

Рисунок 2. Зависимость  $D_{КВМ}$  от  $D_d$  для композиций с октогеном (●) и  $\epsilon$ -CL-20 (○)

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гексанитрогексаазизовюрцитан, как и другие циклические нитроамины, растворим во многих нитроэфирах и нитросоединениях. Процесс растворения сопровождается разрушением поверхности кристаллов, а также склонностью к образованию новых структур типа эвтектик и молекулярных комплексов. Такие взаимодействия ведут к глубокому изменению физико-химических свойств системы в целом. Их проявление установлено в

изменении скорости детонации КВВ различного состава.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komarov V.F., Sakovich G.V., Popok N.I., Kalmykov P.I., Boyarionova N.V., Bychin N.V., Kazutin M.V.. Problems of Using CL-20 in Formulations of Composite Explosive // Energetic Materials. 38<sup>th</sup> Intern. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe. – 2007. – Pp. 137-1-6.
2. Комаров В.Ф., Сакович Г.В., Бояринова Н.В., Калмыков П.И., Бычин Н.В. // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы – 2008. – №4 – С. 79-83.
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука – 1976 – С. 504.
4. Комаров В.Ф., Казутин М.В., Попок Н.И., Сакович Г.В. Пути повышения скорости детонации композиционных взрывчатых веществ. // Научно-технический сборник «Взрывное дело» – 2007. – В. 98/55 – С. 173-180.

## ТЕРМОЛИЗ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОВ(III) ОКТА( $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМ)ЛАНТАНОИДОВ(III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина

*Процессы термического разложения комплексов состава  $[LnL_8][Cr(NCS)_6]$  ( $Ln=La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}$ ) изучены методами термогравиметрического, ИК спектроскопического, рентгенофазового и масс-спектрометрического анализов.*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно развиваются исследования, связанные с получением различных функциональных материалов из соединений-предшественников. Двойные комплексные соли (ДКС), содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла являются перспективными предшественниками для создания высокодисперсных смешанных биметаллических оксидных систем. Причем стехиометрия комплекса-предшественника задает состав образующейся оксидной фазы. Несомненным пре-

имуществом является также протекание процессов термолиза ДКС при сравнительно невысоких температурах [1, 2].

Интерес в связи с этим представляют процессы термолиза на воздухе и в инертной атмосфере ДКС гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с  $\epsilon$ -капролактамом. В данной работе изучены процессы термического разложения ДКС лантаноидов цериевой группы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термографический анализ соединений на воздухе проведен на дериватографе Q-

## ТЕРМОЛИЗ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОВ(III) ОКТА(ε-КАПРОЛАКТАМ)ЛАНТАНОИДОВ(III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

1500Д в интервале температур 20-1000°C с эталоном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при скорости нагрева 5°/мин. ИК спектры продуктов термолитиза сняты на инфракрасном Фурье-спектрометре System-2000 фирмы Perkin-Elmer в области 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  в матрице KBr. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3М на  $\text{CuK}_\alpha$  – излучении. Термогравиметрические измерения в потоке гелия проводили на приборе фирмы NETZSCH STA 409 PG/PC Luxx<sup>R</sup> при скорости нагревания 2°/мин и 5°/мин. Состав газовой фазы изучали на масс-спектроскопической приставке QMS 403C Aeolos в условиях термогравиметрического эксперимента.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы состава  $[\text{LnL}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ) представляют собой устойчивые на воздухе мелкокристаллические порошки бледно-сиреневого цвета. Соединения ионного типа, состоят из комплексных катионов  $[\text{LnL}_8]^{3+}$  и анионов  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ , связанных между собой ионными и водородными связями.

Вещества кристаллизуются в разных структурных типах [3], однако кривые нагревания комплексов всех лантаноидов имеют сходный характер (рисунок). Соединения не плавятся, термически устойчивы до температур выше 230°C.

Разложение веществ в инертной атмосфере характеризуется экзо- и эндотермическими эффектами на кривых ДТА в интервале температур 230,0 – 352,0°C, сопровождающимися резкой потерей массы образцов на кривых ТГ и ДТГ. Эти эффекты характеризуют разложение катионной части комплексов с отщеплением всех восьми молекул ε-капролактама (рисунок).

Одновременно с разложением катионных частей комплексов при температурах выше 300°C начинается разрушение анионов  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  (таблица). При нагревании образцов на воздухе протекают аналогичные процессы, термолитиз начинается с 210°C. При нагревании веществ до 200°C происходит изменение окраски комплексов из бледно-сиреневой в темно-зеленую. При охлаждении образцов окраска восстанавливается. То-есть эффект изменения цвета является обратимым. Эти процессы наблюдаются визуально при нагревании образцов в препаративных

условиях, они не сопровождаются изменением массы образцов. Обратимое изменение окраски, по-видимому, объясняется структурными изменениями в кристаллах комплексов при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядоченности конформационно гибких семичленных циклов ε-капролактамовых лигандов.

Для подтверждения корректности интерпретации процессов термолитиза сняты ИК спектры твердых продуктов разложения комплекса неодима(III) при температурах 100, 300, 400°C. Эти спектры практически не отличаются от ИК спектров исходного образца комплекса, на них сохраняются все полосы поглощения характерные для ε- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$  и аниона  $\text{NCS}^-$ . Разложение соединений практически полностью происходит при температурах порядка 600°C. Состав продуктов сгорания веществ при температуре 1000°C определен методом РФА.

