

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОН $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$

С.И. Печенюк, А.А. Шимкин, И.В. Кривцов, А.Н. Гостева, В.В. Авдин

Методами масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, газового и химического анализа в сочетании с термическим анализом изучены газообразные продукты термического разложения двойных комплексных соединений состава $[\text{Cr}(\text{urea})_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Cr}(\text{urea})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Cr}(\text{urea})_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (3) и $[\text{Cr}(\text{urea})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (4) в атмосфере воздуха и инертных атмосферах азота и аргона. Показано, что для комплексов 1–3 характер разложения мочевины, входящей в их состав, сходен с разложением свободной мочевины: основными газообразными продуктами являются изоциановая кислота и аммиак, а значительная часть координированной мочевины возгоняется. Также в числе газообразных продуктов найдены радикал NH_2 , вода, углекислый газ, CO , NO , N_2O и циановодород (для соединений 2 и 3). Значительная часть координированной мочевины возгоняется. Комплекс 4 практически одинаково ведет себя при термолитизе вне зависимости от природы атмосферы, так как разлагается за счет внутрисферной окислительно-восстановительной реакции между мочевиной и нитрит-ионами с выделением CO_2 , CO , NO , NH_3 и H_2O .

Ключевые слова: термический анализ, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, газовый анализ, двойное комплексное соединение, продукты термолитиза.

Введение

Природа газообразных продуктов термического разложения (ГПТР) веществ очень важна. Не зная ее, невозможно составить полное представление о механизме процесса. Чем более сложны изучаемые соединения, тем большее значение имеет качественное и количественное определение ГПТР комплексных соединений, особенно двойных комплексных соединений (ДКС), т. е. состоящих из комплексного катиона и комплексного аниона. ДКС обладают замечательными структурными и магнитными свойствами и являются прекурсорами для получения высокодисперсных металлических порошков, находящих разнообразное применение. Современное состояние и основные тенденции изучения ДКС проанализированы нами в обзоре [1].

Известен ряд работ [2–7], посвященных термолитизу катионных [2–5] и анионных [6,7] комплексных соединений. Как установлено для катионных комплексов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ [2], $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{C}_2\text{O}_4$ и $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ [3], $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ [4], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ [5], при нагревании они разлагаются в 2 или 3 отчетливо различимых стадии. На первой стадии отщепляются 3 или 4 молекулы аммиака или 1–2 молекулы этилендиамина *en*, на следующей стадии – остатки лигандов, а затем происходит разложение оставшейся простой соли с выделением хлора [2], CO_2 [3], газообразных оксидов серы [3] или азота [4, 5] и образованием твердых оксидов центральных атомов (на воздухе). Если соединение содержит кристаллизационную воду, ее отщепление предшествует отщеплению лигандов [1]. Термическое разложение анионных комплексов [6, 7] происходит путем отщепления части лигандов с образованием смеси простых солей, и дальнейшие превращения происходят, как указано выше.

Для ДКС, в которых и катион и анион являются комплексными, такой путь термолитиза невозможен. Нам удалось найти небольшое количество публикаций, относящихся к термолитизу ДКС, содержащих только 3d-металлы [8–10], причем в качестве анионов они содержали гексацианометаллаты, например $[\text{M}(\text{NH}_3)_6][\text{M}'(\text{CN})_6]$, где M – Co [8], Co , Cr , Ru , Rh [9], а M' – Co , Cr , Fe , Mn [8, 9], Fe [9], и $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [10]. В качестве газообразных продуктов термолитиза были най-

дены аммиак и дициан [8], аммиак и HCN [9], а также продукты взаимодействия этилендиамина (en) с циановодородом [10]. Мы сами исследовали термоллиз ряда ДКС, содержащих в качестве центральных ионов только 3d-металлы, а в качестве лигандов цианид, тиоцианат, оксалат, нитрит, мочевины, 1,2-диаминоэтан (этилендиамин, en) и 1,3-диаминопропан (пропилендиамин) [11–18]. Однако до сих пор не были изучены газообразные продукты термоллиза этих ДКС в атмосфере воздуха и инертного газа.

Предметом настоящего исследования является идентификация газообразных продуктов термического разложения ДКС, состоящих из комплексного катиона $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$ и комплексных анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. В нашей работе [17] уже было описано термическое разложение этих ДКС в атмосфере воздуха и водорода. Было установлено, что во всех случаях кривые ТГ–ДТГ имеют сложный вид, по которому можно лишь отчасти догадываться о превращениях, протекающих на различных стадиях термоллиза. Пытаясь внести ясность в этот вопрос, мы прокаливали отдельные навески ДКС при температурах, соответствующих экстремальным точкам кривых ДТГ, и, помимо анализа твердого остатка, собирали и анализировали продукты, выделяющиеся в газовую фазу [17]. Таким образом мы установили, что в числе ГПТР в инертной среде присутствуют аммиак, вода и CO_2 . С целью определить природу остальных газообразных продуктов, их соотношение и области температур, в которых они выделяются, был проведен избирательный ТГ–МС- и ИКС-анализ ГПТР некоторых ДКС, исследованных в работе [17], в атмосфере воздуха, аргона и азота.

Экспериментальная часть

Синтез и свойства изучаемых соединений подробно описаны в работе [17]. МС-исследования ГПТР проводили при помощи синхронного термического анализатора Netzsch STA 449C Jupiter, совмещенного с масс-спектрометром Aeolos QMS 403, в атмосфере воздуха и аргона, продуваемых со скоростью 40 мл/мин, при использовании держателя для ТГ/ДСК измерений с термопарой типа S. Навеску образца массой 9–11 мг помещали в корундовый тигель и в течение 2 часов выдерживали в атмосфере продувочного газа с целью удаления адсорбированных газов и стабилизации состава атмосферы. Затем образец нагревали со скоростью 10 °С/мин от 25 до 800 °С, при этом регистрировали кривые ТГ и ДСК. Кривая ДТГ была получена численным дифференцированием кривой ТГ. Регистрировали массовые числа (м.ч.) в диапазоне 10–80 а.е.м. Полученные результаты представлены на рис. 1, 2.

ИК-спектроскопическое исследование 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, защитный газ – азот 99,999 %, 20 мл/мин, в области температур от 40 до 1000 °С. Скорость нагрева – 10 °С/мин. ИК-спектры получали в диапазоне 550–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и усреднением по 32 сканам. Полученные данные иллюстрируют рис. 3, 4.

