

**ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$
И $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

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

София Ивановна Печенюк*, Денис Петрович Домонов, Алевтина Николаевна Гостева,
Юлия Петровна Семушина

Лаборатория порошковой металлургии, ФГБУН 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*, domonov@chemy.kolasc.net.ru, fiona_tolk@bk.ru,
semushina@chemy.kolasc.net.ru

Алексей Алексеевич Шимкин

ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, д. 17,
Москва, 105005

E-mail: alexshimkin@gmail.com

Рассмотрено термическое поведение двойных комплексов металлов первого переходного ряда на примере $[\text{CoA}_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($A = \text{NH}_3, \text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2/2$) в окислительной (воздух), инертной (аргон, азот, гелий) и восстановительной (водород) атмосферах. Проведен анализ твердых и газообразных продуктов термолита для отдельных температурных интервалов. Кривые ТГ на первой стадии термолита совпадают друг с другом для всех исследованных атмосфер приблизительно до 300 °С. Первой стадией термолита $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (I) и $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (II) является отщепление части нейтральных лигандов катиона и 1-2, но не более 3 групп CN в интервале температур 160-300 и 200-350 °С в окислительной атмосфере и 160-400 и 210-550 °С, в инертной атмосфере, соответственно. Соединение I образует интермедиаты состава $[(\text{NH}_3)_2\text{CoFeC}_4\text{N}_3]$, $[(\text{NH}_3)_{2,6}\text{CoFe}(\text{CN})_5]$ и $[(\text{NH}_3)_3\text{CoFe}(\text{CN})_{4,3}]$ при 330, 350 и 430 °С в атмосфере воздуха, аргона и водорода. Для II интермедиаты не зарегистрированы. При температуре выше 300 °С кривые ТГ расходятся и относятся уже к взаимодействию продуктов термолита с газовой средой. Термолит в атмосферах аргона и водорода сопровождается частичным восстановлением лигандов и полным восстановлением центральных атомов ДКС, а термолит в атмосфере воздуха – полным окислением лигандов и центральных ионов. Термическое поведение ДКС рассмотрено в сравнении с термическим поведением катионных комплексов 3d металлов по литературным данным. Термолит всех рассмотренных здесь ДКС и катионных комплексов протекает с отщеплением нейтральных лигандов в области температур 50-400 °С.

Ключевые слова: комплексное соединение, термическое поведение, аммиак, этилендиамин

**THERMAL BEHAVIOR OF DOUBLE COMPLEXES [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆]
AND [Co(en)₃][Fe(CN)₆]·2H₂O**

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

Sofiya I. Pechenyuk*, Denis P. Domonov, Alevtina N. Gosteva, Yuliya P. Semushina

Laboratory of Powder Metallurgy, I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the RAS, Kola Science Center, Akademgorodok, 26a, Apatity, 184209, Russia
E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru*, domonov@chemy.kolasc.net.ru, fiona_bk@mail.ru, semushina@chemy.kolasc.net.ru

Alexey A. Shimkin

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Radio st., 17, 105005, Moscow
E-mail: alexshimkin@gmail.com

Thermal behavior of double complex compounds (DCC) of first transition metal row has been studied on the example of [CoA₆][Fe(CN)₆] (A = NH₃, C₂H₈N₂/2) in oxidative (air), inert (argon, nitrogen, helium) and reductive (hydrogen) atmospheres. The analysis of solid and gaseous thermolysis products has been performed for separate temperature ranges. The TG curves of the thermolysis first stage coincide with each other for all the investigated atmospheres up to approximately 300 °C. DCC [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] (I) and [Co(en)₃][Fe(CN)₆] (II) undergo to first stage of thermal decomposition with the removal of the part of neutral ligands and 1-2, but not more as 3 CN groups in temperature range of 160-300 and 200-350 °C in oxidative and 160-400 and 210-550 °C, in inert medium, respectively. DCC I forms the intermediate [(NH₃)₂CoFeC₄N₃], [(NH₃)_{2.6}CoFe(CN)₅] and [(NH₃)₃CoFe(CN)_{4.3}] at 330, 350 and 430 °C in atmosphere of air, argon and hydrogen. For DCC II the intermediates are not registered. At temperatures above 300 °C the TG curves diverge and relate already to the interaction of thermolysis products with the gaseous medium. The thermolysis in argon and hydrogen is accompanied by partial reduction of ligands and central atoms of DCCs, thermolysis in the air atmosphere - complete oxidation of ligands and central ions. The thermal behavior of DCC is compared with the thermal behavior of 3d metals cationic complexes on base of literature data. The thermolysis of all the DCC and cation complexes discussed here proceeds with the removal of neutral ligands in the temperature range of 50-400 °C.

