O ₃ CoCr / 160	300	23,4	23,9	CoCr ₂ O ₄ , Co ₂ CrO ₄	36,2	36,8	1,0	1,0	0,8	-	-	-
аргон													
I	C _{9,2} N ₁₀ H ₁₈ O ₁₅ CoCr / 619	300	66,4	70,7	Рентгено- аморфный	9,6	9,5	17,9	18,1	76,7	20,6	5,9	0,9
	C ₈ N ₅ H ₁₀ O ₁₄ CoCr / 511	340	57,9	63,3	Рентгено- аморфный	11,5	11,5	18,1	18,8	66,7	28,0	6,9	1,4
	C _{1,6} O _{1,8} CoCr / 160	720	18,3	19,7	Cr ₂ O ₃ , Со	37,0	36,8	12,0	12,0	13,3	91,4	32,1	9,3
	C _{0,4} OCoCr / 134	850	18,1	17,3	Cr ₂ O ₃ , Со	44,4	44,3	3,6	3,6	3,3	76,6	34,7	19,0
II	C _{9,5} N ₁₂ H ₁₄ O _{3,5} CoCr / 470	210	69,2	69,0	Рентгено- аморфный	12,5	12,5	23,2	24,2	75,0	7,1	5,0	-
	C _{4,4} N ₄ O ₄ CoCr / 284	400	39,8	41,7	Рентгено- аморфный	20,4	20,7	18,3	18,6	36,7	20,1	-	-
	C ₂ O _{2,2} CoCr / 170	620	24,9	25,1	Cr ₂ O ₃ , Со	34,3	34,6	14,4	14,1	16,7	22,2	-	-
Водород													
I	C ₁₀ N ₉ H ₁₈ O ₁₆ CoCr / 637	280	77,8	78,9	Рентгено- аморфный	8,7	9,2	17,6	18,8	83,3	3,2	-	-
	O _{2,7} CoCr / 154	700	16,4	19,1	Cr ₂ O ₃ , Со	37,6	38,2	0,4	-	11,0	65,3	-	-
II	C ₅ N ₅ O ₄ CoCr / 305	300	45,4	44,8	Рентгено- аморфный	18,4	19,3	19,5	19,7	41,7	5,0	17,0	-
	O _{1,5} CoCr / 134,9	900	19,7	19,8	Cr ₂ O ₃ , Со	-	-	0,2	-	-	63,2	58,5	-

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые термического анализа I и II в атмосфере воздуха, совмещенные с кривыми выделения оксидов углерода для I, на рис. 2 – аналогичные кривые в атмосфере аргона. На рис. 1а отчетливо видна стадия потери воды для обоих ДКС, и видно, что обезвоженные продукты устойчивы до 170-180 °С. От 200 до 300 °С происходит быстрая потеря массы, которая практически одинакова в обоих случаях (около 37%). По данным МАГа, для I в этом интервале температур на воздухе потеря углерода в виде СО и СО₂ не превышает 0,2 атома С из 12, что позволяет практически всю эту потерю массы отнести к мочеvine (если общее содержание последней в комплексе составляет 44,6%, то 37% соответствует ~5 молекулам мочеvine). По данным табл. 1, в поглотительных растворах до 300 °С оказывается до 20% С и 22% N. В атмосфере воздуха в интервале

300-430 °С, по данным газового анализа (рис. 2б), в виде СО и СО₂ выделяется ~51% всего содержащегося в комплексе углерода (по данным табл. 1, 62% С и 62% N), т.е. около 6-7 С и N из 12, что сопровождается резким двойным экзопиком от 320 до 500 °С. Основной пик выделения СО₂ совпадает с первым экзопиком на кривой ДСК (рис. 1а). Расхождение между данными МАГа и табл. 1 можно объяснить тем, что в промывные растворы попадает некоторое количество мочеvine. Совокупность этих данных позволяет думать, что мочеvine отщепляется и конденсируется, а затем постепенно уносится газовым потоком. Элементарного азота (N₂), по-видимому, не образуется, т.к. с учетом конденсата мочеvine нам удалось собрать 98% N. Недостаток С следует, по-видимому, отнести за счет образования СО. Картина, полученная для II в атмосфере воздуха (табл. 1), в общем, аналогична, но азота даже с

учетом конденсата мочевины удалось собрать лишь около 60%. Это указывает на образование свободного N, что согласуется с ранее полученными данными [4] о том, что в случае цианидных ДКС в области высоких температур образуется N (см. экзопик при 373 °С на рис. 1а).

Остаток от прокаливания **I** при 500 °С составил, согласно термограмме, 20,9%. Составу CrCoO_3 соответствует 19,7%, а $\text{CoO}+1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ – 18,7%. РФА регистрирует в остатке CoO и Cr_2O_3 . Для **II**, соответственно, 23,6% (расчетное значение 23,4%); согласно РФА, остаток представляет смесь CoCr_2O_4 и Co_2CrO_4 . Хорошее соответствие величины остатков расчетному значению показывает, что углерод и азот полностью переходят в газовую фазу.

