

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ДВОЙНОГО КОМПЛЕКСА $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Д.П. Домонов, С.И. Печенюк

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, г. Апатиты*

Рассмотрено термическое поведение двойного комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ в окислительной (воздух), инертной (аргон, азот) и восстановительной (водород) атмосферах. Изучены твердые и газообразные продукты термолитиза. Установлено, что в атмосфере воздуха образуются твердые оксиды металлов-комплексобразователей, аммиак, CO_2 и N_2O , в инертных атмосферах в газовой фазе – аммиак, циановодород и азот, в твердой фазе при температуре ≤ 600 °С – металлы и их цианиды, а при ≥ 600 °С – металлы и значительное количество рентгеноаморфного углерода. В атмосфере водорода в газовую фазу также выделяются аммиак, циановодород и азот, но координированные цианогруппы частично гидрируются до аммиака и углеводородов, преимущественно метана. Чистые металлы в твердой фазе (твердый раствор Ni–Fe) образуются при температуре не ниже 800 °С.

Ключевые слова: двойные комплексные соединения, термолитиз, водород, азот, аргон, воздух, аммиак, интерметаллиды.

Введение

В большинстве работ, посвященных двойным комплексным соединениям (ДКС), особенно отечественных, отмечается, что эти соединения являются перспективными прекурсорами для получения однородных полиметаллических фаз с широко варьируемым составом [1]. Из числа двойных комплексных соединений металлов I переходного ряда [2–4] особенный интерес представляет ДКС $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. В качестве прекурсора для получения биметаллических Fe–Ni порошков он очень привлекателен, так как, кроме металлов, содержит только водород, азот и минимально возможное для цианокомплексов количество углерода, а никель и железо образуют интерметаллические соединения и твердые растворы, а также сложные оксиды типа шпинели, что позволяет получать из него разнообразные продукты.

Для получения чистых биметаллических продуктов важно, чтобы все атомы, входящие в состав лигандов, полностью удалялись в процессе термолитиза. Известно, что аммиак слабо удерживается никелем (для катиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $K_{\text{уст}}=10^8$ [5]) и, казалось бы, не должно быть проблем с удалением основной части азота. Однако простота задачи получения чистых биметаллических фаз из этого соединения оказалась мнимой. Цель настоящей работы состоит в том, чтобы дать полную картину термического поведения данного комплекса и определить условия, в которых возможно получение чистых биметаллических продуктов.

Экспериментальная часть

Изучаемое ДКС получали смешиванием водных растворов эквивалентных количеств $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, синтезированного согласно [6], и реактивного $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (х.ч.).

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{54}\text{N}_{30}\text{Ni}_3\text{Fe}_2$ (м.м. 905.8) вычислено (масс. %): С – 15,9; Ni – 19,4; Fe – 12,3.

Найдено (масс. %): С – 15,8; Ni – 19,7; Fe – 12,3.

Для изучения ДКС и продуктов его термолитиза использовали элементный анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-спектроскопию и хроматографический анализ. Анализ на содержание углерода производили на автоматическом анализаторе ELTRA CS-2000. Для определения содержания металлов навески комплекса и продуктов его термолитиза растворяли в смеси концентрированных кислот HNO_3 и HCl (табл. 1). Полученные растворы анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре «АAnalyst 400». Дифрактограммы получали на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с использованием CuK_α -излучения (монохроматор графит) и

сравнивали их с данными базы JCPDS-ICDD 2002 [7]. ИК-спектры исходных веществ и твёрдых продуктов термолиты снимали на спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках с KBr, используя для отнесения спектров монографию [8].

Кривые термического анализа в атмосфере воздуха и аргона получали на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в корундовом тигле с крышкой (навески образца 7–10 мг, диапазон температур 20–1000 °С) (рис. 1, 2). Скорость потока газа составляла 40 мл/мин, скорость нагревания – 10 °С/мин.