Key words: complex compound, thermal behavior, ammonia, ethylenediamine

Для цитирования:

Печенюк С.И., Домонов Д.П., Гостева А.Н., Семушина Ю.П., Шимкин А.А. Термическое поведение двойных комплексов [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] и [Co(en)₃][Fe(CN)₆]·2H₂O. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 49-56

For citation:

Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N., Semushina Yu.P., Shimkin A.A. Thermal behavior of double complexes [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] and [Co(en)₃][Fe(CN)₆]·2H₂O. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 4-5. P. 49-56

ВВЕДЕНИЕ

При попытках обобщения данных по термическому анализу возникает вопрос, существует ли взаимосвязь между термической устойчивостью комплексных соединений и их фундаментальными характеристиками. Естественно предполагать, что такая взаимосвязь существует. Термическую устойчивость комплексов можно было бы соотнести с термодинамической устойчивостью составляющих их катионов и анионов, характеризуемой константами устойчивости. Такие данные очень ограничены, но попытаемся воспользоваться теми, которые имеются. Большинство работ по термическому поведению катионных комплексов металлов

I переходного ряда [1-10] выполнено для аммиачных и этилендиаминовых комплексов, а работ, позволяющих найти зависимость термического поведения комплексов одного и того же металла от природы ряда координированных лигандов, практически нет. Это еще более справедливо для двойных комплексных соединений (ДКС). Можно использовать величины констант устойчивости для комплексов одних и тех же лигандов с различными катионами металлов. Возникает вопрос о правомерности установления такой взаимосвязи, так как константы устойчивости комплексов по большей части установлены при изучении реакций замещения (обмена) лигандов в растворе. Однако сделаем попытку отыскать упомянутую корреляцию.

Имеются довольно полные данные по константам устойчивости аммиачных и этилендиаминовых комплексов для разных металлов, причем величины констант устойчивости тех и других различаются на 7-13 порядков [11] (табл. 1). Хотя из работ

[1-10] видно, что природа внешнесферного аниона оказывает значительное влияние на термическую устойчивость комплекса, при наличии одинакового аниона в различных комплексах можно выделить из общей картины влияние собственно катиона.

Таблица 1

Значения констант устойчивости катионных аминных комплексов
Table 1. Values of the stability constants of cationic amine complexes

Центральный ион	Co(II)	Co(III)	Ni(II)	Cd(II)	Mn(II)	Cu (II)
$K_{уст}$ [M(NH ₃) ₆] ²⁺ , T °C, μ*	2,45·10 ⁴ 25°C, 0	1,62·10 ³⁵ 25°C, 2,0	5·10 ⁸ 25°C, 0	3,6·10 ⁴ 25°C, 0	10 ⁹ 25°C, 2	10 ^{12**} 25°C, 0
$K_{уст}$ [M(en) ₃] ²⁺ , T °C, μ*	1·10 ¹⁴ 25°C, 1,0	5·10 ⁴⁸ 30°C, 1,0	3,5·10 ¹⁸ 25°C, 0,3	2·10 ¹² 25°C, 1,0	6,1·10 ⁵ 25°C, 1,0	1,5·10 ^{20***} 30°C, 2

Примечание: * μ – ионная сила, ** ориентировочно, *** [Cu(NH₃)₄]²⁺, **** [Cu(en)₂]²⁺
Note: *μ – ion force, ** approximately, *** [Cu(NH₃)₄]²⁺, **** [Cu(en)₂]²⁺

Целью настоящей работы было выделить влияние катиона на термическую устойчивость комплексов на примерах анализа литературных данных и сравнительного изучения термического поведения ДКС [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] (I) и [Co(en)₃][Fe(CN)₆]·2H₂O (II). Для этого был проведен термический анализ этих ДКС в окислительной, инертной (Ar, N₂, He) и восстановительной (H₂) атмосферах и изучены газообразные и твердые продукты термолитиза для различных температур.

При этом следует учесть [12], что во всех газовых средах наблюдается следующий вклад аниона [Fe(CN)₆]³⁻ в реакцию: выделение в газовую фазу циановодорода в области температур 200-400 °C в количестве 2-3 моль/моль комплекса и в области температур около 600 °C разложение оставшихся цианогрупп в твердой фазе с выделением свободного азота и образованием свободного углерода в твердой фазе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] (I) и [Co(en)₃][Fe(CN)₆]·2H₂O (II) проводили путем смешивания водных растворов эквивалентных количеств хлоридов гексаамминкобальта (III) и трисэтилендиаминокобальта (III), полученных согласно [13,14], и красной кровяной соли (х.ч.). Например, 7,18 г (0,027 моля) [Co(NH₃)₆]Cl₃ растворяли в 200 мл воды, 8,83 г (0,027 моля) K₃[Fe(CN)₆] растворяли в 50 мл воды. Оба раствора предварительно отфильтровали, а потом при осторожном перемешивании объединили. Сразу же выпадал ярко-желтый осадок. Спустя 1 ч осадок отфильтровали от маточного раствора, промыли спиртом и эфиром. Выход 9,51 г (95% от теоретически возможного).

Навеску 7,99 г (0,02 моль) [Co(en)₃]Cl₃·3H₂O растворяли в 350 мл воды, отфильтровали и прибавили к 50 мл раствора, содержащего 6,58 г (0,02 моль) K₃[Fe(CN)₆], сразу образовался желто-оранжевый кристаллический осадок. Реакционную смесь охлаждали, давали отстояться, затем отфильтровывали, промывали водой и этанолом. Выход составил 7,18 г – 74% от теоретически возможного.

Комплекс I, C₆H₁₈N₁₂CoFe, ярко-желтое кристаллическое вещество, кристаллизуется в тригональной сингонии, a = 10,98, b = 10,98, c = 10,82 Å, α,β = 90°, γ = 120°, ионы связаны слабыми водородными связями и имеют практически неискаженную октаэдрическую форму [15].