В атмосфере аргона для **I** на МАГе найдено 26% углерода в виде CO и 34% в виде CO_2 . В этой атмосфере следует ожидать образования HCNO , а не окислов азота. Тогда количество выделившегося CO_2 в растворе Б (за вычетом С в HCNO) составляет 33,6%, что хорошо согласуется с данными МАГа. Здесь очень заметно выделение неразложившейся мочевины. Мочевина конденсируется в виде белых кристаллов в холодном конце реакторной трубки и в соединительных шлангах. В атмосфере аргона остаток **I** на кривой ТГ достигает минимального значения 16,1% при 700 °С, что соответствует образованию $\text{Co}+1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ (расчетный 16,7%). Однако при использовании большой навески остаток от прокаливания выше, и в нем содержится остаточный углерод (табл. 1). Даже с учетом углерода в твердой фазе и части мочевины нам удалось собрать здесь всего около 65% С. Исходя из этого, можно считать, что около половины мочевины выделяется в неизменном виде и в виде твердых или высококипящих продуктов ее деструкции.

Результаты для ДКС **II** в атмосфере аргона сильнее отличаются от результатов для **I**, чем в атмосфере воздуха. Минимальный остаток при 630 °С составляет 26,4%, что значительно превышает как сумму оксидов, так и сумму $\text{Co}+1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$, определяемую РФА в этом остатке. При большей навеске (табл. 1) остаток еще больше – 28,3% и содержит 21,1% С, то есть 28% исходного углерода. В виде CO_2 найдено всего около 3% С. 17,6% С выделяется в виде смеси HCN и HCNO . Следовательно, значительная часть мочевины здесь выделяется в неизменном виде и в виде твердых продуктов ее деструкции, в том числе CO . В продуктах разложения удалось установить только 34% всего содержащегося в ДКС азота,

часть его выделяется здесь в свободном виде при 600-670 °С (рис. 2а). Результаты определения количества газообразных продуктов в табл. 1 и 2 довольно хорошо совпадают.

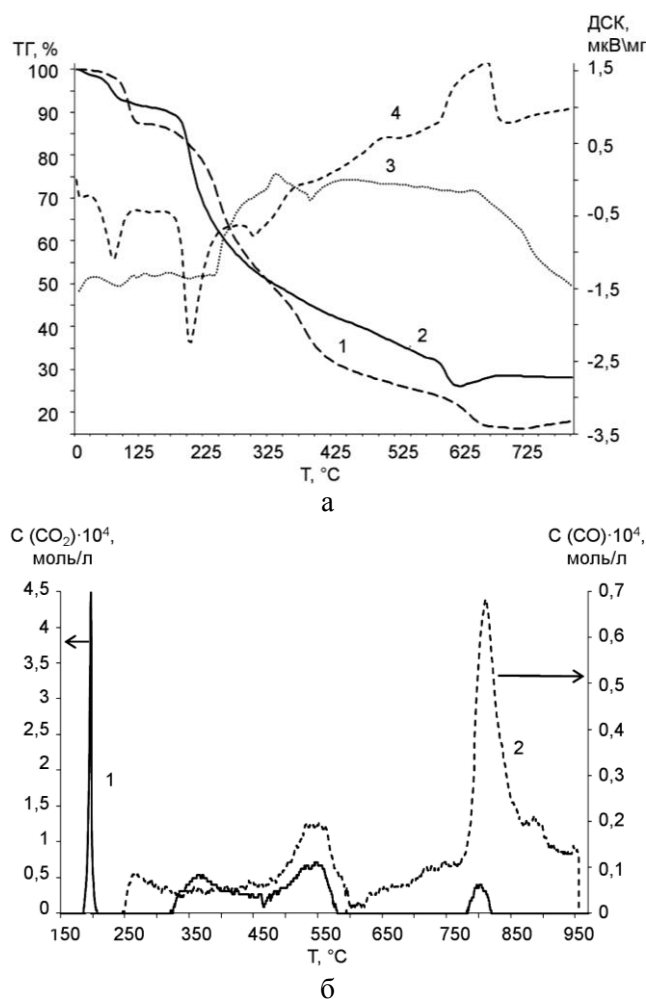


Рис. 2. Кривые термического анализа **I** и **II** в атмосфере аргона (а), кривые выделения оксидов углерода для **I** (б)

Fig. 2. Thermal analysis curves of **I** and **II** in the argon atmosphere (а), curves of carbon oxides evolution for **I** (б)