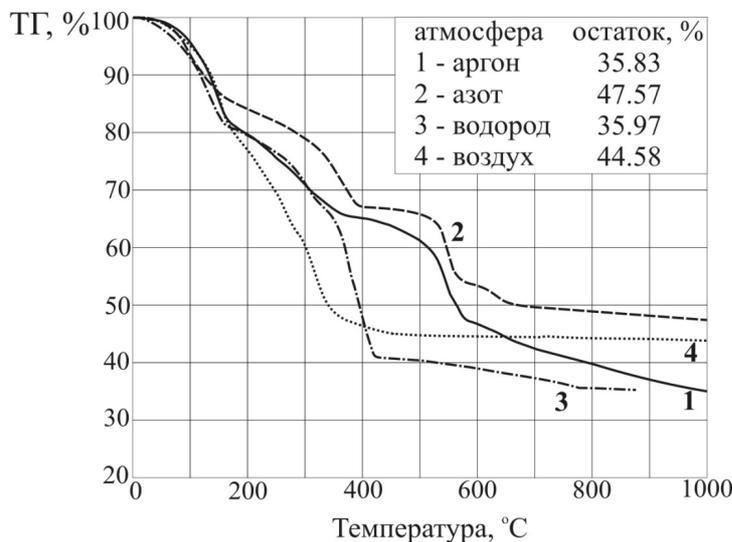


Рис. 1. Кривые ТГ в различных газовых средах ДКС $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

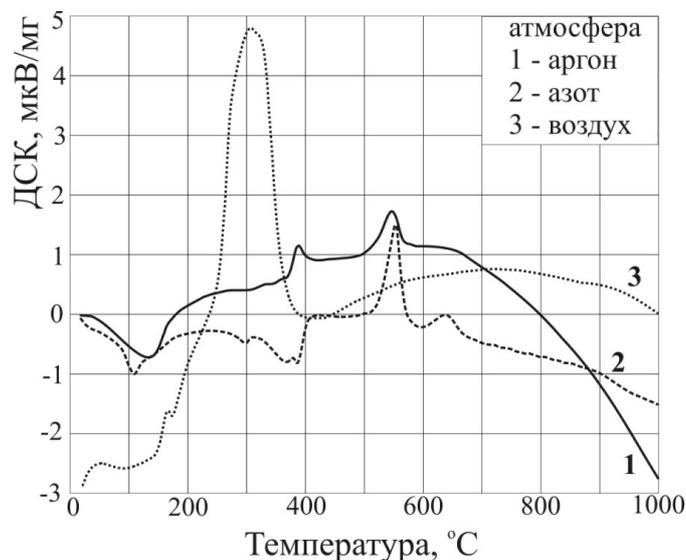


Рис. 2. Кривые ДСК в различных газовых средах ДКС $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Термогравиметрические измерения в атмосфере водорода (смесь гелия и водорода 5,8 % об. водорода) проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH (масса навески 20 мг, корундовый тигель, скорость потока газа 60 мл/мин (рис. 1)¹. ИК-исследование газообразных продуктов проводили на приборе Netzsch STA 449F3 Jupiter, совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Bruker Tensor 27 в атмосфере синтетического воздуха и азота² в корундо-

¹ Авторы выражают благодарность научному сотруднику Института неорганической химии СО РАН к.х.н. Плюснину П.Е. за помощь в проведении этих экспериментов.

² Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику ВИАМ к.х.н. Шимкину А.А. за помощь в проведении этих экспериментов.

вых тиглях при скорости потока газа носителя 50 мл/мин. Регистрировали ИК-спектры (рис. 3) в диапазоне $550\text{--}4000\text{см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и усреднением по 32 сканам. Идентификация соединений проводилась путем сравнения с базой данных NIST. Скорость нагревания во всех экспериментах была $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