Комплекс II, C₁₂H₃₆N₁₂O₂CoFe, оранжевое кристаллическое вещество, кристаллизуется в моноклинной системе, a = 15,06, b = 8,67, c = 15,11 Å, β = 90°, ионы связаны водородными связями и слабо искажены; a = 14,90, b = 16,84, c = 8,38 Å, β = 93,5° [16].

ДКС анализировали на содержание металлов и углерода. Анализ на металлы выполняли на спектрометре AAnalyst 400 в растворах ДКС в соляной кислоте. Анализ на углерод выполняли на автоматическом анализаторе ELTRA CS-2000.

Результаты анализа:

Для I найдено, масс. %: Co – 15,8; Fe – 15,0; C – 19,2. Для C₆H₁₈N₁₂CoFe вычислено, %: Co – 15,8; Fe – 15,0; C – 19,3.

Для II найдено, масс. %: Co – 12,1; Fe – 11,5; C – 29,6. Для C₁₂H₃₆N₁₂O₂CoFe вычислено, %: Co – 12,1; Fe – 11,5; C – 29,6.

Результаты РФА и ИК спектры ДКС I и II соответствуют ранее приведенным в работах [13,14]. 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 везде 10 град/мин. Кривые ТГ комплексов в инертной среде приведены на рис. 1. ИК-спектроскопическое исследование газообразных продуктов термолита (ГПТР) проводили на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter, совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Bruker Tensor 27. Образцы массой 17-25 мг нагревали в атмосфере азота 99,999% или синтетического воздуха со скоростью потока 50 мл/мин,

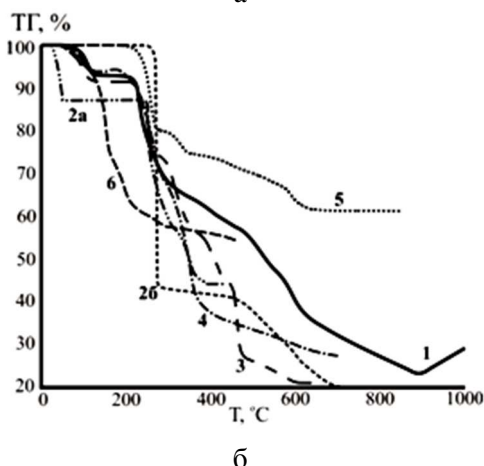
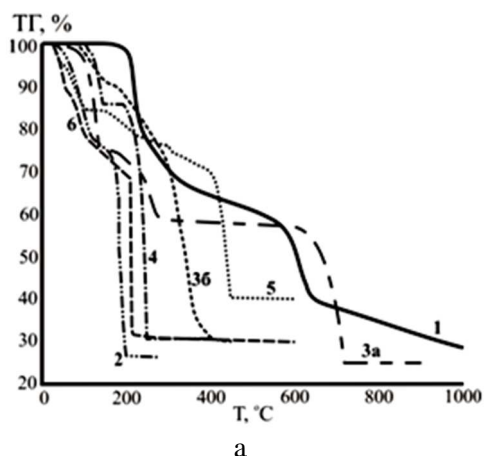


Рис. 1. Кривые термического анализа комплексов 3-d металлов в инертной атмосфере: А) аммиачные (1 – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ данная работа, 2 – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2[5]$, 3а – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2[3]$, 3б – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2[6]$, 4 – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2[8]$, 5 – $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2[2]$, 6 – $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2[4]$); Б) этилендиаминовые (1 – $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ данная работа, 2а – $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}[1]$, 2б – $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}[12]$, 3 – $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}[6]$, 4 – $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}[7]$, 5 – $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{MoO}_4[10]$, 6 – $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{S}_5[11]$)

Fig. 1. Curves of thermal analysis of complexes of 3-d metals in an inert atmosphere: A) ammonia (1 – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ данная работа, 2 – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2[5]$, 3а – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2[3]$, 3б – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2[6]$, 4 – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2[8]$, 5 – $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2[2]$, 6 – $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2[4]$); Б) ethylenediamine (1 – $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ данная работа, 2а – $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}[1]$, 2б – $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}[12]$, 3 – $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}[6]$, 4 – $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}[7]$, 5 – $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{MoO}_4[10]$, 6 – $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{S}_5[11]$)

защитный газ – азот 99,999%, 20 мл/мин, в области температур от 40 до 1000 °С. ИК спектры получали в диапазоне 550-4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и усреднением по 32 сканам (примеры на рис. 2).

