

Х.К.Оспанов¹, А.К.Мажибаев²¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы;²Таразский государственный университет им. М.Х.Дулати**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСОВ
Cu²⁺, Ag⁺, Au³⁺ С 2,3-ДИМЕРКАПТОПРОПАНСУЛЬФОНАТОМ НАТРИЯ**

Мақалада мыс, күміс және алтын унитиолатты комплекстерінің термиялық ыдырау процесін зерттеу нәтижелері көрсетілген. Термиялық ыдырау процесінің аралық және соңғы өнімдерінің идентификациясы ИҚ және рентгенфазалық әдістерінің көмегімен негізгі 3 кезеңі анықталды. Аралық өнімдері ретінде металл сульфидтері, ал соңғы өнімдері есебінде металл сульфаттары және оксидтері түзілетіндігі көрсетілген.

In work are presented results of the study of the process of the thermal decomposition complex copper, silver and gold with unithiol. Identifying products to reactions by methods IR spectroscopy and X-Ray of the analysis, were revealed 3 main stages of the process of the thermal decomposition unithiolate complex metals. It is shown that intermediate product are a sulfides metals, but final sulphates and oxides metals.

Исследования процессов, протекающих в твердой фазе при нагревании комплексных соединений металлов с унитиолом (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия) методами термографии с использованием термогравиметрии, газоволюмометрии, тензометрии, газовой хроматографии, масс-спектрологии и других методов, в настоящее время получили самое широкое распространение. Это объясняется тем, что изучение поведения координационных соединений при изменении температуры позволяет судить не только об их термической устойчивости, но и фиксировать ряд интересных твердофазных процессов, предшествующих или сопровождающих разложение вещества. К числу таких процессов относятся реакции диспропорционирования, окислительно-восстановительные реакции между лигандом и центральным атомом и т.п. Было показано [1, 2], что процесс термического разложения унитиолатных комплексов металлов является сложным и многостадийным, сопровождающимся образованием в ряде случаев полупроводниковых сульфидов и оксидов металлов.

Методика эксперимента

Термическое разложение соединений исследовали с использованием дифференциально-термического и термогравиметрического методов исследования на дериватографе Q-1500 фирмы MOM в условиях неизотермического нагрева до температуры полного разложения.

ИК-спектры унитиолатного комплекса железа снимались на ИК-Фурье спектрометре фирмы Nicolet (модель 5700) производства США. Для подготовки образцов к съемке спектров был использован метод прессования таблеток с КВг.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2М (излучение CuK_α) с шагом съемки 0,5°, интервалом съемки 20–60°, в качестве внутреннего стандарта для расчета параметров элементарной ячейки использовали кремний. Расшифровка дифрактограмм проводилась сравнением найденных межплоскостных расстояний образцов с межплоскостными расстояниями чистых веществ с помощью электронной картотеки ASTM.

Обсуждение результатов

Состав синтезированных комплексов металлов с унитиолом представлен в таблице 1.

Таблица 1

Состав комплексов металлов с унитиолом

Соединение	Состав
Комплекс меди	Na ₂ [Cu ₂ (CH ₂ SCHSCH ₂ SO ₃) ₂ H ₂ O]H ₂ O
Комплекс серебра	Na ₂ [Ag ₂ (CH ₂ SCHSCH ₂ SO ₃) ₂ H ₂ O]H ₂ O
Комплекс золота	Na ₂ [Au ₂ (CH ₂ SCHSCH ₂ SO ₃) ₂ H ₂ O]H ₂ O

Наличие эндоэффекта при 413 К на термограмме унитиолатного комплекса меди $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) говорит об отщеплении двух молекул кристаллизационной воды и приводит к упрощению ИК-спектра комплекса в областях δ_{OH} - и ν_{OH} -колебаний.

Отщепление двух молекул воды подтверждается и по расчетам убыли массы на кривой ТГ. Экзотермический эффект при 713 К соответствует деструкции координированных молекул унитиола. На ИК-спектре образца, выдержанного при температуре 713 К, отсутствуют полосы, отвечающие колебаниям ν_{CS} и ν_{CH} , что говорит об разрыве связей C–S и C–H (рис. 2).

Для идентификации твердых продуктов термолиты на стадии деструкции были сняты рентгенограммы образцов, выдержанных при температуре 713 К. По результатам РФА процесс деструкции координированных молекул заканчивается образованием сульфидов меди состава CuS (ковеллин) и $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$, последний из которых соответствует элементарному сульфиду состава $\text{Cu}_{1,39}\text{S}$.