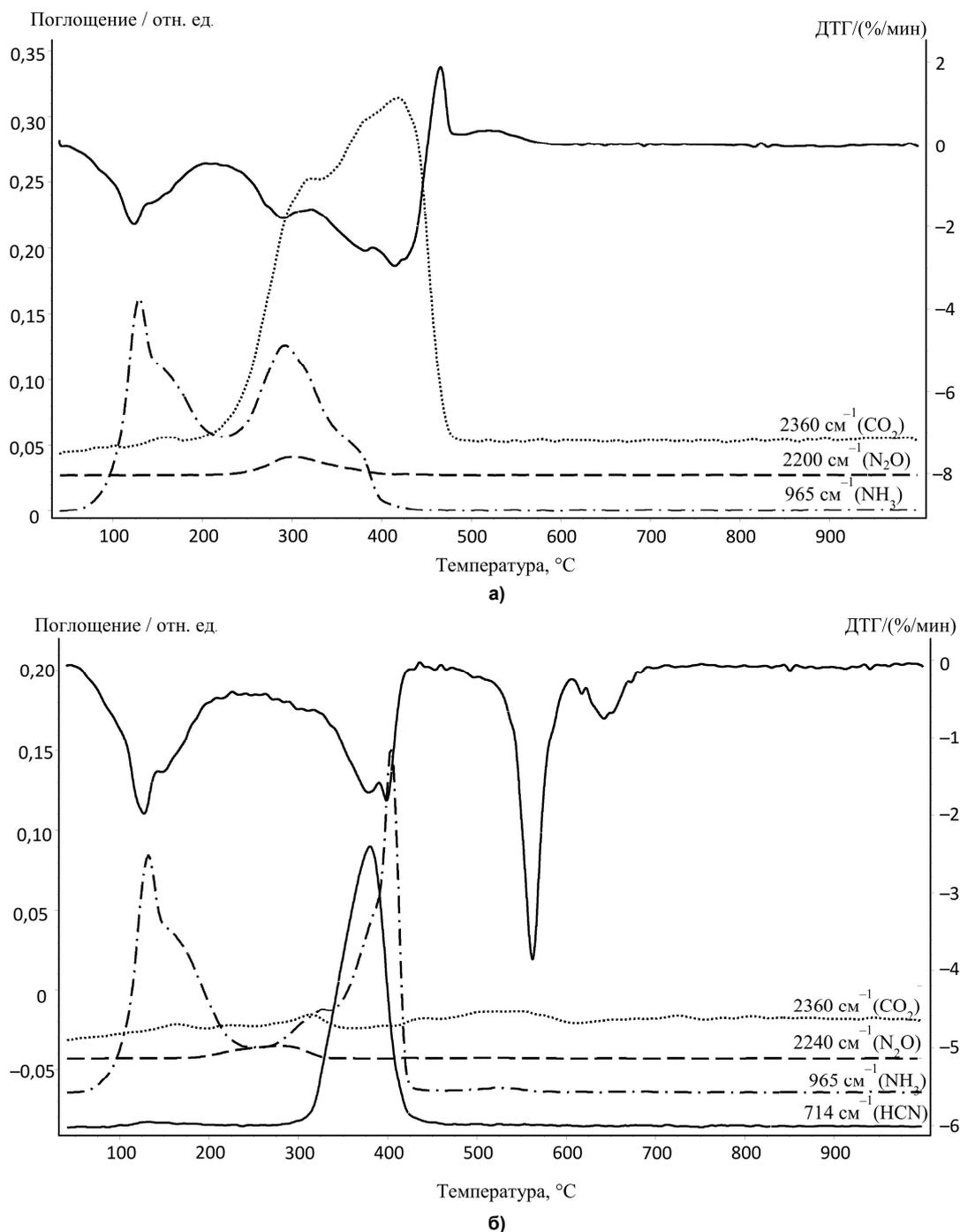


Рис. 3. Кривые ДТГ и изменение интенсивности полос в ИК спектрах газообразных продуктов термолитиза ДКС $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ в атмосфере: а – воздуха; б – азота

Для температур, соответствующих окончанию определенных этапов термолитиза (точки перегиба на кривой ТГ), выполняли точечные (статические) эксперименты для подробного исследования твердых и газообразных продуктов. Точечные эксперименты осуществляли в проточном трубчатом кварцевом реакторе, вставленном в трубчатую печь SNOL-0.2/1250, с навесками $\sim 0,5\text{ г}$, в токе воздуха, аргона и чистого водорода (12–15 л/ч). Аргон и азот предварительно пропускали

через щелочную суспензию $Mn(OH)_2$ для очистки от следов кислорода, а затем через концентрированную серную кислоту для осушки. Водород получали с помощью генератора водорода ГВЧ-12К. По достижении заданной температуры реактор извлекали из печи и охлаждали. Поскольку ИК-спектрометрическое изучение газообразных продуктов термолитического разложения свидетельствует о выделении аммиака, CO_2 и HCN , для их количественного определения поток газообразных продуктов термолитического разложения последовательно пропускали через растворы HCl , а затем $H_2O_2 + NaOH$ при температуре $\sim 80^\circ C$, предполагая, что HCN в щелочном растворе окисляется до карбонат- и нитрат-ионов. Растворы анализировали на содержание ионов аммония, карбонат- и нитрат-ионов (табл. 2) (методами Кьельдаля и титриметрическим [9]). Хроматографический анализ газообразных продуктов термолитического разложения ДКС в атмосфере водорода выполняли на хроматографе «Цвет 102» (табл. 3).