Выполняли также статические (точечные) эксперименты. Навески ДКС 0,2–0,3 г в кварцевой лодочке помещали в проточный трубчатый кварцевый реактор, вставленный в трубчатую печь Nabertherm RT 50-250/11. Скорость газового потока – 12-15 л/ч. К выходному концу системы последовательно подключали склянки 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 поглотительных растворах определяли содержание азота в виде аммиака и нитрат-ионов и потенциометрическим титрованием – углекислоты (табл. 2). При данном способе анализа ГПТР CO и свободный азот не могут быть зарегистрированы. Раствором Б могут поглощаться также окислы азота. Для изучения твердых продуктов термолита в точечных экспериментах (табл. 2) навески ДКС нагревали до определенной температуры в нужной атмосфере в упомянутом кварцевом реакторе и охлаждали в той же атмосфере, анализировали на содержание металлов и углерода и подвергали РФА. Для идентификации кристаллических продуктов использовали источник [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разложение **I** на воздухе начинается при ~160 °С и до 225 °С наблюдается резкое падение массы ~22%. Согласно данным ИКС-исследования ГПТР, в области 160-300 °С происходит отщепление NH_3 , пик которого соответствует 225 °С. Параллельно наблюдается слабый сигнал выделения HCN. При ~240 °С начинается выделение CO_2 , а затем небольшого количества N_2O , непрерывное от 250 до 520 °С за счет окисления всего оставшегося в твердой фазе углерода. До 450 °С удаляются все оставшиеся лиганды. Остаток от прокаливания при 460 °С представляет собой смесь оксидов $\text{CoO} + 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$, который при 1000 °С превращается в $\text{CoO} + \text{FeO}$. Продукт прокаливания при 330 °С имеет состав $[(\text{NH}_3)_2\text{CoFeC}_4\text{N}_3]$.

Разложение **II** на воздухе начинается отщеплением внешнейсферной H_2O до ~120 °С, после чего обезвоженный продукт сохраняет состав и кристаллическую структуру до 215 °С. При этой температуре начинается одновременное интенсивное выделение NH_3 , как продукта деструкции этилендиамина (en) и HCN из комплексного аниона, а также выделение en как такового в узком интер-

вале температур, примерно до 300 °С, когда начинается выделение CO₂, т.е. окисление лигандов. Выделение основной массы HCN и NH₃ также происходит в области 200-300 °С, и только незначительных остатков – при более высоких температурах. Интенсивное выделение CO₂, сопровождаемое выделением N₂O, продолжается почти до 600 °С. Наблюдаются следы СО. Остаток от прокаливания

при 500 °С представляет смесь Co₃O₄ и Fe₃O₄. Природа ГПТР, кроме появления en, не изменяется, из табл. 2 видно, что на воздухе в газах для **I** 6,42 С из 6 (107%) и 7,36 N как аммиак из 12 (61%), для **II** 6,45 N как аммиак из 12 (54%) и 6,66 С из 12 (55,5%). Данные указывают на полное сгорание цианогрупп для **I** и на улетучивание не менее 1/3 en для **II**.

Таблица 2

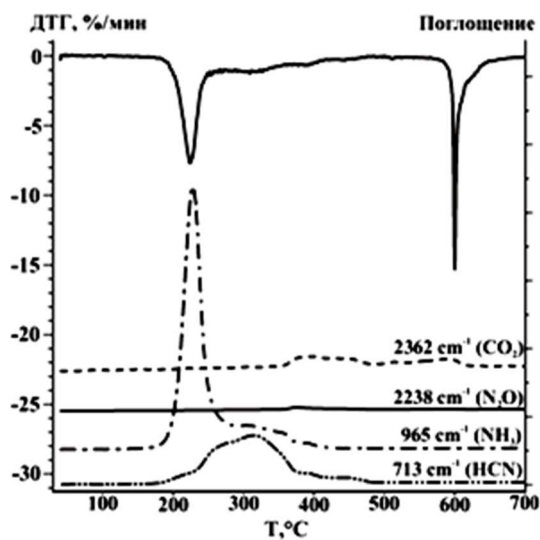
Результаты определения количеств ГПТР при термоллизе **I** и **II** и характеристики твердых остатков от прокаливания

Table 2. The results of the determination of GPT amounts during thermolysis of **I** and **II** and the characteristics of solid residues after calcination