Кроме того, исследовали ГПТР этих ДКС в токе воздуха и аргона с помощью проточного газоанализатора «МАГ» производства ООО «Мониторинг» (Россия, Санкт-Петербург). Прибор определяет содержание в газовой фазе CO , CO_2 и органического вещества в пересчете на метан. Для эксперимента брали навеску ДКС около 0,2 г в кварцевую лодочку, которую помещали в проточный трубчатый кварцевый реактор, вставленный в трубчатую печь SNOL–0.2/1250. Скорость нагрева печи – 5 °С/мин, скорость газового потока – 1 л/мин. По площади выходных кривых зависимостей концентрации от объема находили выход компонентов газового потока в % от общего содержания углерода. Площадь кривых рассчитывали с помощью программы MATHCAD–15.

Феноменологические детали термоллиза в атмосфере воздуха и аргона, т. е. температуры начала разложения T_n , экстремумов T_e , конца разложения T_k и данные о потерях массы и брутто- и фазовом составе остатка от прокаливания при разных температурах термоллиза представлены в табл. 1 и 2, результаты газового анализа – в табл. 3.

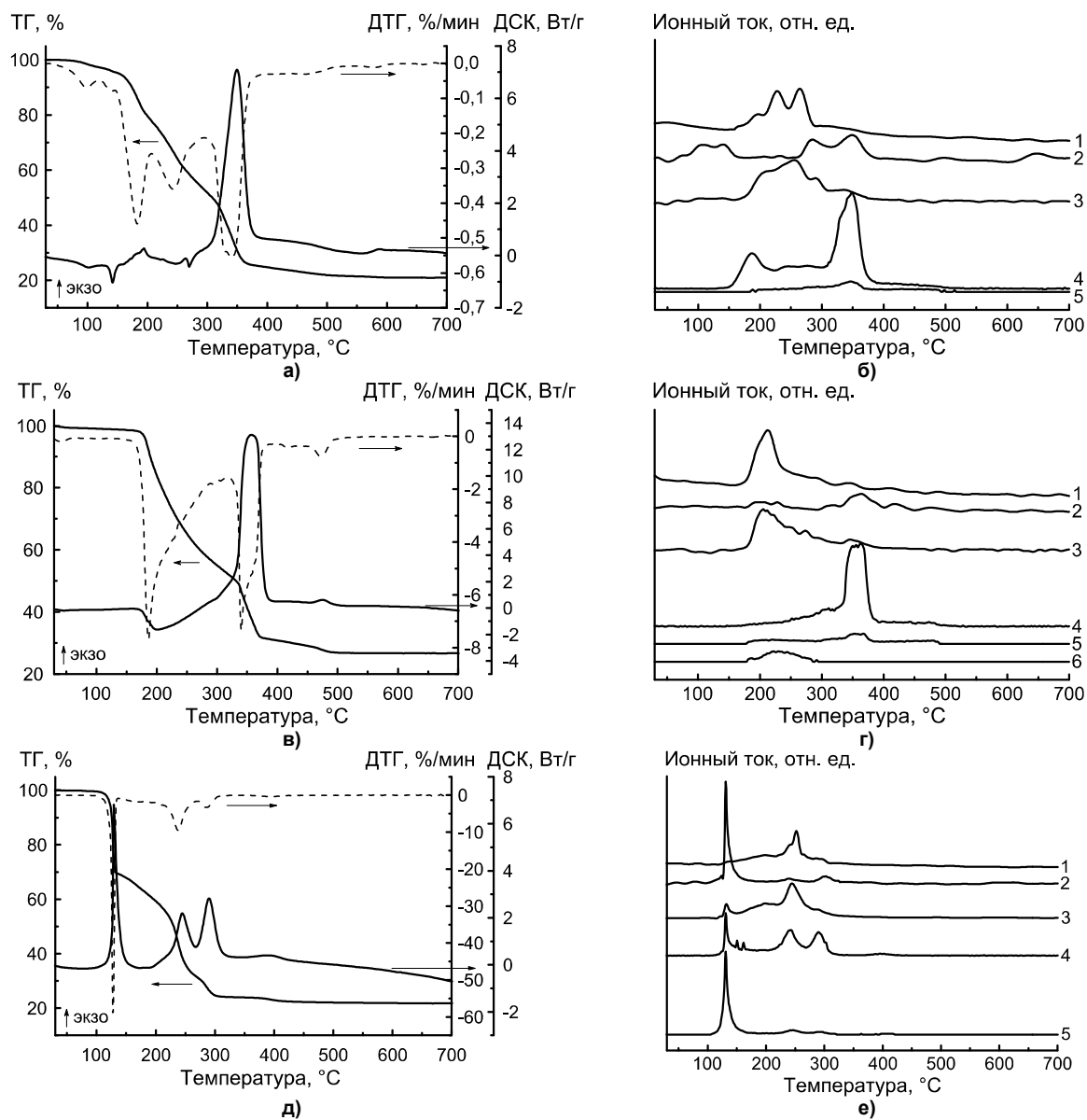


Рис. 1. Термоаналитические кривые и масс-спектрометрический анализ образцов 1 (а, б), 2 (в, г), 4 (д, е), проведенный в атмосфере воздуха. На масс-спектрах кривые обозначены следующим образом, м.ч.: 1 – 16, 2 – 18, 3 – 17, 4 – 44, 5 – 30, 6 – 43