Таблица 1
Результаты термолитического разложения $[Ni(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2$ в различных атмосферах в статических условиях

Температура (выдержка)	Остаток, %	Содержание в твердом остатке, %			Брутто-состав	М.м.
		Ni	Fe	C		
В атмосфере воздуха						
200 (2 ч)	47,2	44,5	28,9	1,8	$C_{0,6}O_8Ni_3Fe_2$ или $C_{0,6}N_{2,5}O_6Ni_3Fe_2$	421 427,6
350 (1 ч)	45,4	45,4	28,6	0,1	$N_2O_6Ni_3Fe_2$	411
325*	63,8	–	–	13,3	$C_{6,5}H_{11}N_{9,1}Ni_3Fe_2$	502,8
450	52,3	38,1	23,3	5,2	$C_2O_9Ni_3Fe_2$	455,8
В атмосфере аргона						
200	91,6	20,7	12,5	17,0	$C_{12}H_{45}N_{27}Ni_3Fe_2$	854,8
275	89,9	23,9	15,0	19,1	$C_{12}H_{24}N_{20}Ni_3Fe_2$	735,8
410	67,6	31,0	19,6	19,1	$C_9H_{15}N_{10}Ni_3Fe_2$	550,8
600	61,3	33,4	20,9	19,4	$C_9N_9Ni_3Fe_2$	521,8
1000	41,4	–	–	25,5	$C_8Ni_3Fe_2$	383,8
В атмосфере азота						
420	74,0	26,4	16,7	16,0	$C_{8,9}H_{22}N_{19,4}Ni_3Fe_2$	688,2
600	51,7	41,6	26,5	10,3	$C_{3,6}N_{6,6}Ni_3Fe_2$	423,4
1000	39,1	52,6	33,5	0,2	$O_{2,5}N_{0,5}Ni_3Fe_2$	334,8
В атмосфере водорода						
200(2 ч)	89,7	24,0	14,7	17,5	$C_{11}N_{25}H_{42}Ni_3Fe_2$	812
350 (1 ч)	45,2	44,2	27,9	14,1	$C_5N_5Ni_3Fe_2$	418
500 (1 ч)	41,0	–	–	11,1	$C_{3,4}N_3Ni_3Fe_2$	370
700(1 ч)	38,0	–	–	6,7	$C_2N_{2,4}Ni_3Fe_2$	346
420	39,4	–	–	10,94	$C_{3,3}N_{2,3}Ni_3Fe_2$	359,6
870	34,6	–	–	0,004	Ni_3Fe_2	287,8

* Если время выдержки не указано, то эксперимент проводился без выдержки.

Таблица 2
Результаты анализа поглотительных жидкостей при термолитическом разложении $[Ni(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2$ в атмосфере водорода и аргона

Условия эксперимента, °C		Кол-во NH_3 в % от общего числа коорд. мол. NH_3	Кол-во HCN в % от общего числа коорд. CN^-	Остаток от прокаливания, %	Содержание C в остатке от прокаливания	
					%	% от исх.
в атмосфере аргона						
Без выдержки	20–400	83,3	25,0	66,0	19,1	79,8
	20–800	100	29,0	46,9	24,3	72,1
в атмосфере водорода						
Без выдержки	20–300	15,9	9,5	35,6	0,09	2,0
	300–800	73,9	11,7			
С выдержкой	20–300	97,4	11,9	35,2	0,02	0,4
	300–800	3,4	18,7			

Результаты качественного анализа смеси газообразных углеводородов, образующихся при восстановительном термоллизе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

