

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

Ю.А. Михайленко, Б.Г. Трясунов

Изучены процессы термолитиза комплекса $[Co^{III}(LH)_2(L)][Co^{III}(LH)(L)_2][Co^{II}Cl_4]Cl \cdot H_2O$, где LH = моноэтанолламин ($NH_2(CH_2)_2OH$), в атмосфере воздуха и гелия при 25-600°C. Согласно полученным данным термическое разложение сопровождается потерей лиганда до образования исходной соли и последующим распадом ее с формированием оксида металла.

В [1] показано, что термическое разложении моноэтанолламинных комплексов меди и никеля идет через стадию образования высокодисперсных порошков металлов. Полное восстановление меди до металлической фазы наблюдали и при термическом распаде комплексов формиата меди с аммиаком [2].

Цель нашей работы – изучение процесса термолитиза моноэтанолламинного комплекса кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали комплекс $[Co^{III}(LH)_2(L)][Co^{III}(LH)(L)_2][Co^{II}Cl_4]Cl \cdot H_2O$ I, где LH – моноэтанолламин (МЭА), синтезированный согласно [3], проанализированный на содержание кобальта и хлорид-иона (таблица 1). Термический анализ комплекса был проведен на воздухе (прибор Q-1500Д в условиях неизотермического нагрева с эталоном $\alpha-Al_2O_3$ при скорости нагрева 5 град/мин в интервалах температур 25-600°C) и в инертной атмосфере гелия (на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 409 PG/PC LUXXR в условиях программируемого неизотермического нагрева с эталоном $\alpha-Al_2O_3$ при скорости нагрева 10 град/мин в интервале температур 25-600°C).

Для выяснения механизма происходящих процессов выделены промежуточные продукты, соответствующие различным стадиям термолитиза. Состав продуктов термолитиза на воздухе изучали при 110, 240, 360 и 600°C. ИК спектры образцов регистрировались на инфракрасном Фурье - спектрометре System – 2000 фирмы "Perkin-Elmer" с пресованием образцов в таблетку с KBr. Для продукта разложения получена дифрактограмма на дифрактометре ДРОН-3М ($CuK\alpha$ -излучение). Элементный анализ продукта разложения проводили на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM 6490 LA фирмы JEOL оснащенном EDS-спектрометром JED 2300.

Таблица 1

Результаты химического анализа комплекса I и продукта его термолитиза на воздухе

Со-единение	t, °C	Содержание, мас. найде-но/вычислено, %		
		Co	Cl	O
I	25	24,65	23,87	–
		24,54	24,07	
Co_3O_4	600	71,64	–	23,74
		73,44		26,55

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Термолитиз на воздухе. При термолитизе на воздухе соединение I разлагается с интенсивной потерей массы при 360 и 410°C. В целом термогравиграмма (рисунок 1) имеет несколько эндозффектов. Потеря массы (таблица 2), соответствующая первой стадии начинается около 80°C, максимум на кривой ДТА лежит при 110°C. Изменение массы при этом (2,2%) соответствует одной молекуле кристаллизационной воды (расчетное значение 2,4%). С удалением кристаллизационной воды связаны и изменения, регистрируемые методом ИК-спектроскопии. Колебательные частоты $\nu(H_2O)$ лежащие в области 3557-3200 cm^{-1} присутствующие в исходном соединении I, отсутствуют в спектре продукта первой стадии термолитиза. Следующая стадия (потеря массы 40,0%) соответствует потере шести молекул МЭА, данный процесс протекает в две ступени (на кривой ДТА наблюдаются два эндозффекта с максимумами при 240 и 360°C). Вещество при этом начинает разлагаться с образованием газообразных продуктов, характерных для аминных комплексов. В ИК спектре продукта термолитиза (при 250°C) по сравнению с ИК спектром исходного комплекса наблюдается полоса при 1411 cm^{-1} характерная для NH_4^+ . Одновременно происходит сдвиг полос, отвечающих за координацию $\nu_s(NH_2)$, $\nu_{as}(NH_2)$ и $\delta(NH_2)$. При 360°C по-

лосы поглощения координированного МЭА отсутствуют.