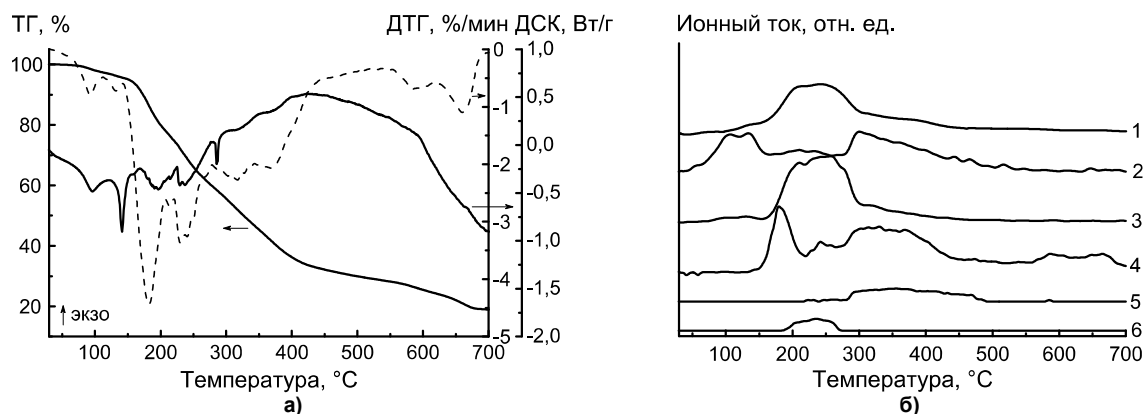


Рис. 2. Термоаналитические кривые и масс-спектрометрический анализ образцов 1 (а, б), 2 (в, г), 4 (д, е), проведенный в атмосфере аргона. На масс-спектрах кривые обозначены следующим образом, м.ч.: 1 – 16, 2 – 18, 3 – 17, 4 – 44, 5 – 30, 6 – 43

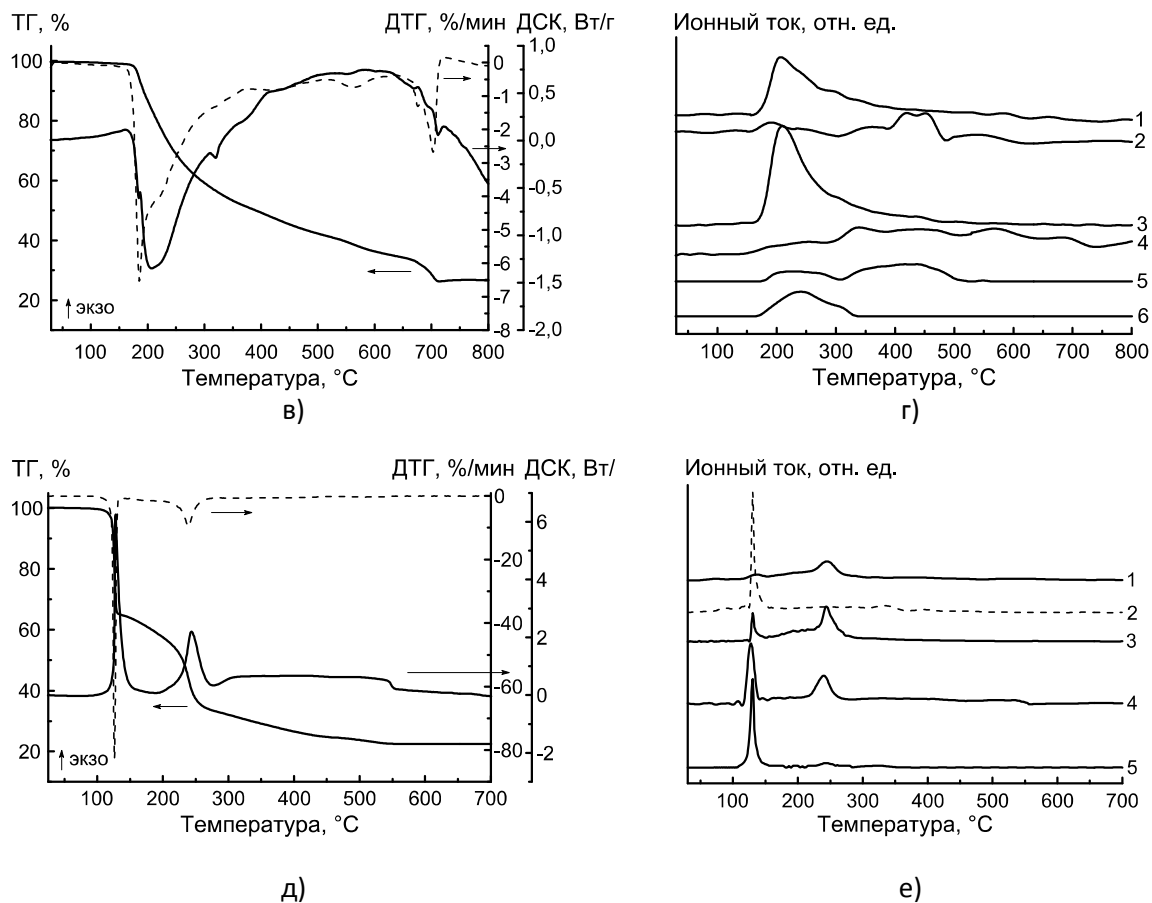


Рис. 2. Окончание

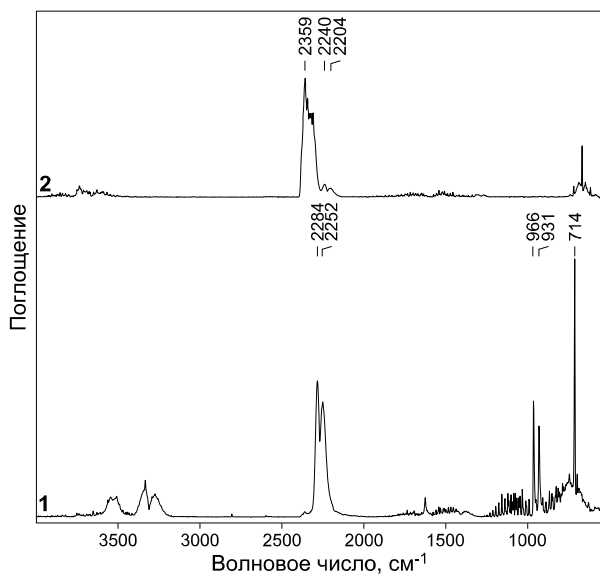


Рис. 3. ИК-спектры ГПТР комплекса 2 при температурах 200 (1, H_2O , CO_2 , HNCO , NH_3 , HCN) и 415 °C (2, CO_2 , HNCO , HCN , N_2O) в атмосфере воздуха