T _{разл.} , °C	Газообразные углеводороды, n · 10 ⁻³ , об. %										
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	i - C ₄ H ₁₀	α - C ₄ H ₈	n - C ₄ H ₁₀	β - C ₄ H ₈	i - C ₅ H ₁₂	n - C ₅ H ₁₂
200	2,7	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
350	1400,0	113,0	27,5	89,9	4,9	0,19	14,2	1,37	3,5	1,2	0,43
500	659,0	0,68	0,63	0,48	0,11	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
700	540,0	0,11	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
	Соотношение компонентов газовой смеси										
350	CH ₄ :C ₂ H ₄ :C ₂ H ₆ :C ₃ H ₆ :C ₃ H ₈ :i-C ₄ H ₁₀ :α-C ₄ H ₈ :n-C ₄ H ₁₀ :β-C ₄ H ₈ :i-C ₅ H ₁₂ : n-C ₅ H ₁₂ =7368 : 595 : 145 : 473 : 26 : 1 : 75 : 7 : 18 : 6 : 2										
500	CH ₄ : C ₂ H ₄ : C ₂ H ₆ : C ₃ H ₆ : C ₃ H ₈ =5990 : 6 : 6 : 4 : 1										
700	CH ₄ : C ₂ H ₄ =4909 : 1										

Результаты и обсуждение

Термоллиз в атмосфере воздуха

Кривые термического анализа и ИКС-исследование газообразных продуктов термоллиза (рис. 1, 2, 3) показывают, что в интервале 30–450 °C выделяется аммиак с двумя максимумами в областях 125 и 300 °C. Углерод цианогрупп окисляется в интервале 200–480 °C с образованием CO₂. Кроме того, в области 300 °C наблюдается выделение некоторого количества N₂O. В сумме эти процессы приводят к появлению широкого экзопика на кривой ДСК в области 250–460 °C (рис. 2). Остаток от прокаливания при 325 °C представляет собой смесь Fe₃O₄[88-0866], NiO[78-0423] и Ni[04-0850], а при 450 °C Fe₃O₄[88-0866], и Ni[04-0850] [7]. Оба продукта содержат остаточный углерод. Брутто-состав см. в табл. 1. Промежуточные продукты разложения при 200–300 °C еще частично сохраняют в своем составе анионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, так как в ИК-спектре твердого остатка имеется соответствующая полоса поглощения ($\nu(\text{CN})$ 2107–2110 см⁻¹) [8]. Полное удаление остаточного углерода из продукта термоллиза на воздухе достигается путем выдержки остатка при постоянной температуре в течение некоторого времени, например, при 350 °C для этого достаточно выдержки в течение 1 часа.

Термоллиз в инертных атмосферах

Как показано на рис. 1, кривые ТГ во всех атмосферах совпадают до ~ 150 °C. В атмосферах азота и аргона кривые ТГ имеют почти одинаковую форму, но потеря массы в атмосфере азота при одних и тех же температурах на 3–7 % ниже, чем в атмосфере аргона. Потеря массы продолжается во всем интервале температур от комнатной до 1000 °C, и кривая ТГ на плато не выходит, т.е. процесс разложения, по-видимому, не заканчивается. Согласно кривой ТГ, в интервале от 50 до ~210 °C удаляется 10-11 из 18 молекул аммиака, и оставшиеся удаляются до 420 °C, что подтверждается данными ИК-спектроскопии газообразных продуктов для атмосферы азота (рис. 3б). Согласно этим данным, основными газообразными продуктами термоллиза здесь являются NH₃ и HCN. В работе [10] было описано образование дициана при термоллизе K₃[Fe(CN)₆] в атмосфере аргона. Однако в данном случае он не зарегистрирован. Аммиак выделяется в двух температурных областях: 100–230 °C, как и в атмосфере воздуха, и 280–425 °C, максимумы при 130 и 400 °C, соответственно. Циановодород выделяется в одну стадию в области 300–425 °C, пик при 380 °C. Анализ поглотительного раствора (H₂O₂ + NaOH) для атмосферы аргона показывает, что в виде HCN выделяется не более 30% содержащихся в ДКС цианогрупп, то есть около 1,5–1,7 из каждого аниона (табл. 2). При ~ 550 °C в обеих атмосферах наблюдаются экзоэффекты и резкие пики потери массы (рис. 2, 3, б), которым в ИК-спектре газообразных продуктов не соответствует никакого сигнала и которые связаны с выделением молекулярного азота, так как при температуре > 550 °C содержание азота в твердых остатках резко снижается. В точечном эксперименте при 275 °C в атмосфере аргона найден остаток брутто-состава C₁₂H₂₄N₂₀Ni₃Fe₂, а РФА показывает наличие изоструктурных кристаллических фаз [9]: Ni₂[Fe(CN)₆] [46-0908] (d, Å/I: 5,00/100; 3,54/96;