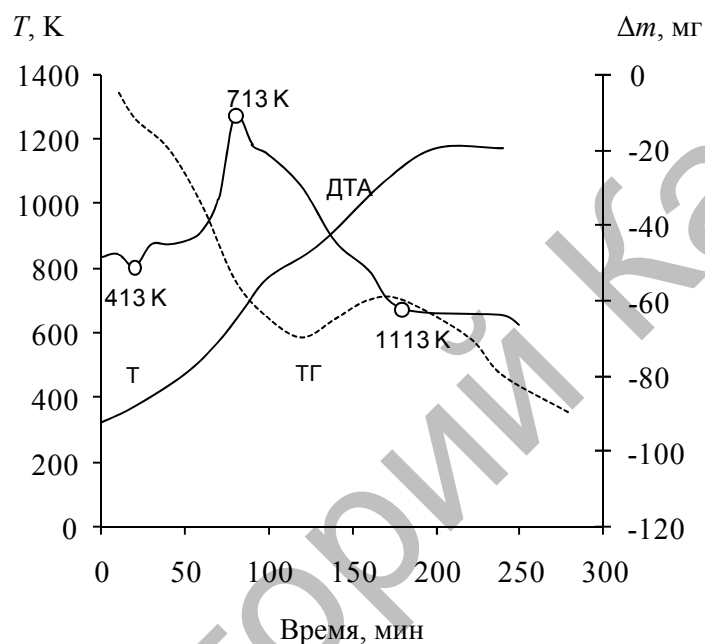


Рис. 1. Термограмма унитиолатного комплекса меди

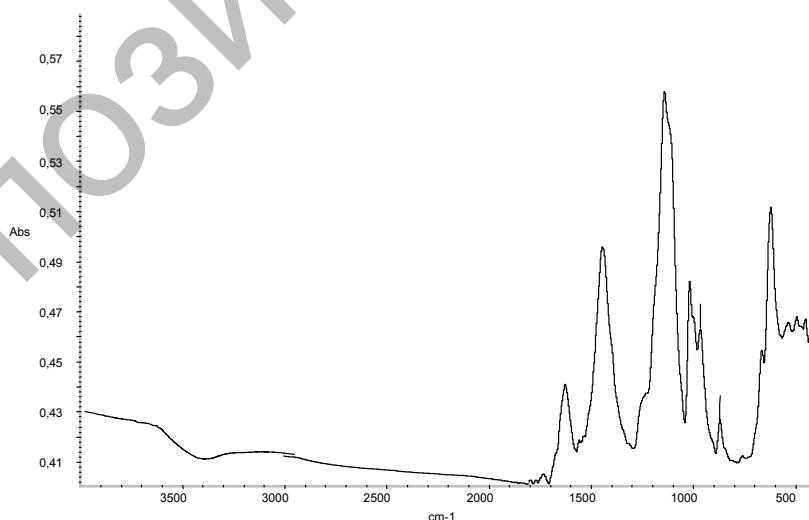


Рис. 2. ИК-спектр продуктов термолиты унитиолатного комплекса меди (II)

Следует отметить, что на ИК-спектрах образцов, выдержанных при температуре 713 К, появляются полосы, отвечающие колебаниям $\nu_{\text{SO}_4^{2-}}$ и $\sigma_{\text{SO}_4^{2-}}$. Появление этих полос связано с окислением сульфоновой группы унитиола SO_3^- в сульфат-ион с образованием сульфата натрия Na_2SO_4 . Даль-

нейшее нагревание образца комплекса меди приводит к появлению на термограмме широкого эндоэффекта при 1113 К. Рентгенофазовый анализ образцов, выдержанных при этой температуре, показал наличие фазы тенорита CuO и дюрмита $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$, близкого по составу к халькозину (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа дифрактограмм продуктов термоллиза унитиолатных комплексов металлов