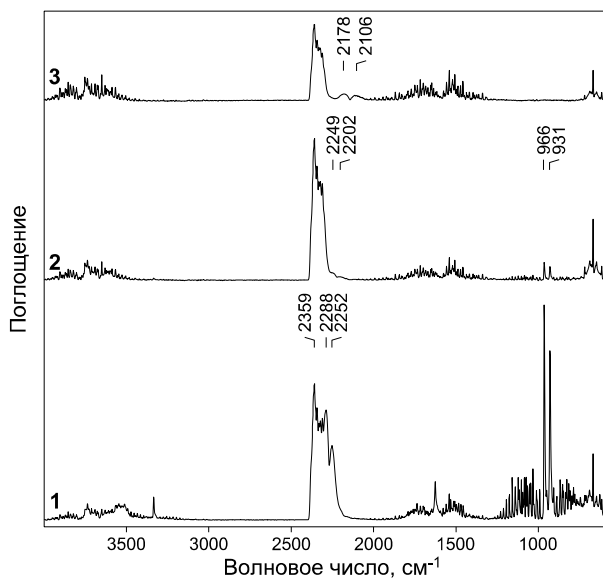


Рис. 4. ИК-спектры ГПТР комплекса 1 при температурах 240 (1), 375 (2) и 675 (3) °C в атмосфере азота: H_2O , CO_2 , HNCO , NH_3 , CO

Таблица 1
Феноменологические данные термического разложения изучаемых комплексов в атмосфере воздуха [17]

ДКС	Стадия	Результаты ТГ, °С			Потеря массы, %	Остаток, масс. %	Брутто-состав остатка (при °С)	Фазовый состав остатка
		T _н	T ₅	T _к				
1	1	75	110	159	6,76	93,24	—	—
	2	159	184	219	21,17	72,07	C ₈ H ₈ N ₄ O ₁₄ CrFe (185)	Аморфный
	3	219	245	270	15,76	56,31	C _{7,2} H ₅ N _{3,4} O ₁₄ CrFe (240)	Аморфный
	4	270	350	340	33,79	22,52	O ₄ CrFe (400)	Аморфный
2	1	59	—	154	1,61	98,39	—	—
	2	154	192	267	33,16	65,23	C _{8,5} H _{10,1} N _{11,4} O ₄ CrFe (200)	Аморфный
	3	267	330	460	41,39	23,84	C _{0,1} O _{3,6} CrFe (330)	FeCr ₂ O ₄
3	1	50	120	140	9,66	90,34	C ₃₈ H ₈₀ N ₅₈ O ₂₀ Cr ₄ Fe ₃ (130)	Аморфный
	2	140	225	300	30,88	59,46	—	—
	3	300	—	355	12,59	46,87	C _{0,5} NO _{1,3} Cr ₄ Fe ₃ (350)	Аморфный
	4	355	380	480	22,89	23,98	O _{12,5} Cr ₄ Fe ₃ (450)	FeCr ₂ O ₄ + аморфная фаза
4	1	139	140	154	37,71	62,29	C _{3,8} H ₁₄ N ₆ O ₉ CrCo (150)	Аморфный
	2	171	—	197	9,83	52,46	—	—
	3	197	257	273	19,67	32,79	O _{3,5} CrCo (250)	Аморфный
	4	279	—	396	9,84	22,95	—	—

Таблица 2
Феноменологические данные термического разложения изучаемых комплексов в атмосфере аргона

ДКС	Стадия	Результаты ТГ, °С			Потеря массы, %	Остаток, масс. %	Брутто-состав остатка (при °С)	Фазовый состав остатка	С в виде CO ₂ , % от исходного	N в виде NH ₃ , % от исходного
		T _н	T ₅	T _к						
1	1	84	113	144	4,65	95,45	—	—	—	—
	2	144	186	210	18,23	77,22	—	—	—	—
	3	210	237	280	19,33	57,89	C ₇ H ₁₃ N ₆ O ₁₂ CrFe (240)	Аморфный	19,5	30
	4	280	—	615	37,70	20,19	CNO ₃ CrFe (600)	(Fe), FeCr ₂ O ₄	67	54
2	1	20	74	100	1,53	98,47	—	—	—	—
	2	100	210	380	50,63	47,84	C ₈ H ₈ N ₁₅ O ₄ CrFe (200)	Аморфный	5,4	14
	3	380	—	545	11,40	36,44	C _{2,5} N _{3,4} O _{3,7} CrFe (500)	Аморфный	38,5	28
	4	545	675	685	14,01	22,43	C ₂ O ₃ CrFe (700)	FeCr ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄	59,6	28
3	1	50	115	150	10,23	89,77	—	—	—	—
	2	150	230	290	28,11	61,66	C ₃₀ H ₄₈ N ₄₂ O _{18,5} Cr ₄ Fe ₃ (210)	Аморфный	—	—
	3	290	—	510	26,94	34,72	C ₁₄ N ₁₆ O ₁₄ Cr ₄ Fe ₃ (400)	Аморфный	—	—
	4	510	590	630	4,26	30,46	—	—	—	—
4	5	630	900	1000	10,12	20,24	C ₃ O ₁₀ Cr ₄ Fe ₃ (750)	FeCr ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃	—	—
	1	120	132,5	180	46,38	53,62	C ₃ H ₁₂ N ₉ O ₉ CrCo (130)	Аморфный	23,5	32,4
	2	180	237	267	23,00	30,62	CNO ₆ CrCo (235)	Аморфный	54,5	22,7
3	267	291	365	10,76	19,86	O _{3,5} CrCo (350)	CoCrO ₄ , Co ₃ O ₄	81,2	23,5	

Таблица 3

Результаты газового анализа при термоллизе ДКС 1–4

ДКС	Навеска, г (моль · 10 ³)	С, г-атом · 10 ³	СО, моль · 10 ⁶ , в температурном интервале, °С		Σ СО, %	СО ₂ , моль · 10 ⁴ , в температурном интервале, °С		Σ СО ₂ , %
			С, г-атом · 10 ³	СО, моль · 10 ⁶ , в температурном интервале, °С		СО ₂ , моль · 10 ⁴ , в температурном интервале, °С	СО ₂ , моль · 10 ⁴ , в температурном интервале, °С	
В атмосфере воздуха								
1	0,1867 (0,2376)	2,85	5,8 (236–242)	0,3 (259–262)	80,1 (363–375)	4,64 (241–311)	12,56 (351–375)	60,35
2	0,2355 (0,3474)	4,17	18 (282–292)	6 (293–309)	335 (365–376)	0,06 (282–292)	21,91 (332–376)	52,68
4	0,2303 (0,3084)	1,85	15 (195–199)	330 (270–329)	–	4,45 (193–199)	5,97 (235–303)	56,32
В атмосфере аргона								
1	0,1018 (0,1295)	1,55	354 (646–758)	–	–	0,04 (~130)	0,53 (256–278)	3,68
2	0,2056 (0,3033)	3,64	0,03 (~255)	0,15 (~540)	205 (597–723)	Отсутствует		
4	0,2415 (0,3233)	1,94	19,3 (199–209)	333 (242–326)	–	6,11 (199–210)	6,69 (299–326)	66,85

Обсуждение результатов

Результаты термического анализа ранее [17] показали, что процесс термического разложения изучаемых ДКС протекает очень сложно и в каждом случае состоит из трех, четырех или более стадий, нечетко отделяющихся одна от другой. Также было совершенно определенно установлено, что одним из газообразных продуктов для всех рассматриваемых здесь ДКС при термолите в атмосфере аргона является аммиак. Поскольку все изучаемые здесь ДКС содержат координированную мочевины, необходимо рассмотреть, как протекает термическое разложение свободной мочевины.

