

УДК 541.49.267'72

Д.І. Семенишин, З.Р. Возняк, В.В. Кочубей*, О.Я. Борова
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра аналітичної хімії,
*кафедра фізичної та колоїдної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМООКИСНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ 1,4-ФЕНІЛЕНДІАМІН ГЕКСАЦІАНОФЕРАТУ(II) НА ПОВІТРІ

© Семенишин Д.І., Возняк З.Р., Кочубей В.В., Борова О.Я., 2002

Досліджено термічний розклад 1,4-фенілендіамін гексаціаноферату(II) на повітрі. Одержані дані були порівняні з термолізом цієї ж сполуки в атмосфері аргону. Запропонована схема термічного розкладу досліджуваного комплексу. Розраховані кінетичні параметри для окремих стадій термолізу.

Thermal decomposition of 1,4-phenylenediamine hexacyanoferrates(II) has been investigated on air. Obtained data and the results of thermolysis for the same compound in argon atmosphere have been compared. Thermal decomposition scheme for investigated compound has been proposed. Kinetic parameters for separate stages of the thermolysis have been calculated.

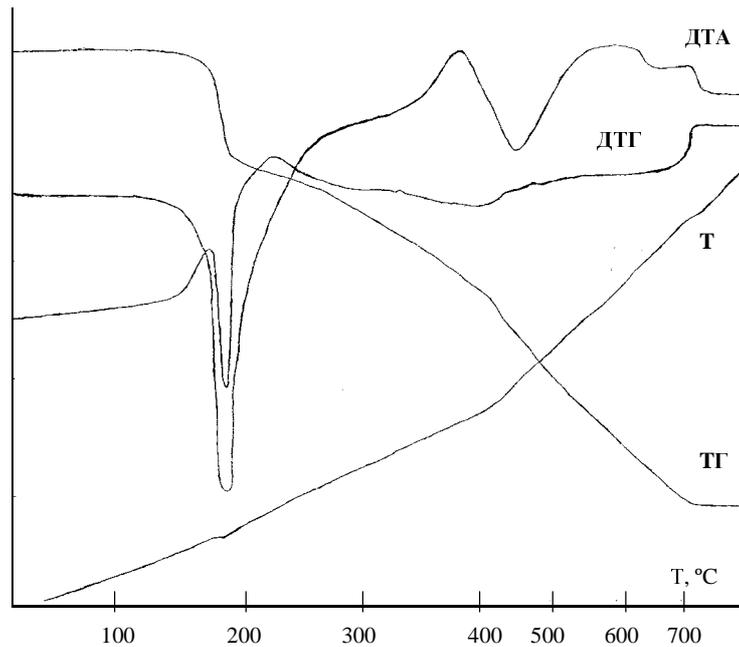
Ціанідні комплекси перехідних металів характеризуються великою різноманітністю будови, властивостей, високою міцністю зв'язку металу-комплексоутворювача з ціанідними лігандами, знаходять досить широке застосування завдяки вивченню їх властивостей.

Одним із перспективних методів дослідження комплексних сполук є термогравіметричний аналіз, який дозволяє вивчити процеси, що відбуваються в комплексах при їх нагріванні до високих температур. На основі термогравіметричних даних можна описати термоліз постадійно, запропонувати схеми реакцій, які протікають при розкладі, виділити та ідентифікувати газоподібні продукти, встановити склад кінцевих продуктів розкладу та розрахувати кінетичні параметри окремих стадій термолізу.

Термічний розклад онієвих ціанідних комплексів вивчався нами в атмосфері аргону або азоту, що давало можливість усунути перебіг побічних процесів, які зв'язані з окисненням продуктів реакції киснем повітря [1, 2]. Однак не менш цікавим може виявитися і термічний розклад онієвих гексаціанофератів(II) на повітрі. Тому мета роботи – дослідити розклад 1,4-фенілендіамін гексаціаноферату(II) на повітрі та порівняти одержані дані з даними термолізу цієї ж сполуки в атмосфері аргону [3].

Дослідження процесу термічного розкладу комплексу проводили на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей марки ОД-102 в атмосфері повітря. Зразок нагрівали в динамічному режимі до температури 1 000 °С з швидкістю 10 град/хв. Наважка зразка складала $m = 0,1035$ г, еталонною речовиною служив алюміній оксид, чутливість каналу ДТА = 250 мВ, ДТГ = 500 мВ.

Дериватограма 1,4-фенілендіамін гексаціаноферату(II) зображена на рисунку. На термограмі спостерігається ряд чітко виражених ефектів, природа яких піддається експериментальній і теоретичній інтерпретації.



Дериватограма $[C_6H_4(NH_3)_2]_2[Fe(CN)_6]$

Як видно з рисунка, на термограмі в ділянці 20...150 °С не спостерігається жодного ефекту, що підтверджує результати елементного аналізу і свідчить про те, що досліджувана сполука є безводною і не містить молекул кристалізаційної води.

Перший глибокий ендотермічний ефект на дериватограмі з'являється в інтервалі температур 140...250 °С, має максимум при 180 °С і супроводжується значною втратою маси. На цій стадії відбувається інтенсивне виділення газоподібного аміаку за рахунок розкладу органічного катіона. Наявність аміаку в продуктах термолізу визначали якісною реакцією на йон амонію з реактивом Неслера.