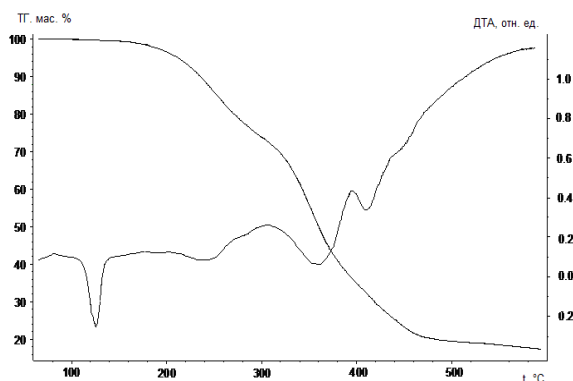


Рисунок 1. Кривые ДТА и ТГ для $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH})_2(\text{L})][\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH})(\text{L})_2][\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ на воздухе

Эндоэффект при 410°C связан с удалением хлора и присоединением кислорода к кобальту (потеря массы 27,0%) [4]. Процесс термического разложения полностью заканчивается при 600°C. Рентгенограмма, полученная для конечного продукта показала образование Co_3O_4 .

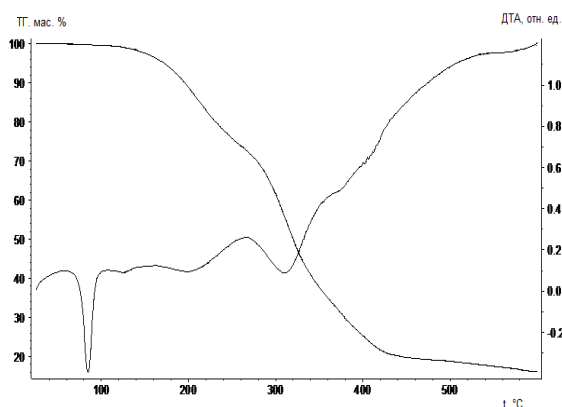


Рисунок 2. Кривые ДТА и ТГ для $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH})_2(\text{L})][\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH})(\text{L})_2][\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в гелии

В ИК спектре Co_3O_4 присутствуют две четко выраженные полосы поглощения с частотами 601 см^{-1} и 680 см^{-1} , относящиеся к колебаниям оксидной решетки нормальной шпинели. Появление полосы поглощения с частотой 680 см^{-1} свидетельствует о тетраэдрическом окружении катиона Co^{2+} [5].

Термолиз в гелии. При нагревании в атмосфере гелия разложение комплекса $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH})_2(\text{L})][\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH})(\text{L})_2][\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 2) сопровождается тремя основными стадиями потери массы в интервалах 70-100, 163-235 и 239-350°C. Первый эндотермический эффект наблюдается при несколько более низкой температуре, чем на воздухе (на 28°C) и также отвечает удалению одной молекулы кристаллизационной воды (потеря массы 2,4%). Дальнейшее разрушение комплекса происходит в области 163-433°C и сопровождается четырьмя эндоэффектами с максимумами при 210, 312, 375 и 407°C. На первой стадии (потеря массы 16,0%) происходит отщепление двух молекул LH из катиона $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH})_2(\text{L})]^{2+}$ (расчетное значение 16,6%). На второй стадии идет отщепление трех молекул L^- и одной LH (потеря массы 45,9%, расчетное 49,4%). Процесс термического разложения полностью заканчивается при 520°C.

Таблица 2

Результаты термического анализа $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH})_2(\text{L})][\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH})(\text{L})_2][\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

№ стадии	t, °C	Степень разложения на каждой стадии, %
в атмосфере воздуха		
I	110	2,2
II	240	4
III	360	40
IV	410	27
в атмосфере гелия		
I	80	2,4
II	210	16,0
III	312	45,9
IV	375	20,0
V	407	8,0