В работе [19] описаны все стадии и продукты термического разложения мочевины при доступе воздуха (в открытом сосуде). Показано, что вплоть до температуры плавления 133 °С окисления, разложения и испарения мочевины не происходит. Выше 140 °С начинается испарение, а от 152 °С – и разложение мочевины. При этом в газовую фазу выделяется аммиак (м.ч. 17) и некоторое количество изоциановой кислоты HNCO (м.ч. 43). При дальнейшем повышении температуры в области 160–190 °С в расплаве происходит образование биурета, а затем циануровой кислоты, причем последнее сопровождается выделением аммиака. При дальнейшем взаимодействии компонентов расплава образуются нелетучие в области 190–250 °С аммелид и аммелин, образование которых сопровождается выделением воды. В области > 275 °С начинается разложение циануровой кислоты до изоциановой, и за счет взаимодействия последней с водой происходит выделение значительного количества CO₂.

В результате МС-исследования газообразных продуктов термолита ДКС **1**, **2**, **4** в атмосфере воздуха (рис. 1) обнаружены продукты с м.ч. 16, 17, 18, 30 и 44, а в случае **2** – также 43. Очевидно, что продукт с м.ч. 17 – это аммиак, 18 – вода, 44 – CO₂ (возможно, N₂O), продукт с м.ч. 43 – несомненно, изоциановая кислота. Идентификация продуктов термолита с м.ч., равными 16 и 30, вызвала затруднения. М.ч. 30 может быть приписано этану, формальдегиду и оксиду азота (II); м.ч. 16 могут соответствовать метан, атомарный кислород, а также некоторые радикалы, образующиеся в процессах разложения подобных комплексов. Так, например, в работе [2] зарегистрировано образование радикала NH₂ с м.ч. 16 в качестве продукта пиролиза аммиака. Данный продукт является наиболее вероятным, принимая во внимание, что профили масс-спектров, соответствующих м.ч. 16 и 17, совпадают для всех образцов и различных условий термического разложения (рис. 1 и 2), то есть, образование NH₂ сопровождается выделением аммиака. Наиболее вероятным соединением с м.ч. 30 для атмосферы воздуха является NO, тем более, что выделение этого продукта происходит синхронно с максимальным выделением CO₂, то есть в момент наиболее интенсивного окисления.

Газовый анализ регистрирует выделение заметных количеств CO, который не определяется МС-анализом в присутствии атмосферного азота. Для соединения **1** до 400 °С в виде CO₂ выделяется ~60 % углерода, что сопровождается незначительным выделением CO (табл. 4). Для соединения **2** наблюдается одновременный всплеск концентраций CO и CO₂ в области 330–380 °С; по МС-данным главный пик выделения CO₂ находится около 370 °С. Концентрации летучей органики в газовом потоке не превышают 10⁻⁵ моль/л, но наблюдаются значительные количества конденсата мочевины в холодном конце реакторной трубки. По всем полученным данным видно, что для соединений **1–3** при термолите в атмосфере воздуха 30–40 % углерода выделяется в виде мочевины. Данные МС и газового анализа для атмосферы воздуха хорошо согласуются.

ИКС-исследование ГПТР в атмосфере воздуха было проведено только для комплексов **1–3** (рис. 3, 4). Найдены ГПТР одинаковой природы для обоих комплексов: H₂O, CO₂, HNCO (для **2** и **3**), NH₃, HCN и незначительное выделение (слабый сигнал) N₂O для ДКС **2**. Идентификацию соединений H₂O, CO₂, NH₃ и N₂O проводили сравнительным анализом с ИК-спектрами из базы данных NIST. Соединения HNCO и HCN, отсутствующие в базе данных, были идентифицированы по литературным данным: спектр HNCO характеризуется интенсивной полосой при 2259–2274 см⁻¹ [20, 21], а спектр HCN – интенсивной полосой при 712–714 см⁻¹ [22, 23]. Как и было показано раньше, термическое разложение **1** заканчивается в основном при 380, **2** – при ~420, а **3** – при 480 °С. В области 380–600 °С для **1**, 400–700 °С для **2** и 480–770 °С для **3** наблюдается небольшая дополнительная потеря массы (2–4 %). Температурные интервалы выделения CO₂, HNCO и NH₃ по МС- и ИКС-данным совпадают (рис. 1 и 2). HCN МС-методом обнаружен не

был. HCN выделяется в области температур 140–350 °С с максимумом сигнала при 200–220 °С, окисление его начинается выше 320 °С.

В атмосфере аргона выделяются те же продукты, что и в атмосфере воздуха, но их количественное соотношение иное, и они образуются в области более высоких температур. Так, в случае **1**, по данным МС, выделение CO₂ происходит в 2 стадии и продолжается до 450 °С (рис. 2, а, б). По данным же газового анализа в этой области выделяется также СО. Второй максимум выделения CO₂ следует, по-видимому, отнести к разложению аниона с координированным оксалатом. Основная масса аммиака выделяется в области 160–300 °С, и в этой же области происходит незначительное выделение изоциановой кислоты, что согласуется с данными работы [19]. Первый максимум выделения воды в области 50–150 °С следует, по-видимому, отнести к кристаллизационной воде комплекса, а второй, в области 280–400 °С, – к превращениям продуктов разложения мочевины, согласно [19]. Эти наблюдения хорошо согласуются с данными табл. 3. Вполне аналогичная картина для ДКС **1** наблюдается и при ИК-исследовании в атмосфере азота – те же продукты и те же области температур. Однако в отличие от МС-исследования, этим методом также зарегистрировано выделение СО (слабый сигнал).