Комплекс	Межплоскостные расстояния	Возможное отнесение	Номера карточек базы ASTM
$\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{Un})_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ при 713 К	1,9356; 1,8938; 2,8116; 3,0537	CuS (ковеллин)	[4–465]
	1,91; 2,93; 3,33	$\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$	[36–380]
То же при 1173 К	1,868; 1,96; 2,39; 2,526	$\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ (дюрмит)	
	2,318; 2,744	CuO (тенорит)	[5–661]
$\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{Un})_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ при 713 К	2,377; 2,421; 2,604; 2,837; 3,076	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	[14–72]
	2,66; 2,506; 3,206	Примесь Ag_3O_4	[40–1054]
То же при 1073 К	2,377; 2,526; 2,786	$\text{Ag}_4\text{Na}_2\text{S}_3$	[43–904]
	2,837; 3,076	Ag_2S	[11–688]
	1,955; 2,634	Na_2SO_4	[24–74]
$\text{Na}_2[\text{Au}_2(\text{Un})_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ при 713 К	1,227; 1,441; 2,038; 2,354	Свободное золото	[4–784]
	1,99; 2,811	NaCl	

Процесс термического разложения унитиолатного комплекса меди является сложным и многоступенчатым, в частности, об этом говорит сложная форма кривой ДТА термограммы комплекса меди. Следует отметить, что в конечном продукте разложения образца комплекса меди мы обнаружили небольшие вкрапления металлической меди. Подобное явление, по всей видимости, связано с взаимодействием между CuO с Cu_2S . Последнее обстоятельство позволяет утверждать, что взаимодействие в рассматриваемой системе осложнено реакционным процессом образования меди. Однако по данным РФА образование металлической меди зафиксировать не удалось. По видимому, экзо- и эндоэффекты при 713 и 1113 К являются экстремумами, характеризующими суммарный процесс, включающий в себя несколько более мелких стадий.

На термограмме унитиолатного комплекса серебра наблюдаются два эндоэффекта при 413 и 573 К (рис. 3). Первый эндоэффект относится к процессу отщепления двух молекул кристаллизационной воды, о чем свидетельствует уменьшение массы образца на кривой ТГ на 5,5 % (рис. 3). К тому же нагревание образца комплекса приводит к упрощению ИК-спектра комплекса в областях $\delta_{\text{OH-}}$ и $\nu_{\text{OH-}}$ колебаний.

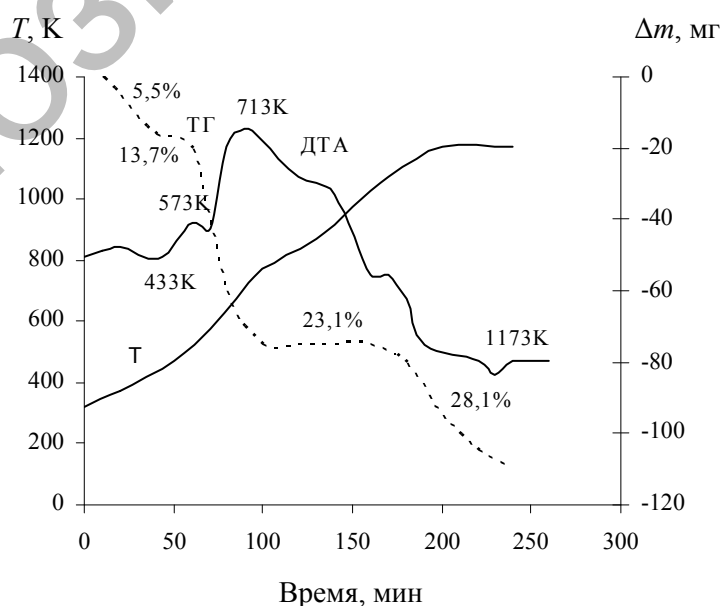


Рис. 3. Термограмма унитиолатного комплекса серебра

Эндотермический эффект при 573 К, по видимому, связан с началом разложения координированных молекул унитиола и разрывом связей С–S и С–Н, который заканчивается при 713 К. Прохождение процесса деструкции подтверждается и по результатам расчета потери массы на кривой ТГ (рис. 3). Потеря массы составляет 36,8 %. На ИК-спектре образца комплекса серебра, выдержанного при 713 К, отсутствуют полосы, отвечающие колебаниям ν_{CS} и ν_{CH} (рис. 4).