3,02/18; 2,50/55; 2,24/11; 2,04/17; 1,77/20 1,58/22) и $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ [73-0687] ($d, \text{Å}/I$: 5,07/100; 3,58/16; 2,53/12; 2,27/12; 2,07/2; 1,79/3; 1,60/2). Такому составу соответствует соотношение этих фаз 21:1. Остаток с тем же содержанием углерода, но значительно большим содержанием азота получен в атмосфере азота при 420 °С. В точечном эксперименте (см. табл. 1) при 410 °С в атмосфере аргона получен кристаллический остаток неидентифицированной структуры брутто-состава $C_9H_{15}N_{10}Ni_3Fe_2$, при 600 °С в атмосфере аргона получен рентгеноаморфный $C_9N_9Ni_3Fe_2$, а при 1000 °С – $C_8Ni_3Fe_2$, состоящий из $Ni_3Fe[65-3244]$, Fe и рентгеноаморфного углерода. Видно, что при термолизе в атмосфере аргона твердый остаток теряет главным образом азот, а содержание углерода в твердом остатке изменяется очень мало. В атмосфере же азота, напротив, теряется углерод (табл. 1). До 1000 °С идет плавная потеря массы. По кривой ТГ в аргоне остаток составляет 35,83 %, что на 4,06 % превышает сумму содержания металлов в исходном соединении. В атмосфере азота остаток по кривой ТГ составляет 47,6 %. Это превышение мы объясняем присутствием остаточного углерода в первом случае и азота с кислородом³ во втором.

В инертных атмосферах наблюдаются одинаковые закономерности: в твердых остатках при температурах 200 и 275 °С найдены $Ni_2[Fe(CN)_6]$ и $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ – продукты разложения исходного ДКС, основными газообразными продуктами являются аммиак и циановодород. Специально поставленные эксперименты показали, что остатки от прокаливания ДКС в атмосфере азота при 1000 °С содержат остаточный азот. Так, при растворении остатка от прокаливания в 6 N HCl найдено количество ионов NH_4^+ , соответствующее содержанию ~ 2 масс. % азота. Согласно [11–13], нитриды Fe и Ni легко растворяются в водных растворах кислот с образованием в растворе ионов NH_4^+ , поэтому можно предполагать, что этот азот находится в составе нитридов.

Некоторые различия в термоаналитических кривых, записанных в близких по свойствам инертных газах, можно объяснить особенностями проведения термического анализа в аргоне и в азоте (разные приборы, разные скорости продувки газа-носителя). В каком-то случае, вероятно, сказалось частичное удаление аммиака из катиона до начала анализа.

Термолиз в атмосфере водорода

Термический анализ был выполнен в атмосфере водородно-гелиевой смеси (см. эксп. часть), а точечные эксперименты в атмосфере чистого водорода. До 320 °С кривые ТГ в атмосферах водородно-гелиевой смеси и аргона практически совпадают друг с другом. Остаток от прокаливания, согласно ТГ, составляет 35-36%. Эта величина больше суммы чистых металлов в соединении (31,77 %), а элементный анализ продуктов точечных экспериментов показывает значительное содержание углерода. На кривой ТГ хорошо различимы 4 стадии потери массы. На первой стадии (25–160 °С) отщепляются 9-10 молекул аммиака из катиона. На второй стадии (160–350 °С) идет выделение оставшегося аммиака. Анализ поглотительных жидкостей (см. табл. 2) показал, что даже при термолизе в атмосфере чистого водорода также выделяется циановодород. Определили количество выделившихся NH_3 и HCN в интервалах 20–300 и 300–800 °С, для чего по достижении 300 °С поглотительные жидкости меняли и нагревали систему до 800 °С с выдержкой и без (табл. 2). С повышением температуры термолиза относительное содержание в газообразных продуктах HCN возрастает, а NH_3 снижается (см. табл. 2). В условиях, соответствующих получению кривой ТГ (без выдержки), из навески ~ 0,5 г до 300 °С выделяется всего 1/6 координированного аммиака, тогда как с выдержкой в течение 1 ч – 3/4. Соответственно изменяется и выход HCN. В твердом остатке от прокаливания при 800 °С с выдержкой в течение 1 часа углерод практически отсутствует (табл. 2), при отсутствии выдержки остаток, не содержащий углерода, получен при 870 °С (см. табл. 1). Оба остатка состоят из $Ni_3Fe[65-3244]$ по картотеке JCPDS [7] и твердого раствора $NiFe[47-1417]$ [7].