В случае термолита **2** и **3** в аргоне наблюдаются те же продукты: H₂O, CO₂, HNCO, NH₃, NH₂, но выделение аммиака происходит в одну стадию около 200 °С одновременно с образованием изоциановой кислоты, а слабое выделение CO₂ происходит постепенно в интервале температур 350–750 °С (рис. 2, в, г). По данным газового анализа, наблюдается выделение только СО в области 600–750 °С, и его количество составляет ~6 % от общего содержания углерода в соединении (табл. 3). Для комплексов **1–3** в аргоне образуется большое количество белого кристаллического конденсата в выходном конце реакторной трубки и в переходниках; конденсат идентифицирован как мочевина согласно виду его ИК-спектра [19]. В остатках от прокаливания в аргоне содержится 10–15 % от исходного количества углерода (табл. 3), все эти данные хорошо согласуются друг с другом.

ИК-исследование ГПТР в атмосфере азота было проведено для комплексов **1–3**. Для **1** наблюдается одновременное выделение аммиака, изоциановой кислоты и CO₂ в области температур 150–300 °С, выделение CO₂ продолжается до ~800 °С (Рис. 4). Исходя из природы ГПТР, можно считать, что в первой области температур происходит разложение мочевины, а во второй – разложение остатков координированного оксалата. Для **2** и **3** наблюдается практически одинаковая картина, продукты: H₂O, CO₂, HNCO, NH₃, HCN (последний также не был обнаружен МС-методом). Для обоих ДКС HCN выделяется в интервале температур от 150 до 450 °С с максимумом выделения около 200–230 °С. Аммиак и HNCO выделяются в той же области, что HCN. Выделение CO₂ и HCN при термолитизе комплексов **2** и **3** в инертной атмосфере можно объяснить взаимодействием с кристаллизационной водой, мочевиной и конденсированной на стенках прибора влагой [24].

Комплекс **4** резко отличается от **1–3**: газовая среда, в которой происходит его термолитиз, не играет такой определяющей роли, как для трех других, потому что его поведение определяется внутрисферной окислительно-восстановительной реакцией между координированными мочевиной и нитрит-ионами (нитрогруппами). Эта реакция в обеих атмосферах взрывообразно происходит в области 120–160 °С с резким максимумом выделения воды, производного с м.ч. 30, (по-видимому, NO), и CO₂. Вторая область интенсивных превращений, 200–300 °С, характеризуется выделением только аммиака и CO₂, которые, скорее всего, выделяются здесь из высокодисперсного продукта первого превращения (рис. 1, 2, табл. 2–4). В обоих случаях ~18 % углерода выделяется в виде СО и ~60 % – в виде CO₂. При 300 °С все реакции заканчиваются. Состав остатка одинаков для окислительной и инертной атмосферы и соответствует смеси CoO и Cr₂O₃. По данным газового анализа первый пик выделения СО и CO₂ находится при 190 °С, а второй – при 290, тогда как на МС-кривых они находятся при 160 и ~230 °С. Возможно, это объясняется большей навеской в первом случае. Эти результаты согласуются с табл.4. Значительных количеств конденсата мочевины в случае комплекса **4** не наблюдается.

Заключение

Итак, видно, что при отсутствии внутрисферных окислительно-восстановительных взаимодействий термическое разложение ДКС, содержащих координированную мочевину, даже на воз-

духе протекает довольно сложным образом, причем первоначально координированная мочеви́на проходит те же превращения, что и свободная, но в более широком температурном интервале. ДКС распадаются, по-видимому, уже при 150–200 °С, о чем говорит наличие конденсатов мочевины, так как известно, что разложение и испарение ее происходят при 150–250 °С одновременно [19]. Выделение воды и CO₂ в области 300–700 °С при термолитизации в инертной атмосфере следует, по-видимому, отнести к превращениям мочевины в аммелин и аммелид [19]. Несомненно, что в атмосфере воздуха происходит и непосредственное окисление органической составляющей ДКС кислородом воздуха, что очень хорошо видно на рис. 1. В инертной атмосфере происходят только те превращения, которые возможны без доступа кислорода, поэтому твердые остатки термолитизации в аргоне гораздо богаче углеродом, чем остатки от термолитизации на воздухе. Картины термических превращений **2** и **3** совершенно аналогичны, за исключением того, что для **3** выделение аммиака, HCN и изоциановой кислоты начинается при более низкой (120–140 °С), а заканчивается при более высокой (450–480 °С) температуре, чем для **2** (от 180 °С до 400 °С на воздухе). Сопоставление состава твердых остатков от прокалывания в атмосферах воздуха и аргона (табл. 1 и 2) при близких температурах показывает следующее. Образцы, полученные при 200 °С в атмосфере и воздуха и аргона, имеют очень близкий состав. По мере повышения температуры различия в составе увеличиваются, и около 400 °С на воздухе образуются практически чистые оксидные фазы (табл. 2), а в аргоне при той же температуре в твердой фазе еще очень велико содержание и углерода и азота, и только выше 700 °С азот исчезает. Углерод же остается даже при 1000 °С [13–20].