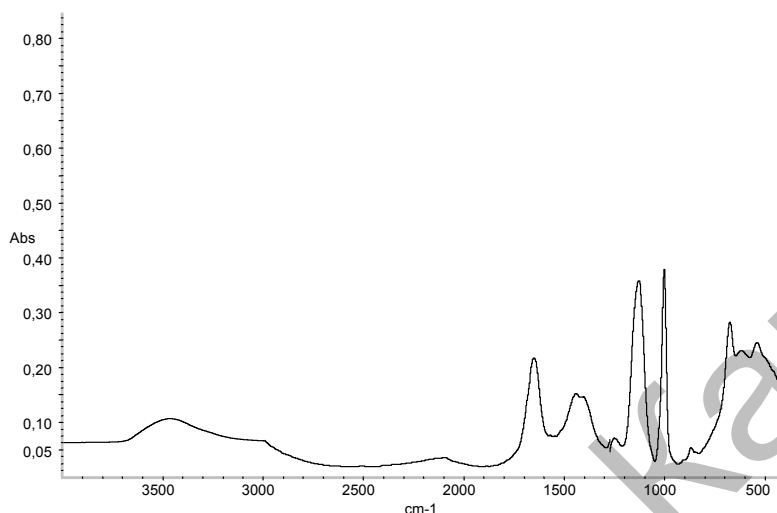


Рис. 4. ИК-спектр продуктов термоллиза унитиолатного комплекса серебра (I)

По данным РФА образцов комплекса, выдержанных при температуре 713 К, основной фазой в продуктах термоллиза является кубический сульфид серебра $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (табл. 2).

Следует отметить, что образец, выдержанный при 713 К, по данным РФА, содержит примесь фазы Ag_3O_4 (табл. 2). Экзоэффект при 573 К (рис. 3) соответствует окислению сульфит иона SO_3^{2-} координированных молекул унитиола до сульфат ионов SO_4^{2-} . Об образовании сульфат иона говорят полосы поглощения в ИК-спектрах образцов, выдержанных при температуре 713 К, в области 999 и 671 см^{-1} (рис. 4). Слабый эффект при 1078 К относится к началу плавления $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, образующегося в ходе термоллиза. Дальнейшее нагревание образца комплекса серебра приводит к образованию соединения $\text{Ag}_4\text{Na}_2\text{S}_3$ (табл. 2), являющегося, по-видимому, соединением внедрения состава $2\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Na}_2\text{S}$. Слабый эндоэффект при 1173 К на термограмме унитиолатного комплекса серебра (рис. 3) относится к плавлению образующегося в ходе термоллиза сульфата натрия.

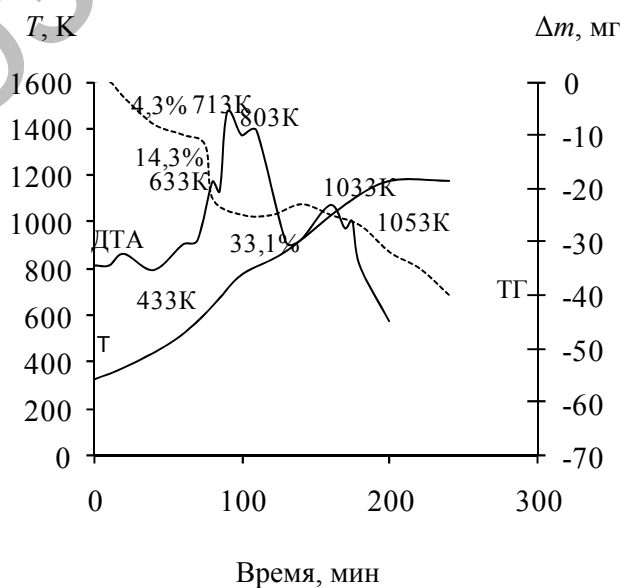


Рис. 5. Термограмма унитиолатного комплекса золота

Термограмма унитиолатного комплекса золота (рис. 5) показала наличие эндоэффекта при 413 К и ряд экзоэффектов при 633, 713, 803, 1033 и 1093 К. Первый эффект соответствует полной дегидратации комплекса с удалением 2 молекул кристаллизационной воды. Удалению молекул воды соответствует потеря массы на кривой ТГ в 4,3 % (рис. 5). Экзоэффект при 573 К (рис. 5) соответствует окислению сульфит иона SO_3^{2-} координированных молекул унитиола до сульфат ионов SO_4^{2-} . Дальнейшее нагревание приводит к появлению на термограмме унитиолатного комплекса золота двух экзоэффектов при 633 и 713 К. Эти эффекты отнесены к процессу разложения координированных молекул унитиола, который приводит к разрыву связи металл–сера и образованию золота в свободном виде. Отсутствие полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям ν_{CS} , ν_{CH} , δ_{CS} и δ_{CH} , подтверждает деструкцию органической части молекул унитиола (рис. 6).