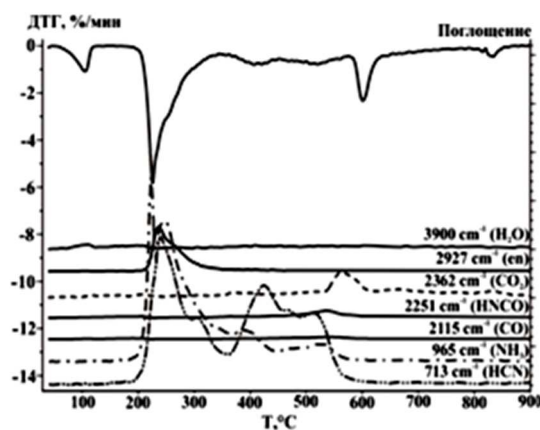
Температура, °С	Атмосфера	NH ₃ , моль/моль ДКС	CO ₂ , моль/моль ДКС	HCN, моль/моль ДКС	Остаток от прокалив.			
					Масс. %	% С (моль/моль)	Брутто-состав	Данные РФА
[Co(NH ₃) ₆][Fe(CN) ₆]								
250	воздух	0,25	Нет	0,76	-	-	-	РА, в ИКС полосы CN
500		5,65	4,71	1,71	42,9	2,4 (0,32)	CoFeO ₃	Fe ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ ,
250	аргон	0,49	-	1,08	93	18,2(5,5)	C _{5,5} N ₁₁ H _{16,5} CoFe	РА
600		5,95	-	1,84	45	25,5(3,3)	C _{3,3} CoFe	Тв. раствор CoFe + С
900		6,77	-	2,74	40,2	24,0(3,00)	C ₃ CoFe	Тв. раствор CoFe + С
250	водород	0,51	-	0,80	75	18,3(5,5)	C _{5,5} N ₁₁ H _{16,5} CoFe	РА
650		9,20	-	1,67	35,8	10,6(1,17)	C _{1,1} CoFe	Тв. раствор CoFe + С
[Co(en) ₃][Fe(CN) ₆]·2H ₂ O								
250	воздух	1,71	0,73	1,08	39,4	10,3(1,65)	C _{1,1} N _{1,1} O ₃ CoFe	Fe ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ ,
360		0,82	0,69	0,94	33,1	0,2	CoFeO ₃	CoFe ₂ O ₃ , Co
500		4,40	4,61	2,05	33	н/о	CoFeO ₃	
300	аргон	0,78	-	1,21	73,9	28,9	C ₈ N ₈ H ₈ CoFe	РА
600		3,57	-	1,79	41,1	25,9	C _{4,5} N _{0,7} O _{1,5} CoFe	Co _x Fe _{1-x} , РА
900		4,68	-	2,56	36,5	32,7(4,82)	C _{4,8} CoFe	Тв. раствор CoFe + С
200	водород	0,61	-	0,80	-	-	-	РА
350		1,22	-	2,21	59,4	30,7	C ₅ N ₅ CoFe	РА
500, 800		8,13	-	3,47	23,2	н/о	CoFe	Тв. раствор CoFe + Fe

В атмосфере аргона для ДКС **I** наблюдается та же, что на воздухе, потеря 22% массы до 225 °С. Кривые ТГ в обеих средах до этой температуры совпадают. Согласно ИКС-исследованию ГПТР в атмосфере азота (рис. 2а), в области 180-280 °С происходит выделение основной массы NH₃, а выделение HCN начинается от 200 и продолжается почти до ~400 °С. При 350 °С образуется продукт прокаливания почти такого же состава, как на воздухе: [(NH₃)_{2,6}CoFe(CN)₅]. Слабое выделение NH₃ и HCN продолжается до 400-450 °С, в соответствие с по-

логим склоном кривой ТГ, другие ГПТР отсутствуют, кроме следов CO₂ и N₂O. Аналогичная картина получена для термоллиза **I** в атмосфере гелия. ТГ-МС-анализ ГПТР в атмосфере гелия показал присутствие тех же продуктов, что в азоте. При 600-620 °С на кривых ТГ в средах N₂, He и Ar наблюдается резкая потеря массы, причем газообразный продукт не отражается в ИК-спектре, из чего можно заключить, что это N₂. Это подтверждается анализом твердых остатков термоллиза: остаток при 520 °С содержит по 3 атома С и N, а при 675 °С – только С.



а



б

Рис. 2. Кривые ДТГ и интенсивностей сигналов ИК при соответствующих длинах волн в атмосфере азота для: а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$; б) $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Fig. 2. Curves of DTG and intensities of IR signals at the appropriate wavelengths in a nitrogen atmosphere for: а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$; б) $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Имеется термограмма ДКС **I** в смешанной атмосфере $\text{He} + 8,5\% \text{N}_2$. Формы кривых ТГ и ДТГ очень сходны с полученными для атмосфер N_2 , He и Ar , природа ГПТР та же, но пик выделения N_2 из цианогрупп имеет место уже около 500°C . Получен продукт термоллиза в атмосфере чистого водорода при 430°C состава $[(\text{NH}_3)_3\text{CoFe}(\text{CN})_{4,3}]$. В водороде для **I** найдено 11 N из 12, то есть не менее 5/6 цианогрупп восстанавливается до NH_3 , но часть их в виде HCN все же выделяется. Удалось найти только 2,8 C из 6, что также указывает на гидрирование цианогрупп.

Кривые ТГ-ДТГ ДКС **II** и результаты ИКС-исследования ГПТР приведены на рис. 1,2. Как и для **I**, в атмосфере воздуха и аргона начальные участки кривых ТГ до 225°C совпадают. Обезвоженный комплекс устойчив до 220°C . От 210°C

происходит одновременное отщепление NH_3 и HCN , сопровождаемое гораздо более интенсивным, чем на воздухе, выделением свободного en. Кривые выделения NH_3 и HCN приобретают сложную форму (рис. 2б). HCN выделяется в 2 отчетливые стадии от 220 до 380 и от 380 до 570°C , а аммиак продолжает выделяться почти до 550°C , что хорошо видно из табл. 2. Имеются следы CO_2 , CO и N_2O . Потеря массы в азоте и аргоне продолжается почти до 1000°C , и наблюдаются 2 стадии потери массы (при 601 и 833°C), которые следует приписать отщеплению азота (рис. 2б). Точечные эксперименты в атмосфере аргона показали, что остатки от прокаливания при 600 и 900°C содержат от 26 до 33% углерода и твердый раствор CoFe (табл. 2). В аргоне 9,5 N из 12 для **I** и 7,3 для **II** в виде суммы NH_3 и HCN из 12 говорят о частичном восстановлении цианогрупп при термоллизе в инертной среде, C для **I** распределяется между цианидом и твердым остатком, а для **II** – значительная часть C также улетучивается в виде en – до 2 из 3 (табл. 2).