Литература

1. Печенюк, С.И. Свойства двойных комплексных соединений / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов // Журн. структ. химии. – 2011. – Т. 52. – № 2. – С. 419–435.
2. Rejitha, K.S. Thermal decomposition studies of [Ni(NH₃)₆]X₂ (X=Cl, Br) in the solid state using TG–MS and TR–XRD / K.S. Rejitha, T. Ishikawa, S. Mathew // J. Therm. Anal. Calorim. – 2011. – V. 103. – P. 515–523.
3. Rejitha, K.S. Thermoanalytical investigations of tris(ethylenediamine)nickel(II) oxalate and sulphate complexes / K.S. Rejitha, S. Mathew // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – V. 102. – P. 931–939.
4. Thermal properties, phase transitions, vibrational and reorientational dynamics of [Mn(NH₃)₆](NO₃)₂ / E. Mikuli, M. Liszka-Scoszytas, J. Hetmanczyk et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – V. 102. – P. 889–897.
5. Thermal behaviour, phase transition and molecular motions in [Co(NH₃)₆](NO₃)₂ / M. Liszka-Scoszytas, E. Mikuli, J. Szklarzewicz et al. // Thermochim. Acta. – 2009. – V. 496. – P. 38–44.
6. Tafesse, F. Determination of the structural formula of sodium tris-carbonatocobaltate(III), Na₃[Co(CO₃)₃]·3H₂O by thermogravimetry / F. Tafesse, E. Aphane, E. Mongadi // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – V. 102. – P. 91–97.
7. Термическое разложение солей с анионами [ReCl₆]²⁻ и [ReBr₆]²⁻ / А.И. Губанов, С.В. Коренев, С.А. Громилов и др. // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т. 48. – С. 407–412.
8. Mohai, Von B. Uber die thermischen Zersetzungsreaktionen der Hexacyanokobalte(III); Ligandenumlagerungen bei der Thermolyse / Von B. Mohai // Z. anorg. Allg. Chem. – 1972. – V. 392. – P. 287–294.
9. Thermoanalytical Studies on the Double Complexes [M(NH₃)₆][M'(CN)₆] and [MCl(NH₃)₅][Ni(CN)₄] (M=Cr, Co, Ru, Rh; M'=Fe, Co) / S. Kohata, M. Asakawa, T. Maeda et al. // Anal. Sci. – 1986. – V. 2. – P. 325–330.
10. Thermal decomposition of [Co(en)₃][Fe(CN)₆]·2H₂O: Topotactic dehydration process, valence and spin exchange mechanism elucidation / Z. Travniček, R. Zbořil, M. Matikova-Malarova et al. // Chem. Central J. – 2013. – 7:28.
11. О влиянии природы аниона на процесс термолитизации двойных комплексов [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] и [Co(NH₃)₆]₄[Fe(CN)₆]₃ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, Д.Л. Рогачев и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52. – № 7. – С. 1110–1115.

12. О влиянии природы лигандов на процесс термолитиза двойных комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{C}_2\text{O}_4[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]$. / Д.П. Домонов, С.И. Печенюк, Н.Л. Михайлова и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52. – № 7. – С. 1104–1110.
13. Печенюк, С.И. Термическое разложение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Т. Беляевский // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53. – №8. – С. 1313–1319.
14. Превращения координированных лигандов при восстановительном термолитизе некоторых двойных комплексных соединений / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.А. Аведисян и др. // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55. – № 5. – С. 788–792.
15. Синтез, свойства и термическое разложение соединений $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева и др. // Коорд. химия. – 2012. – Т. 38. – № 9. – С. 618–625.
16. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих медь и 1,3-диаминопропан / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – № 3(26). – С. 4–12.
17. Термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих катион $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева и др. // Изв. СПбГТИ(ТУ). – 2012. – № 15(41). – С. 18–22.
18. Печенюк, С.И. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений $[\text{Ni}_a(\text{Pn})_b]_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ (Pn = 1,3-диаминопропан) / С.И. Печенюк, А.Н. Гостева // Коорд. химия. – 2014. – Т. 40. – № 8. – С. 476–486.
19. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel / P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins et al. // Thermochim. Acta. – 2004. – V. 424. – P. 131–142.
20. Synthesis, properties and dimerization study of isocyanic acid / G. Fischer, J. Geith, T.M. Klapötke et al. // Z. Naturforsch. – 2002. – V. 57b. – P. 19–24.
21. Herzberg, G. Infra-red spectrum and structure of the HNC molecule / G. Herzberg, C. Reid // Discuss. Faraday Soc. – 1950. – No. 9. – P. 92–99.
22. Keedy, C.R. The rotational-vibrational spectra of HCN and DCN: A physical chemistry experiment / C.R. Keedy // J. Chem. Educ. – 1992. – V. 69. – P. A296–A304.
23. TGA–FT-IR study of pyrolysis of poly(hydrogen cyanide) synthesized from thermal decomposition of formamide. Implications in cometary emissions / F. Cataldo, E. Lilla, O. Ursini et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2010. – V. 87. – P. 34–44.
24. Gases evolved in the thermal decomposition of potassium cobalt hexacyanoferrate(II) / J. Lehto, M. J. Pettersson, Hinkula et al. // Thermochim. Acta. – 1995. – V. 265. – P. 25–30.

Печенюк София Ивановна – доктор химических наук, профессор, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26 а. E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Шимкин Алексей Алексеевич – кандидат химических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17. E-mail: alexshimkin@gmail.ru

Кривцов Игорь Владимирович – кандидат химических наук, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zapasoul@gmail.com

Гостева Алевтина Николаевна – аспирант, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а. E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: v.avdin@mail.ru

Поступила в редакцию 2 сентября 2014 г.

MASS SPECTROMETRY AND IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE GASEOUS PRODUCTS OF THERMOLYSIS DOUBLE COMPLEX COMPOUNDS CONTAINING THE CATION [Cr(urea)₆]³⁺

S.I. Pechenyuk, ICTREMRM KSC RAS, Apatity, Russian Federation,
pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

A.A. Shimkin, VNIAM, Moscow, Russian Federation, alexshimkin@gmail.ru

I.V. Krivtsov, South Ural University, Chelyabinsk, Russian Federation, zapasoul@gmail.com

A.N. Gosteva, ICTREMRM KSC RAS, Apatity, Russian Federation, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

V.V. Avdin, South Ural University, Chelyabinsk, Russian Federation, v.avdin@mail.ru

The gaseous products of thermal decomposition of the double complex compounds with the composition [Cr(urea)₆][Fe(CO)₃]x3H₂O (**1**), [Cr(urea)₆][Fe(CN)₆]x2H₂O (**2**), [Cr(urea)₆]₄[Fe(CP)₆]₃x18H₂O (**3**) and [Cr(urea)₆][Co(NO₂)₆] (**4**) have been studied in the atmosphere of air and the inert atmospheres of nitrogen and argon. The methods employed were mass- and infrared spectroscopy, chemical and gas analyses combined with thermal analysis. It has been shown that the decomposition nature of urea entering into the composition of complexes **1–3** is similar to that of free urea; namely, the main gaseous products are isocyanic acid and ammonia, while a significant part of coordinated urea is sublimated. The gaseous products have also been found to contain the NH₂ radical, water, carbon dioxide, CO, NO, N₂O, and hydrogen cyanide (for compounds **2** and **3**). Much of coordinated urea has been sublimated. Complex **4** behaves almost identically during thermolysis regardless of the atmosphere nature, as it decomposes due to the intrasphere redox reaction occurring between urea and nitrite ions with the emission of CO₂, CO, NO, NH₃ and H₂O.