Образование свободного золота однозначно подтверждается результатами РФА. Таким образом, основная масса унитиолатного комплекса золота разлагается в области температур 633–713 К. Об этом свидетельствует большая потеря массы на кривой ТГ, которая составила 33,1 % (рис. 5).

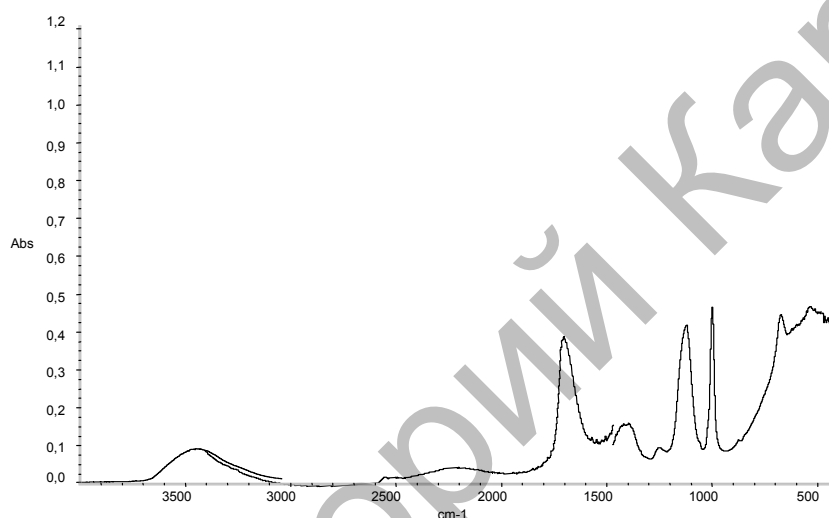


Рис. 6. ИК-спектр продуктов термоллиза унитиолатного комплекса золота (III)

На основе данных термического, ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов предложен предположительный химизм термического разложения унитиолатных комплексов некоторых металлов, который представлен ниже:

1.
$$\begin{aligned} \text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O} &\xrightarrow{413\text{K}} \text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2] + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2] + \text{O}_2 &\xrightarrow{713\text{K}} \text{CuS}; \text{Cu}_{39}\text{S}_{28}; \text{Na}_2\text{SO}_4; \text{CO}_2; \text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{S}\uparrow \\ \text{CuS}; \text{Cu}_{39}\text{S}_{28} + \text{O}_2 &\xrightarrow{1113\text{K}} \text{CuO}; \text{Cu}_{31}\text{S}_{16} \end{aligned}$$
2.
$$\begin{aligned} \text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O} &\xrightarrow{433\text{K}} \text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2] + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2] + \text{O}_2 &\xrightarrow{713\text{K}} \text{Ag}_2\text{S}; \text{Na}_2\text{SO}_4; \text{CO}_2; \text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{S}\uparrow \end{aligned}$$
3.
$$\begin{aligned} \text{Na}_2[\text{Au}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O} &\xrightarrow{433\text{K}} \text{Na}_2[\text{Au}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2] + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{Na}_2[\text{Au}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2] + \text{O}_2 &\xrightarrow{713\text{K}} \text{Au}; \text{Na}_2\text{SO}_4; \text{CO}_2; \text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{S}\uparrow \end{aligned}$$

Идентификация продуктов реакции методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа выявила 3 основные стадии процесса термического разложения унитиолатных комплексов металлов: первая — дегидратация, вторая — деструкция координированных молекул унитиола с образованием сульфида металла, третья — дальнейшие термические превращения сульфидов. Особый интерес представляют две основные, связанные с образованием сульфидов и оксидов металлов. Согласно проведенным исследованиям образование основного твердофазного продукта — сульфида металла — определяется, главным образом, природой комплексообразователя, тогда как характер побочных летучих продуктов термоллиза зависит от природы координированных и внешнесферных анионов. Хи-

мизм разложения унитиолатных комплексов различных металлов аналогичен, а температура разложения комплексов для стадии деструкции колеблется в интервале 523–713 К.

Список литературы

1. *Мажобаев А.К.* Исследование продуктов термического разложения унитиолатных комплексов железа (II) и никеля (II) // *Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане: Материалы III междунар. науч. конф.* — Алматы, 2009. — Ч. 3. — С. 163–167.
2. *Оспанов Х.К., Мажибаев А.К., Токмолдин С.* Исследование полупроводниковых свойств продуктов термического разложения унитиолатных комплексов некоторых металлов // *Вестн. КазНУ. Сер. хим.* — 2008. — № 4(52). — С. 30–34.

Репозиторий КАРГУ