Для **II** в атмосфере водорода имеются только результаты точечных экспериментов. Остаток при 200°C соответствует потере воды и 1 молекулы HCN ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_{11}\text{CoFe}$); при 350°C – $\text{C}_6\text{N}_5\text{CoFe}$, при 400°C – CNCofe и при 500°C – уже CoFe с примесью менее 1% C. Для **II** найдено 11,6 N из 12, т.е. восстанавливается почти весь en. Итак, C удаляется в виде en и летучих продуктов восстановления – углеводов.

Сравнение результатов анализа твердых остатков от прокаливания (табл. 2) показывает существенную разницу в составе остатков только для инертной среды: при всех температурах остатки от прокаливания **I** содержат меньше C, чем остатки **II**, поэтому можно предполагать, что свою долю аморфного углерода вносит и этилендиамин, который не успевает удалиться в газовую фазу за то время, пока температура в системе не поднимается выше 300°C . Итак, вклад катионной части ДКС состоит только в том, что выделение свободного лиганда (en) происходит при более высокой температуре, и часть углерода дополнительно остается в твердом остатке. Таким образом, несмотря на то, что константа устойчивости катионной части **II** на 13 порядков выше, чем для **I**, не наблюдается существенной разницы в термическом поведении обоих ДКС.

Рассмотрение сравнительных литературных данных (табл. 1) по константам устойчивости аммиачных и этилендиаминовых комплексов 3d-металлов и сравнение их с приведенными на рис. 1 данными о термоллизе катионов в инертных средах

позволяет заключить, что, в общем, аммиачные катионные комплексы начинают разлагаться при меньших температурах, чем этилендиаминовые. Однако температура, при которой аммиак или диамин полностью удаляется из остатка от прокаливании, сильно зависит, во-первых, от природы внешнесферного аниона (сравнить хлориды и нитраты), во-вторых, от природы газовой среды. При этом надо отметить, что в работах [2-5] удаление аммиака наблюдается уже значительно ниже 100 °С. Кроме того, разложение аммиачных катионных комплексов происходит ступенчато: так, согласно [5], 4 моля аммиака отщепляются от $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ до 150 °С, отщепление же остальных происходит одновременно с разложением нитрат-ионов. Аналогично, разложение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ [8] заканчивается при 175 °С, после чего начинается восстановление Cu(II) до Cu(I) за счет окисления оставшегося аммиака. Из $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ en начинает выделяться при 245 °С, и образуется интермедиат $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ [1].

В ДКС одновременно с катионом сразу же начинает разлагаться комплексный анион [18], что наблюдали и мы. ИК спектр твердого продукта после окончания процесса, соответствующего эндоэффекту, показал, что возникают мостиковые аминогруппы. После потери аммиака происходил сдвиг полос $\nu(\text{CN})$ 2120→2080 cm^{-1} . Такие сдвиги обычно соответствуют образованию мостиков за счет концевых атомов С или N. В качестве продукта первой стадии разложения найден $[(\text{NH}_3)_2\text{CoFe}(\text{CN})_5]$, близкий к полученным здесь. Мостиковые образования найдены и в работе [18], причем при разложении II в атмосфере воздуха. При нагревании от 187 до 240 °С отщепляется 1 en и 1 CN и образуется интермедиат $[\text{Fe}(\text{en})_2(\mu\text{-NC})\text{Co}(\text{CN})_4]$. Поскольку процесс [18] происходит на воздухе, далее начинается окисление лигандов кислородом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Takamizawa S., Kohbara M., Akatsuka T., Miyake R. Gas-adsorbing ability of tris-ethylenediamine metal complexes (M = Co(III), Cr(III), Rh(III), Ir(III)) as transformable ionic single crystal hosts. *New J. Chem.* 2008. V. 32. P. 1782-1787. DOI: 10.1039/B806467A.
2. Mikuli E., Liszka M., Molenda M. Thermal decomposition of $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007. V. 89. P. 573-578. DOI: 10.1007/s10973-006-7610-6.
3. Rejitha K.S., Ishikawa T., Mathew S. Thermal decomposition studies of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ (X = Cl, Br) in the solid state using TG-MS and TR-XRD. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. V. 103. P. 515-523. DOI: 10.1007/s10973-010-1054-8.
4. Liszka-Scoczylas M., Mikuli E., Szklarzewicz J., Hetmanczyk J. Thermal properties, phase transitions, vibrational and reorientational dynamics of $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 102. P. 889-897. DOI: 10.1007/s10973-010-0771-3.