Keywords: thermal analysis, mass spectrometry, IR spectroscopy, gas analysis, double complex compound, thermolysis products.

References

1. Pechenyuk S.I., Domonov D.P. Properties of Binary Complex Compounds. *J. of Structural Chemistry*, 2011, vol. 52, issue 2, pp. 412–427.
2. Rejitha K.S., Ishikawa T., Mathew S. Thermal decomposition studies of [Ni(NH₃)₆]X₂ (X=Cl, Br) in the solid state using TG-MS and TR-XRD. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2011, vol. 103, pp. 515–523.
3. Rejitha K.S., Mathew S. Thermoanalytical investigations of tris(ethylenediamine)nickel(II) oxalate and sulphate complexes. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, vol. 102, pp. 931–939.
4. Mikuli E., Liszka-Scoszytas M., Hetmanczyk J., Szklarzewicz J. Thermal properties, phase transitions, vibrational and reorientational dynamics of [Mn(NH₃)₆](NO₃)₂. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, vol. 102, pp. 889–897.
5. Liszka-Scoszytas M., Mikuli E., Szklarzewicz J., Hetmanczyk J. Thermal behaviour, phase transition and molecular motions in [Co(NH₃)₆](NO₃)₂. *Thermochim. Acta*, 2009, vol. 496, pp. 38–44.
6. Tafesse F., Aphane E., Mongadi E. Determination of the structural formula of sodium tris-carbonatocobaltate(III), Na₃[Co(CO₃)₃]·3H₂O by thermogravimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, vol. 102, pp. 91–97.
7. Gubanov A.I., Korenev S.V., Gromilov S.A., Shubin Yu.V. Thermolysis of salts of [ReCl₆]²⁻ and [ReBr₆]²⁻-anions. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2003, vol. 48, issue 3, pp. 342–346.
8. Mohai Von B. Über die thermischen Zersetzungsreaktionen der Hexacyanokobalte(III); Ligandenumlagerungen bei der Thermolyse. *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1972, vol. 392, pp. 287–294.

9. Kohata S., Asakawa M., Maeda T., Shyo H., Ohyoshi A. Thermoanalytical Studies on the Double Complexes $[M(NH_3)_6][M'(CN)_6]$ and $[MCl(NH_3)_5][Ni(CN)_4]$ ($M=Cr, Co, Ru, Rh$; $M'=Fe, Co$). *Anal. Sci.*, 1986, vol. 2, pp. 325–330.
10. Travníček Z., Zbořil R., Matikova-Malarova M., Drahoš B., Černák J. Thermal decomposition of $[Co(en)_3][Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$: Topotactic dehydration process, valence and spin exchange mechanism elucidation. *Chem. Central J.*, 2013, 7:28.
11. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Rogachev D.L., Belyavskii A.T. Anion Effect on the Thermolysis of Double Complexes $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ and $[Co(NH_3)_6]_4[Fe(CN)_6]_3$. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, issue 7, pp. 1033–1038.
12. Domonov D.P., Pechenyuk S.I., Mikhailova N.L., Belyavskii A.T. Effect of Ligands on the Thermolysis of the Double Complexes $[Co(NH_3)_6]_2C_2O_4[Cu(C_2O_4)_2]_2$ and $[Co(NH_3)_6]Cl[Cu(C_7H_4O_3)_2]$. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, issue 7, pp. 1027–1032.
13. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Belyavskii A.T. Thermolysis of $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, issue 8, pp. 1221–1226.
14. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Avedisyan A.A., Ikorskii S.V. Conversions of coordinated ligands by reducing thermolysis of some double complex compounds. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, issue 5, pp. 734–738.
15. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N., Kadyrova G.I., Kalinnikov V.T. Synthesis, Properties, and Thermal Decomposition of Compounds $[Co(en)_3][Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$ and $[Co(en)_3]_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O$. *Russian J. of Coord. Chem.*, 2012, vol. 38, issue 9, pp. 596–603.
16. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N., Makarova T.I. [Synthesis and Thermal Decomposition of Double Complex Compounds Containing Copper and 1,3-Diaminopropane]. *Bulletin of the South Ural State University, Ser. Chemistry*, 2012, no. 3(26), pp. 4–12. (in Russ.)
17. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N., Kadyrova G.I., Mikhailova N.L. Thermal Decomposition of Double Complex Compounds Containing Cation $[Cr(ur)_6]^{3+}$ [Termicheskoe razlozhenie dvoynnykh kompleksnykh soedineniy sodержashchikh kation $[Cr(ur)_6]^{3+}$]. *Izvestiya SPbGTI(TU) [Bulletin of Sankt-Petersburg State Institute of Technology]*, 2012, no. 15(41), pp. 18–22.
18. Pechenyuk S.I., Gosteva A.N. The Complexes $[Nia(Pn)_b]_x[Fe(CN)_6]_y$ ($Pn = 1,3$ -Diaminopropane): Synthesis and Thermolysis. *Russian J. of Coord. Chem.*, 2014, vol. 40, issue 8, pp. 547–557.
19. Schaber P.M., Colson J., Higgins S., Thielen D., Anspach B., Brauer J. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochim. Acta.*, 2004, vol. 424, pp. 131–142.
20. Fischer G., Geith J., Klapötke T.M., Krumm B. Synthesis, Properties and Dimerization Study of Isocyanic Acid. *Z. Naturforsch.*, 2002, vol. 57b, pp. 19–24.
21. Herzberg G., Reid C. Infra-red spectrum and structure of the HNC molecule. *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, no. 9, pp. 92–99.
22. Keedy C.R. The rotational-vibrational spectra of HCN and DCN: A physical chemistry experiment. *J. Chem. Educ.*, 1992, vol. 69, pp. A296–A304.
23. Cataldo F., Lilla E., Ursini O., Angelini G. TGA–FT-IR study of pyrolysis of poly(hydrogen cyanide) synthesized from thermal decomposition of formamide. Implications in cometary emissions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2010, vol. 87, pp. 34–44.
24. Lehto J., Pettersson M. J., Räsänen M., Hinkula J., Elomaa M. Gases evolved in the thermal decomposition of potassium cobalt hexacyanoferrate(II). *Thermochim. Acta*, 1995, vol. 265, pp. 25–30.

Received 2 September 2014