Сопоставлением полученных результатов с литературными данными [4] установлено, что продукты сгорания комплексов состава  $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  на воздухе при температуре 1000°C представляют собой смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

Качественный состав продуктов в газовой фазе одинаков для всех соединений. Кривые температурной зависимости состава газовой фазы при одинаковом ионном токе однотипны: до температуры 350-360°C в газовой фазе продуктов реакции разложения регистрируются частицы, образующиеся при разрушении молекул ε- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ , при более высоких температурах - продукты термолитиза аниона  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что полученные вещества выдерживают множество обратимых циклов нагревания↔охлаждения без разложения, что позволяет рекомендовать их к использованию в качестве обратимых термочувствительных пигментов, служащих химическими сенсорами в термохимических индикаторных устройствах [5] для визуального контроля тепловых режимов.

Термолитиз полученных ДКС на воздухе подтверждает возможность получения наноразмерных смешаннолигандных биметаллических оксидных порошков при относительно невысоких температурах.

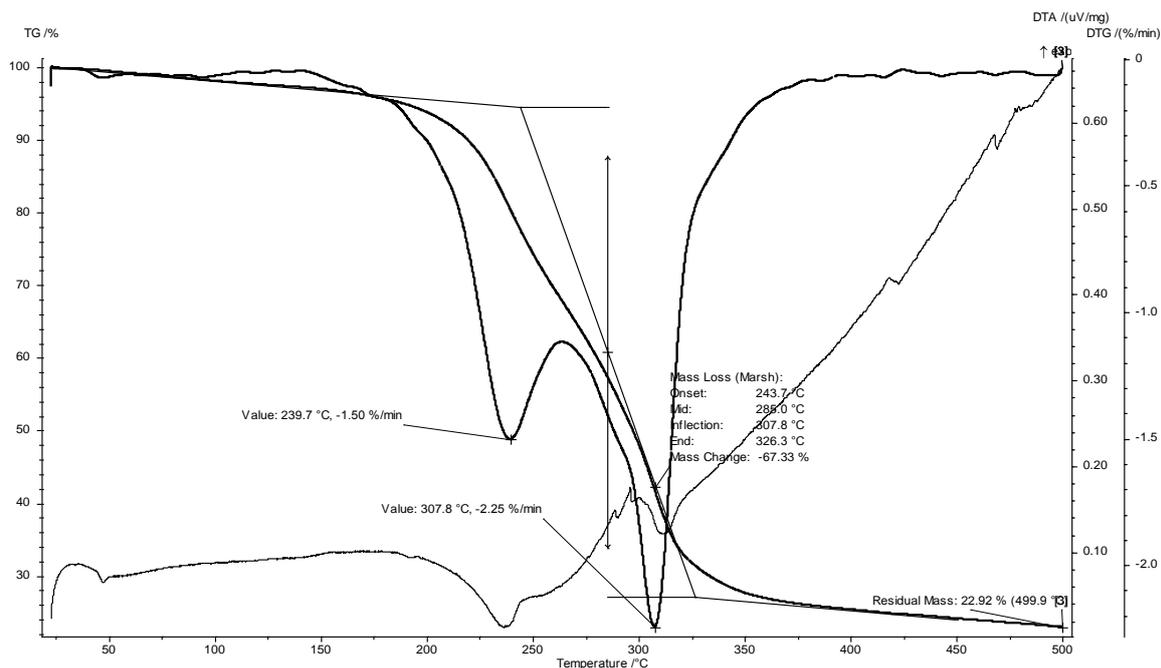


Рисунок. Кривые нагревания в инертной атмосфере комплекса состава  $[Nd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$

Таблица

Результаты термического анализа комплексов состава  $[Ln(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$  при нагревании в атмосфере гелия со скоростью 5 град/мин

Комплекс Ln	$t_{\text{д}} \text{ разложения, } ^\circ\text{C}$	$t_{\text{д}} \text{--} t_{\text{к}} \text{ эффекта, } ^\circ\text{C}$	$t_{\text{мин}} \text{ эндоз- эффекта, } ^\circ\text{C}$	Скорость раз- ложения, %/мин	$\Delta m, \%$	Протекающие процессы	Остаточная масса образца при 500 $^\circ\text{C}$ , %
Ce	213,2	213,2-245,4 245,4-277,3 280,0-287,3 300,0-336,7	240,2 256,3 290,3 316,7	1,54 1,56 1,47 7,67	15,90 45,50 53,45 68,67	-2( $\epsilon-C_6H_{11}NO$ ) -6( $\epsilon-C_6H_{11}NO$ ) -7( $\epsilon-C_6H_{11}NO$ ) -8( $\epsilon-C_6H_{11}NO$ ), -1,5(NCS $^-$ )	19,86
Pr	202,3	202,3-253,9 253,9-332,5	230,6 313,9	0,86 2,31	31,45 66,72	-4( $\epsilon-C_6H_{11}NO$ ) -8( $\epsilon-C_6H_{11}NO$ ), -1(NCS $^-$ )	23,94
Nd	200,5	200,5-243,7 243,7-326,3	239,7 307,8	1,50 2,25	23,90 67,33	-3( $\epsilon-C_6H_{11}NO$ ) -8( $\epsilon-C_6H_{11}NO$ )	22,92
Sm	183,0	183,0-231,3 231,3-332,0	230,0 306,6	1,44 1,94	16,05 66,36	-2( $\epsilon-C_6H_{11}NO$ ) -8( $\epsilon-C_6H_{11}NO$ ), -1(NCS $^-$ )	26,71

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плюсин П.Е. //Автореф. дисс. канд. хим. н. – Новосибирск. 2009. – 19 с.
2. Домонов Д.П.// Автореф. дисс. канд. хим. н. – Новосибирск. 2009. – 16 с.
3. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В. и др.//Журн. структ. химии. 2009. Т.50. №1. С. 144.
4. Пакет прикладных программ для РФА. Версия JCPDS. Программа Ident. 1997. V/1. 30.
5. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С.//Патент 2301974. Опубл. 27.06.2007. Бюлл. №18.