Вообще сравнение результатов термического анализа, как катионных комплексов, так и ДКС [1-10,15,16,18], включая приведенные здесь результаты, показывает очень большое сходство соответствующих кривых ТГ, ДТГ и ДСК (рис. 1, 2). Начальный период термоллиза (нагрев до 200-250 °С, потеря массы ~30%) характеризуется, прежде всего, отщеплением части нейтральных лигандов комплексного катиона, после чего комплексы теряют первоначальную структуру, и говорить об их устойчивости уже не имеет смысла. Широкое расхождение кривых ТГ после этой температуры (см. рис. 1) относится уже не к самим комплексам, а к продуктам их разложения. При этом для очень устойчивых и очень неустойчивых комплексов (табл. 1, рис. 1) начало разложения имеет место практически в одном и том же температурном интервале – от 0 до 300 °С. Хотя комплексы Co(III) очень устойчивы, но в области температур > 200 °С мы, по-видимому, имеем дело уже с Co(II), а не с Co(III) из-за восстановления последнего лигандами.

Согласно классическим представлениям, чем ниже энергия образования комплекса, тем ниже энергия, необходимая для его разрушения и, следовательно, ниже его термическая устойчивость. Видно, что для аммиачных комплексов термическая устойчивость приблизительно коррелирует с константой устойчивости, но зависимость слабая. Если попытаться сопоставить приведенные в табл. 1 и на рис. 1 данные с величинами энтальпий образования катионных комплексов (от 100 до 25 кДж/моль) с этилендиамином [19]: $\Delta H_{\text{обр}}$ $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} > [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+} > [\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+} \gg [\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$, мы не увидим корреляции. Ответить на поставленный вопрос однозначно для этилендиаминовых комплексов затруднительно еще и ввиду отсутствия достаточного литературного материала для сравнений.

REFERENCES

1. Takamizawa S., Kohbara M., Akatsuka T., Miyake R. Gas-adsorbing ability of tris-ethylenediamine metal complexes (M = Co(III), Cr(III), Rh(III), Ir(III)) as transformable ionic single crystal hosts. *New J. Chem.* 2008. V. 32. P. 1782-1787. DOI: 10.1039/B806467A.
2. Mikuli E., Liszka M., Molenda M. Thermal decomposition of $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007. V. 89. P. 573-578. DOI: 10.1007/s10973-006-7610-6.
3. Rejitha K.S., Ishikawa T., Mathew S. Thermal decomposition studies of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ (X = Cl, Br) in the solid state using TG-MS and TR-XRD. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. V. 103. P. 515-523. DOI: 10.1007/s10973-010-1054-8.
4. Liszka-Scoczylas M., Mikuli E., Szklarzewicz J., Hetmanczyk J. Thermal properties, phase transitions, vibrational and reorientational dynamics of $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 102. P. 889-897. DOI: 10.1007/s10973-010-0771-3.