Согласно более ранним нашим исследованиям [14], координированные CN-группы при термолизе в атмосфере чистого водорода восстанавливаются до NH_3 и углеводородов. Однако теперь видно, что этот процесс в атмосфере водорода происходит не полностью, а часть цианогрупп выделяется в виде циановодорода. Количество C, выделившегося от 20 до 800 °С в виде HCN составляет 30,6 %, следовательно, около 70 % углерода выделяется в виде других газообразных соединений, которыми здесь могут быть только углеводороды (см. табл. 2). В то же время в атмо-

³ Результат неполной очистки азота.

сфере аргона сумма углерода, выделившегося в виде HCN и оставшегося в твёрдом остатке, соответствует 100 ± 5 % (см. табл. 2).

Из табл. 3 хорошо видно, что образуются как предельные углеводороды, главный из которых – метан, так и непредельные. Наибольшее разнообразие продуктов наблюдается при средних температурах термоллиза (350 °C), в то время как при более низких и высоких температурах углерод выделяется почти исключительно в виде метана. Выход CH_4 при 350 °C также является максимальным (см. табл. 3), а при более высоких температурах снижается. Твёрдыми продуктами термоллиза ДКС в атмосфере водорода при высоких температурах является твердый раствор Ni–Fe с небольшим содержанием углерода и азота.

Заключение

Соединение начинает терять свою индивидуальность уже при комнатной температуре, поскольку ДКС содержит термодинамически малоустойчивый катион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Приблизительно до 150 °C ход процесса одинаков во всех атмосферах. Сначала идёт отщепление молекул NH_3 в две стадии. Анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ как структурная единица промежуточного продукта частично сохраняется вплоть до 400 °C, когда катионная часть ДКС уже полностью распалась, и центральный ион катионной части потерял все свои координированные лиганды. В зависимости от атмосферы анионная часть комплекса разрушается с образованием CO_2 и N_2O (на воздухе) и HCN, N_2 и рентгеноаморфного углерода (в инертной среде). В атмосфере водорода происходит частичное гидрирование цианогрупп с образованием углеводородов и NH_3 . Получение чистых биметаллических фаз в инертных атмосферах невозможно, а получение чистых оксидов в атмосфере воздуха и металлических Ni и Fe в атмосфере водорода возможно при температурах более 400 и 800 °C, соответственно, при 1-2-часовой выдержке при постоянной температуре. Однако биметаллические порошки в обоих случаях не являются гомогенными

Литература

1. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов – предшественников металлических материалов / С.В. Коренев, А.Б. Венедиктов, Ю.В. Шубин, С.А. Громилов, К.В. Юсенко // Журн. структур. химии. – 2003. – Т. 44, № 1. – С. 58–73.
2. О влиянии природы аниона на процесс термоллиза двойных комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, Д.Л. Рогачев, А.Т. Беляевский // Журн. неорг. химии. – 2007. – Т. 52, № 7. – С. 1110–1115.
3. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих медь и 1,3-диаминопропан / С.И. Печенюк, А.Н. Гостева, Д.П. Домонов, Т.И. Макарова // Вестник Южно-Уральского гос. ун-та. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 9, № 24. – С. 4–12.
4. 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 / Z. Travníček, R. Zbořil, M. Matikova-Malarova B. Drahoš, J. Černák // Chem. Central J. – 2013. – 7:28.
5. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
6. Brauer, G. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie: in Drei Bänden / G. Brauer – Stuttgart: Ferdinand Enke, 1978. – 2113 p.
7. Картоотека JCPDS. – 2002.
8. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Nakamoto – New York: John Wiley & Sons Inc., 1986. – 484 p.
9. Fritz, J.S. Quantitative Analytical Chemistry / J.S. Fritz, G.H. Schenk. – Boston: Allyn and Bacon, 1974. – 560 p.
10. 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) / S. Kohata, M. Asakawa, T. Maeda, H. Shyo, A. Ohyoshi // Anal. Sci. – 1986. – V. 2, no. 4. – P. 325–330.
11. Gmelins Handbuch der anorganische Chemie. S-N4. Stickstoff. Lfg. 2. 1936. S. 320–344.
12. Gmelins Handbuch der anorganische Chemie, Eisen, Teil A8, S. 137–156.
13. Gmelins Handbuch der anorganische Chemie, 8 Aufl., Nickel, Teil B, Lfg. 2, 1966, S. 496–500.