Наконец, в атмосфере водорода твердыми (табл. 2) продуктами термолиты обоих ДКС является $\text{Co}+1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ с незначительной примесью С. В обоих случаях в числе газообразных продуктов есть CO_2 , обязанный своим происхождением в случае **II** мочевины, а для **I** – мочевины и оксалату. Из общего количества собранного углерода для **I** около половины связано с азотом в составе HCNO , а для **II** – около 2/3 в виде смеси HCN и HCNO (табл. 1). В виде CO_2 найдено примерно 30 и 16% углерода. Для **I** удалось собрать более 92% N, в том числе 66% в виде аммиака, соответственно для **II** – 67,5 и 50%. В анализируемой смеси газов с помощью хромато-масс-спектрометра GCMS QP2010 SHIMADZU обнаружен свободный

азот. Эти результаты нельзя объяснить только потерей С в виде мочевины. Как было установлено ранее [15], как цианогруппы, так и оксалатогруппы в атмосфере водорода подвергаются частичному гидрированию, и потеря углерода здесь может происходить в виде углеводородов. Видно, что эта потеря для **II** выше, чем для **I**, а выход аммиака выше для **I**. Кобальт при этом восстанавливается до металла.

Состав остатка **I** от прокаливания при 300 °С во всех трех атмосферах близок к $\text{Cr}(\text{ur})\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (53,9%), который можно считать интермедиатом в процессе разложения изучаемого ДКС. Баланс по углероду, который можно составить на основе табл. 1 для **I** в атмосфере воздуха и аргона, показывает, что сумма углерода, выделившегося в виде СО и СО₂ и оставшегося в твердом остатке, при всех температурах близка к 70%,

следовательно, не менее 30% относятся к мочеvine, выделяющейся в неизменном виде и в виде изоциановой кислоты и др. Это относится и к **II**. Следовательно, мочевина в обоих случаях ведет себя одинаково. ДКС **II** при термоллизе не образует интермедиата, а в инертной среде гораздо более значительная часть исходного количества углерода, чем для **I**, (до 1/3) остается в твердом остатке вследствие разложения цианогрупп с выделением азота. Этот процесс, хотя и в меньшей степени, происходит и в среде водорода. При термоллизе в атмосфере воздуха и водорода оба соединения дают продукты с примерно одинаковым содержанием углерода. Замена железа на кобальт в составе аниона ДКС не оказывает заметного влияния на ход термоллиза как оксалатного, так и цианидного ДКС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kohata S., Asakawa M., Maeda T., Shyo H., Ohyoshi A. Thermoanalytical studies on the double complexes $[\text{M}(\text{NH}_3)_6][\text{M}'(\text{CN})_6]$ and $[\text{MCl}(\text{NH}_3)_5][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (M=Cr, Co, Ru, Rh; M'=Fe, Co). *Anal. Sci.* 1986. V. 2. N 4. P. 325-330. DOI: 10.2116/analsci.2.325.
2. Travníček Z., Zbořil R., Matikova-Malarova M., Drahos B., Chernak J. Thermal decomposition of $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Topotactic dehydration process, valence and spin exchange mechanism elucidation. *Chem. Central J.* 2013. V. 7. P. 28. DOI: 10.1186/1752-153X-7-28.
3. Aparicio C., Machala L., Marusak Z. Thermal decomposition of Prussian blue under inert atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 110. P. 661-669. DOI: 10.1007/s10973-011-1890-1.
4. Печенюк С.И., Домонов Д.П., Шимкин А.А. Термическое поведение двойных комплексных соединений, содержащих гексацианоферрат-анион. *Рос. хим. журн.* 2015. Т. LIX. № 4. С. 85-96.
5. Rajic N., Stojakovic D., Gabrovsek R. On the thermal decompositions of the trivalent trioxalato complexes of Al, Cr, Mn, Fe and Co. *J. Thermal Analysis.* 2001. V. 63. P. 191-195. DOI: 10.1023/A:1010152907304.
6. Vlase G., Vlase T., Tudose R., Costisor O., Doca N. Kinetic of decomposition of some complexes under non-isothermal conditions. *J. Thermal Analysis.* 2007. V. 88. P. 637-640. DOI: 10.1007/s10973-006-8020-5.
7. Макотченко Е.В., Быкова Е.А., Семитут Е.Ю., Шубин Ю.В., Снытников П.В., Плюснин П.Е. Кристаллическая структура и термические свойства $[\text{Au}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Журн. структурн. химии.* 2011. Т. 52. С. 952.
8. Матюха В.А., Жиганов А.Н. Оксалаты переходных металлов. М.: ИздАТ. 2012. 592 с.
9. Печенюк С.И., Домонов Д.П., Гостева А.Н. Термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих катион $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$. *Изв. СПбГТУ.* 2012. № 15(41). С. 18-22.
10. Печенюк С.И., Шимкин А.А., Кривцов И.В. Масс-спектрометрическое и ИК-спектроскопическое изучение газообразных продуктов термоллиза двойных комплексных соединений.