5. **Liszka-Scoczylas M., Mikuli E., Hetmanczyk J., Szklarzewicz J.** Thermal behaviour, phase transition and molecular motions in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. *Thermochim. Acta.* 2009. V. 496. P. 38-44. DOI: 10.1016/j.tca.2009.06.017.
6. **George T.D., Wendlandt W.W.** The thermal decomposition of metal complexes—II: Some ammine and ethylenediamine complexes of nickel (II). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1963. V. 25. P. 395-405. DOI: 10.1016/0022-1902(63)80190-6.
7. **Mathew S., Nair C.G.R., Ninan K.N.** Thermal decomposition kinetics: Part XVII. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of bis(ethylenediamine)copper(II) halide monohydrate. *Thermochim. Acta.* 1991. V. 181. P. 253-268. DOI: 10.1016/0040-6031(91)80428-L.
8. **Southern T.M., Wendlandt W.W.** The thermal decomposition of metal complexes—XX: Some amine copper(II) nitrate complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. V. 32. P. 3783-3792. DOI: 10.1016/0022-1902(70)80552-8.
9. **Guo-Hua Han, Bi-Zhou Lin, Zhen Li, Dong-Ya Sun, Pei-De Liu.** Hydrothermal synthesis and characterization of a new hybridorganic-inorganic compound $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{MoO}_4$. *J. Mol. Struct.* 2005. V. 741. P. 31-35. DOI: 10.1016/j.molstruc.2005.01.064.
10. **Ding-Xian Jia, Yong Zhang, Jie Dai, Qin-Yu Zhu, Xiao-Mei Gu.** Solvothermal synthesis and crystal structure of Sb(III) and Sb(V)-thioantimonates: $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ and $[\text{Ni}(\text{en})_3(\text{Hen})]\text{SbS}_4$. *J. Solid State Chem.* 2004. 177. P. 2477-2483. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.04.009.
11. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: АНО НПО «Профессионал». 2004. 998 с.
12. **Печенюк С.И., Домонов Д.П., Шимкин А.А., Семушина Ю.П., Иванов Ю.В.** Термическое поведение двойных комплексных соединений, содержащих гексацианоферрат-анион. *Росс. хим. ж.* 2015. Т. 59. № 4. С. 85-96.
13. **Печенюк С.И., Домонов Д.П., Гостева А.Н., Кадырова Г.И., Калинин В.Т.** Синтез, свойства и термическое разложение соединений $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. *Коорд. химия.* 2012. Т. 38. № 9. С. 618-625.
14. **Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кадырова Г.И., Рогачев Д.Л., Кузьмич Л.Ф., Домонов Д.П., Калинин В.Т.** Синтез и свойства двойных комплексных солей, содержащих катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. *Коорд. химия.* 2005. Т. 31. № 12. С. 912-917.
15. **Домонов Д.П., Куратьева Н.В., Печенюк С.И.** Строение и свойства двойных комплексных солей $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3$. *Журн. структ. химии.* 2011. Т. 52. № 2. С. 365-371.
16. **Mal'arova M., Travníček Z., Zboril R., Černák J.** $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$: A dehydration process investigated by single crystal X-ray analysis, thermal analysis and Mössbauer spectroscopy. *Polyhedron.* 2006. V. 25. P. 2935-2943. DOI: 10.1016/j.poly.2006.04.021.
17. ICPDS-ICDD cards. Newtown square (PA, USA): International Centre for Diffraction Data.
18. **Trávniček Z., Zbořil R., Matiková-Mal'arová M., Drahoš B., Černák 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. N 1. P. 28. DOI: 10.1186/1752-153X-7-28.
19. **Oms M.T., Forteza R., Cerda V., Borrull F.** Thermometric study of metal-nitrogenated-ligand complexes. I. Ethylenediamine complexes with Ag(I), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Cd(II) and Co(II). *Thermochim. Acta.* 1989. V. 138. P. 1-12. DOI: 10.1016/0040-6031(89)87235-1.
5. **Liszka-Scoczylas M., Mikuli E., Hetmanczyk J., Szklarzewicz J.** Thermal behaviour, phase transition and molecular motions in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. *Thermochim. Acta.* 2009. V. 496. P. 38-44. DOI: 10.1016/j.tca.2009.06.017.
6. **George T.D., Wendlandt W.W.** The thermal decomposition of metal complexes—II: Some ammine and ethylenediamine complexes of nickel (II). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1963. V. 25. P. 395-405. DOI: 10.1016/0022-1902(63)80190-6.
7. **Mathew S., Nair C.G.R., Ninan K.N.** Thermal decomposition kinetics: Part XVII. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of bis(ethylenediamine)copper(II) halide monohydrate. *Thermochim. Acta.* 1991. V. 181. P. 253-268. DOI: 10.1016/0040-6031(91)80428-L.
8. **Southern T.M., Wendlandt W.W.** The thermal decomposition of metal complexes—XX: Some amine copper(II) nitrate complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. V. 32. P. 3783-3792. DOI: 10.1016/0022-1902(70)80552-8.
9. **Guo-Hua Han, Bi-Zhou Lin, Zhen Li, Dong-Ya Sun, Pei-De Liu.** Hydrothermal synthesis and characterization of a new hybridorganic-inorganic compound $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{MoO}_4$. *J. Mol. Struct.* 2005. V. 741. P. 31-35. DOI: 10.1016/j.molstruc.2005.01.064.
10. **Ding-Xian Jia, Yong Zhang, Jie Dai, Qin-Yu Zhu, Xiao-Mei Gu.** Solvothermal synthesis and crystal structure of Sb(III) and Sb(V)-thioantimonates: $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ and $[\text{Ni}(\text{en})_3(\text{Hen})]\text{SbS}_4$. *J. Solid State Chem.* 2004. 177. P. 2477-2483. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.04.009.
11. New handbook of chemist and technologist. Chemical equilibrium. Properties of solutions. SPb.: Professional. 2004. 998 p. (in Russian).
12. **Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Shimkin A.A., Semushina Yu.P., Ivanov Yu.V.** Thermal behavior of double complex compounds containing hexacyanoferrate anion. *Ross. khim. zhurnal.* 2015. V. 59. N 4. P. 85-96.
13. **Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N., Kadyrova G.I., Kalinnikov V.T.** Synthesis, properties, and thermal decomposition of compounds $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. *Russ. J. Coord. Chem.* 2012. V. 38. N 9. P. 596-603.
14. **Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P., Kadyrova G.I., Rogachev D.L., Kuz'mich L.F., Domonov D.P., Kalinnikov V.T.** Synthesis and Properties of Double Complex Salts Containing the Cation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. *Russ. J. Coord. Chem.* 2005. V. 31. N 12. P. 866-871. DOI: 10.1007/s11173-005-0183-2.
15. **Domonov D.P., Kuratieva N.V., Pechenyuk S.I.** Structure and properties of double complex salts $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3$. *J. Struct. Chem.* 2011. V. 52. N 2. P. 358-364. DOI: 10.1134/S0022476611020168.
16. **Mal'arova M., Travníček Z., Zboril R., Černák J.** $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$: A dehydration process investigated by single crystal X-ray analysis, thermal analysis and Mössbauer spectroscopy. *Polyhedron.* 2006. V. 25. P. 2935-2943. DOI: 10.1016/j.poly.2006.04.021.
17. ICPDS-ICDD cards. Newtown square (PA, USA): International Centre for Diffraction Data.
18. **Trávniček Z., Zbořil R., Matiková-Mal'arová M., Drahoš B., Černák 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. N 1. P. 28. DOI: 10.1186/1752-153X-7-28.
19. **Oms M.T., Forteza R., Cerda V., Borrull F.** Thermometric study of metal-nitrogenated-ligand complexes. I. Ethylenediamine complexes with Ag(I), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Cd(II) and Co(II). *Thermochim. Acta.* 1989. V. 138. P. 1-12. DOI: 10.1016/0040-6031(89)87235-1.

Поступила в редакцию (Received) 23.11.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 09.02.2018