Факт выделения металлической фазы, наблюдаемый при термораспаде моноэтаноламинных комплексов меди и никеля [1], в случае с моноэтаноламинным комплексом кобальта не наблюдается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хворов М. М., Чирков А. С., Химченко Ю. И. Термическое разложение моноэтаноламинных комплексов меди и никеля // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 9. С. 924-928.
2. Hyksova D., Langfelderova H., Gazo J. Fomiato – kupfer(II) – komplexe mit manchen stickstoff(II) – liganden, ihre darstellung und eigenschaften // Chem. zvesti. 1976. Vol. 30. N 5. P. 583-591.
3. Михайленко Ю. А., Черкасова Т. Г. Смешанновалентный комплекс хлорида кобальта с моноэтаноламином // Вестн. Кузбасс. гос. технич. ун-та. Кемерово. 2006. № 2. С. 92-93.

4. Rustagi S. C., Rao G. N. Structure and thermal behaviour of monoethanolamine and isopropanolamine complexes of metals // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1974. V. 36. P. 1161-1163.
5. Сергеева О. В., Конин Г. А., Хмелевская Л. В., Большаков А. М. Поведении оксидов кобальта при конверсии смеси NO и CO // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 6. С. 907-911.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ПРОДУКТАМИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО НИТРОЭФИРНИТРОАМИННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТЕТРАЗОЛЬНОГО ПОЛИМЕРА

А.Г. Вакутин, М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, А.Б. Ворожцов, Г.В. Сакович

По скорости тепловыделения изучено взаимодействие ультрадисперсных металлов различной химической природы с продуктами распада тетразольного полимера пластифицированного нитроэфирнитроаминами.

ВВЕДЕНИЕ

Цель исследования связана с получением информации, необходимой для выяснения роли металла при детонации композиционных взрывчатых веществ (КВВ). Уже десятилетиями для повышения мощности КВВ в их состав вводится металл, преимущественно, алюминий. Однако роль металла в процессе детонации различными исследователями оценивается неоднозначно. Если увеличение теплоты взрыва в композициях с металлом за счёт его окисления продуктами детонации (ПД) и возрастание фугасного действия не оспаривается, то снижение скорости детонации в таких случаях считается признаком не реальности увеличения метательной способности КВВ [1-3]. В то же время доказывается, что "скорость детонации не может быть мерой мощности" [4], на экспериментальных профилях давления металлсодержащих композиций возникают "полки" и двухпиковые структуры [5, 6]; методом оптической пирометрии [7] и измерением электропроводности [8] регистрируется вступление металла в реакцию с ПД. Тогда, если принципиально при детонации КВВ металл может вступать в химическую реакцию с ПД, то наличие или отсутствие эффекта повышения метательной способности связано со скоростью этой реакции и той окислительной средой, в которой он находится. Подтверждением сказанному могут служить экспериментальные данные, полученные на бис-(дифтораминодинитроэтил)-нитроамине [9] и нами с КВВ на базе октогена с пластифицированным нитроэфирнитратамином – тетразольным полимером [10, 11].

Таким образом, есть основания считать, что в составе КВВ металл повышает его мощность как при длительном расширении ПД, так и при кратковременной передаче энергии метаемому элементу, если созданы необходимые условия для его взаимодействия с ПД. Но тогда кинетические параметры процесса, определяемые химической природой металла и размером его частиц, могут стать определяющими по тепловыделению, а алюминий может оказаться не самым эффективным. Прямое определение кинетических параметров реакции при давлениях и температурах взрыва остаётся пока недоступным в эксперименте. Косвенной их оценке посвящены материалы данного сообщения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление реального КВВ осуществляется путём перемешивания порошка металла с жидковязкой составляющей с последующим введением базового взрывчатого вещества. Из этого следует, что частички металла распределены в жидковязкой составляющей и будут, в первую очередь, при детонации взаимодействовать с продуктами её распада. Поэтому в качестве объекта исследования выбран реализованный при создании КВВ [10, 11] тетразольный полимер, пластифицированный смесью нитроэфиров с нитроаминами, смешанный с добавками металлов в соотношении 2:1 (таблица 1).

Все обследованные металлы, кроме стандартной мелкодисперсной марки алюминия АСД-8, являются ультрадисперсными и получены методом электровзрыва проволоки. Распределение таких частиц после вы-