REFERENCES

1. Kohata S., Asakawa M., Maeda T., Shyo H., Ohyoshi A. Thermoanalytical studies on the double complexes $[\text{M}(\text{NH}_3)_6][\text{M}'(\text{CN})_6]$ and $[\text{MCl}(\text{NH}_3)_5][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (M=Cr, Co, Ru, Rh; M'=Fe, Co). *Anal. Sci.* 1986. V. 2. N 4. P. 325-330. DOI: 10.2116/analsci.2.325.
2. Travníček Z., Zbořil R., Matikova-Malarova M., Drahos B., Chernak J. Thermal decomposition of $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Topotactic dehydration process, valence and spin exchange mechanism elucidation. *Chem. Central J.* 2013. V. 7. P. 28. DOI: 10.1186/1752-153X-7-28.
3. Aparicio C., Machala L., Marusak Z. Thermal decomposition of Prussian blue under inert atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 110. P. 661-669. DOI: 10.1007/s10973-011-1890-1.
4. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Shimkin A.A. The thermal behavior of the double complex compounds containing hexacyanoferrate-anion. *Ros. Khim. Zhurn.* 2015. V. LIX. N 4. P. 85-96 (in Russian).
5. Rajic N., Stojakovic D., Gabrovsek R. On the thermal decompositions of the trivalent trioxalato complexes of Al, Cr, Mn, Fe and Co. *J. Thermal Analysis.* 2001. V. 63. P. 191-195. DOI: 10.1023/A:1010152907304.
6. Vlase G., Vlase T., Tudose R., Costisor O., Doca N. Kinetic of decomposition of some complexes under non-isothermal conditions. *J. Thermal Analysis.* 2007. V. 88. P. 637-640. DOI: 10.1007/s10973-006-8020-5.
7. Makotchenko E.V., Bykova E.A., Semitut E.Yu. Shubin Yu.V., Snytnikov P.V. Plyusnin P.E. Crystal structure and thermal properties of $[\text{Au}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. Chem.* 2011. V. 52. N 5. P. 924-929. DOI:10.1134/S002247661105012X.
8. Matyukha V.A., Zhiganov A.N. Oxalates of transition metals. M.: IzdAT. 2012. 592 p. (in Russian).
9. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N. Thermal decomposition of the double complex compounds containing the cation $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$. *Izv. SPbGTI(TU).* 2012. V. 15(41). P. 18-22 (in Russian).
10. Pechenyuk S.I., Shimkin A.A., Krivtsov I.V. Mass spectrometry and IR-spectroscopic study of the gaseous products of thermolysis double complex compounds containing the

- ных соединений, содержащих катион $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$. *Vestn. ЮУрГУ. Сер. химия*. 2014. Т. 6. № 4. С. 29-40.
11. **Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Михайлова Н.Л., Иванов Ю.В.** Синтез, свойства и термическое разложение двойных комплексов $[\text{Co}(\text{A})_6][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ($\text{A} = \text{NH}_3, 1/2\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2, \text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$). *Координац. химия*. 2015. Т. 41. № 3. С. 157.
 12. Руководство по неорганическому синтезу. Под ред. Г.М. Брауэра: Мир. 1985. Т. 3. 220 с.
 13. **Накомото К.** ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.
 14. JCPDS-ICDD card. Newtown Square (PA, USA): International Centre for Diffraction Data. 2002.
 15. **Печенюк С.И., Домонов Д.П., Аведисян А.А., Икорский С.В.** Превращения координированных лигандов при восстановительном термоллизе некоторых двойных комплексных соединений. *Журн. неорг. химии*. 2010. Т. 55. С. 788-792.
 11. **Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P., Mikhailova N.L., Ivanov Yu.V.** Binary complexes $[\text{Co}(\text{A})_6][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ($\text{A} = \text{NH}_3, 1/2\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2, \text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$): Synthesis, properties, and thermal decomposition. *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. V. 41. N 3. P. 175-181. DOI:10.1134/S1070328415020086.
 12. Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie Unter Mitarbeit von G. Brauer, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975.
 13. **Nakamoto K.** IR and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Complexes. New York: Wiley. 1985. 400 p.
 14. JCPDS-ICDD card. Newtown Square (PA, USA): International Centre for Diffraction Data. 2002.
 15. **Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Avedisyan A.A., Ikorskii S.V.** Conversions of coordinated ligands by reducing thermolysis of some double complex compounds. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. N 5. P. 734-738. DOI: 10.1134/S0036023610050128.

Поступила в редакцию 19.04.2016

Принята к опубликованию 23.06.2016

Received 19.04.2016

Accepted 23.06.2016