В ділянці температур 180...250 °С починається розклад $H_4[Fe(CN)_6]$ з виділенням двох молекул водень ціаніду, наявність якого встановлювали, пропускаючи продукти термолізу через розчин $AgNO_3$.

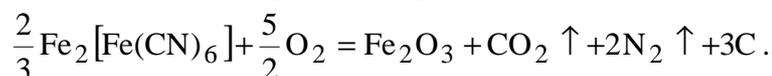
В інтервалі 250...400 °С на дериватограмі спостерігається поступова втрата маси, яка відповідає виділенню ще шести молекул HCN і утворенню ферум гексаціаноферату(II). Загальну схему розкладу в ділянці температур 180...400 °С можна зобразити рівнянням:



Поява екзотермічного ефекту при 385 °С свідчить про те, що виділений водень ціанід у газовій фазі, очевидно, окиснюється з утворенням H_2O , CO_2 і N_2 .

В ділянці 400...670 °С спостерігається екзотермічний ефект при 570 °С з плавною втратою маси зразком за рахунок виділення вуглецю і водню органічної частини молекули, які окиснюються киснем і переходять у газову фазу у вигляді CO_2 і H_2O .

Закінчується термоліз комплексу при 728 °С незначною втратою маси за рахунок окиснення $Fe_2[Fe(CN)_6]$ і маса зразка при цьому зростає :



На рентгенограмі, знятій з твердого залишку продуктів термолізу, чітко ідентифікуються лінії, які належать Fe_2O_3 і вуглецю. Про наявність вуглецю вказує також чорний наліт на стінках тигля, який не розчиняється під дією кислот.

Сумарний процес термоокисної деструкції 1,4-фенілендіамін гексаціаноферату(II) в атмосфері повітря можна зобразити такою схемою:



Результати розрахунку дериватограми 1,4-фенілендіамін гексаціаноферату(II) на окремих стадіях термоокисної деструкції подано в таблиці.

Відповідність експериментально знайденої втрати маси з теоретично розрахованою підтверджує, що термічний розклад досліджуваного комплексу проходить за запропонованою схемою.

Розрахунок кінетичних параметрів (порядку реакції n , передекспоненційного множника A , енергії активації E) для окремих стадій термолізу проводили за методикою [4] з використанням програмного пакета MathCAD-7.0 на основі модифікованого кінетичного рівняння в комплексі з методом найменших квадратів (див. таблицю). Константу швидкості реакції (k) розраховували за рівнянням Ареніуса. Низькі значення енергії активації для другої і третьої стадій свідчать про окиснення продуктів розкладу.

Розрахунок дериватограми 1,4-фенілендіамін гексаціаноферату(II)

Температурний інтервал	Втрата маси, %		Продукти виділення	E, кДж/моль	A	n	k
	експериментальне	розрахунок					
20–250	22,22	22,01	$8\text{NH}_3 + 2\text{HCN}$	207,6	$1,4 \cdot 10^{24}$	2,3	3,8
250–400	18,84	18,76	6HCN	33,1	$0,46 \cdot 10^2$	0,43	$5,3 \cdot 10^{-2}$
400–670	34,29	34,27	$(24\text{C} + 8\text{H})^*$	30,0	3,7	0,40	$4,4 \cdot 10^{-2}$
670–750	1,94	2,30	$2\text{N}_2 + \text{C}$	94,3	$9,9 \cdot 10^3$	0,48	$5,5 \cdot 10^{-2}$
	77,29	77,34	Залишок $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$				

* Сумарний склад продуктів термолізу.

Порівняння термічного розкладу комплексу на повітрі і в атмосфері аргону [3] показує, що процеси термолізу на проміжних стадіях дуже подібні. Так, перша стадія термолізу проходить в одному і тому ж температурному інтервалі. Константи розкладу для цієї стадії в атмосфері аргону ($E = 138,4$ кДж/моль; $A = 6,6 \cdot 10^{15}$; $n = 2,6$; $k = 4,7$) спів-розмірні з поданими в таблиці для відщеплення NH_3 і HCN . Друга і третя стадії близькі за продуктами термолізу, але відрізняються температурними інтервалами. Найбільша відмінність спостерігається на останній стадії. В атмосфері аргону розклад комплексу закінчується при 675 °C і в продуктах термолізу міститься $\text{Fe}_3\text{C} + 15\text{C}$, на повітрі ж при 728 °C проходить термоокиснення ферум карбїду.

Загальна втрата маси при розкладі в інертній атмосфері є значно меншою, ніж на повітрі і становить $\Delta m_{\text{експ}} = 72,59$ %, $\Delta m_{\text{розрах}} = 72,26$ %.

1. Семенишин Д.І. Термічний розклад органовмісних гексаціанорутенатів // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". – 1997. – № 316. – С. 59–62. 2. Семенишин Д.І. Закономірності термолізу органовмісних ціанідних комплексів заліза (II), рутенію(II), молібдену(IV) // Укр. хім. журн. – 1997. – Т. 63. – № 8. – С. 80–85. 3. О.Я. Борова, З.Р. Возняк, О.А. Черватюк, Д.І. Семенишин. Вивчення впливу положення аміногруп на фізико-хімічні властивості 1,3- і 1,4-фенілендіамін гексаціанофератів(II) // Вісн. НУ "Львівська політехніка". – 2000. – № 414. – С. 32–34. 4. Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ. – М., 1964.