14. Превращения координированных лигандов при восстановительном термоллизе некоторых двойных комплексных соединений / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.А. Аведисян, С.В. Икорский // Журн. неорг. химии. – 2010. – Т. 55. – № 5. – С. 788–792.

Домонов Денис Петрович – кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а. E-mail: domonov@chemy.kolasc.net

Печенюк София Ивановна – доктор химических наук, профессор, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а. E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 3 сентября 2016 г.

DOI: 10.14529/chem160407

FEATURES OF THE DOUBLE COMPLEX $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ THERMAL BEHAVIOR

D.P. Domonov, domonov@chemy.kolasc.net

S.I. Pechenyuk, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Russian Academy of Sciences Kola Science Center, Apatity, Russian Federation

Thermal behavior of double complex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ in oxidative (air), inert (argon, nitrogen) and reductive (hydrogen) media has been considered. The solid and gaseous products of thermolysis have been studied. It has been found that in the air the solid oxides of metal-complexing agents are obtained with gaseous ammonia, CO_2 and N_2O ; while gaseous NH_3 , HCN and N_2 are formed in inert atmospheres. In the solid phase at ≤ 600 °C metals and their cyanides are obtained, but at ≥ 600 °C metals with great admixture of amorphous carbon are formed. In hydrogen atmosphere gaseous NH_3 , HCN and N_2 are also formed, but coordinated cyano-groups are partly hydrogenated into ammonia and hydrocarbons, preferably into methane. The pure metals (Fe и Ni_3Fe) are formed at the temperature greater than 800 °C.

Keywords: double complex compounds, thermolysis, hydrogen, nitrogen, argon, air, ammonia, intermetallics.

References

1. Korenev S.V., Venediktov A.B., Shubin Yu.V., Gromilov S.A., Yussenko K.V. Synthesis and Structure of Binary Complexes of Platinum Group Metals – Precursors of Metallic Materials. *Russ. J. Struct. Chem.*, 2003, vol. 44, no. 1, pp. 46–59. DOI: 10.1023/A:1024980930337.
2. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Rogachev D.L., Belyaevskii A.T. Anion Effect on the Thermolysis of Double Complexes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, no. 7, pp. 1033–1038. DOI: 10.1134/S0036023607070108.
3. Pechenyuk S.I., Gosteva A.N., Domonov D.P., Makarova T.I. Synthesis and Thermal Decomposition of Double Complex Containing Copper and 1,3-Diaminopropane. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2012, iss. 9, no. 24, pp. 4–12. (in Russ.)
4. Travniček Z., Zbořil R., Matikova-Malarova 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, 7:28. DOI: 10.1186/1752-153X-7-28.
5. Lur'e Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 456 p.

6. Brauer G. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie: in Drei Bänden*. Stuttgart, Ferdinand Enke, 1978, 2113 p.
7. JCPDS-JCDD Card. – 2002.
8. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York, John Wiley & Sons Inc., 1986. 484 p.
9. Fritz J.S., Schenk G.H. *Quantitative Analytical Chemistry*, Boston, Allyn and Bacon, 1974. 560 p.
10. 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, no. 4, pp. 325–330. DOI: 10.2116/analsci.2.325.
11. Gmelins Handbuch der anorganische Chemie. S-N4. Stickstoff. Lfg. 2. 1936. S. 320–344.
12. Gmelins Handbuch der anorganische Chemie, Eisen, Teil A8, S.137–156.
13. Gmelins Handbuch der anorganische Chemie, 8 Aufl., Nickel, Teil B, Lfg. 2, 1966, S. 496–500.
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. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 5, pp. 734–738. DOI: 10.1134/S0036023610050128.

Received 3 September 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Домонов, Д.П. Особенности термического поведения двойного комплекса $[Ni(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2$ / Д.П. Домонов, С.И. Печенюк // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 4. – С. 52–60. DOI: 10.14529/chem160407

FOR CITATION

Domonov D.P., Pechenyuk S.I. Features of the Double Complex $[Ni(NH_3)_6]_3[Fe(Cn)_6]_2$ Thermal Behavior. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 4, pp. 52–60. DOI: 10.14529/chem160407
