

УДК 541.49:546.776:547.23

Н.Б. Врещена, Г.О. Дзяна, Д.І. Семенишин
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра аналітичної хімії

ВИВЧЕННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ДОДЕКАВОЛЬФРАМОФOSFORНОЇ КИСЛОТИ З МЕТИЛАМІНОМ І ДІЕТИЛАМІНОМ

© Врещена Н.Б., Дзяна Г.О., Семенишин Д.І., 2002

Методами ІЧ-спектроскопії, рентгенографії, термогравиметрії досліджено склад та властивості продуктів взаємодії додекавольфрамофосфорної кислоти з метиламіном і діетиламіном (Am). Встановлено утворення сполук складу $(AmH)_3PW_{12}O_{40}\cdot H_2O$, запропоновано механізм утворення сполук та схему їх термолізу.

The content and properties of the product of treatment of dodecatungstatophosphoric acid with methylamine and dimethylamine has been investigated by IR-spectroscopy, X-ray analysis and thermogravimetric analysis. The compounds with the structure $(AmH)_3PW_{12}O_{40}\cdot H_2O$ has been established and the mechanism of formation of these compounds and the schene of their thermolizis are proposed.

Останніми роками значна увага приділяється дослідженню органічних похідних різних поліоксоаніонів*, які мають і теоретичне, і практичне значення. У зв'язку з цим ми вивчали продукти взаємодії додекавольфрамофосфорної кислоти (ФВК) з метиламіном і діетиламіном (Am).

До водного розчину додекавольфрамової кислоти ($H_3PW_{12}O_{40}\cdot H_2O$) поступово додавали розчини амінів, досягаючи нейтральної реакції реакційної суміші. Спостерігалось виділення осадів білого кольору, які відфільтровували та висушували на повітрі. Сполука з метиламіном добре розчиняється у воді і спирті, а з діетиламіном нерозчинна у воді, але розчиняється у спирті. Вихід синтезованих продуктів становить 80–85 %.

Одержані сполуки аналізували гравіметричним методом на вміст води. Вуглець і водень визначали елементним мікроаналізом за Лібихом, азот – мікрометодом Дюма. Вміст фосфору і вольфраму визначали гравіметричним методом, прокалюючи сполуки при 700 °C на повітрі до постійної маси.

Склад сполук за результатами елементного аналізу відповідає формулам:



$$\frac{\text{Розраховано}}{\text{Знайдено}}, \% : C - \frac{1.20}{1.17}; H - \frac{0.74}{0.76}; N - \frac{1.40}{1.37}; P - \frac{1.03}{1.00}; W - \frac{73.30}{73.12}; H_2O - \frac{1.20}{1.18},$$



$$\frac{\text{Розраховано}}{\text{Знайдено}}, \% : C - \frac{4.62}{4.63}; H - \frac{1.23}{1.20}; N - \frac{1.35}{1.34}; P - \frac{0.99}{1.01}; W - \frac{70.77}{70.93}; H_2O - \frac{0.56}{0.58}.$$

* Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R. // *Inorg. Chem.* – 1983. – Vol. 22. – P. 207–216.

З метою ідентифікації сполук знято їх дифрактограми (дифрактометр ДРОН-2.0, Cu K α -випромінювання). Рентгенометричні дослідження підтверджують індивідуальність і неізоструктурність одержаних сполук (табл. 1).

Таблиця 1

Розрахунок дифрактограм онієвих сполук

(CH ₃ NH ₃) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·2H ₂ O				[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂] ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·H ₂ O			
I/I ₀	d/n, нм	I/I ₀	d/n, нм	I/I ₀	d/n, нм	I/I ₀	d/n, нм
100	0,859	100	0,2607	90	1,016	20	0,3834
30	0,607	80	0,2522	80	0,972	100	0,3453
40	0,498	30	0,2232	20	0,827	40	0,3232
90	0,429	20	0,2161	5	0,642	10	0,2755
80	0,385	10	0,2094	5	0,615	10	0,2698
100	0,3534	20	0,2036	20	0,515	70	0,2622
10	0,3216	50	0,1981	10	0,493	40	0,2549
90	0,3058	10	0,1933	30	0,438	5	0,2462
40	0,2885	30	0,1873	40	0,413	5	0,2238
				10	0,3986	10	0,2146

ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі “Specord-M80” в ділянці 4000–400 см⁻¹ з використанням таблеток зразків з KBr. Хвильові числа максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах метиламін та діетиламін додекавольфрамофосфатів подано в табл. 2. Як видно з таблиці, у високочастотній ділянці спостерігаються валентні симетричні та асиметричні коливання протонуваних аміногруп $\nu_{as,s}(\text{NH}_3)^+$, які зсунуті у низькочастотну ділянку спектра порівняно з валентними коливаннями непротонуваних аміногруп у вихідних амінах. У спектрі з’являються також деформаційні коливання протонуваних аміногруп та спостерігається зсув частот коливання $\nu(\text{C}-\text{N})$. Зсув основних смуг поглинання та поява смуг поглинання протонуваних аміногруп вказує на утворення в результаті взаємодії ФВК з Am сполук типу солей амонію.

Таблиця 2

Хвильові числа (см⁻¹) смуг поглинання онієвих сполук

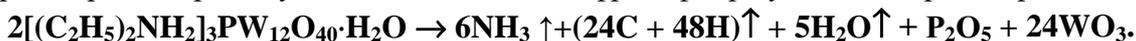
Сполука	$\nu_{as,s}(\text{NH}_3)^+$	$\delta_{as,s}(\text{NH}_3)^+$	$\delta_{s,s}(\text{NH}_3)^+$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{P}-\text{O})$	$\nu(\text{WOW})$	$\nu(\text{W}=0)$	$\delta(\text{HOH})$	$\nu(\text{OH})$
(CH ₃ NH ₃) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·2H ₂ O	3232–3176	1604 1490	1420 1396	1276	1080	890 820 804	984	1622	3588–3312 3568*
[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂] ₃ P W ₁₂ O ₄₀ ·H ₂ O	3268–3028 3168*	1574 1560 1540	1472 1420	1282	1078	892 816	978	1624	3560–3350 3444*

* Максимум поглинання.

У спектрах сполук присутні смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням ланцюгових W–O і кінцевих W=O зв’язків та коливанням зв’язків P–O, які мало зміщені порівняно з відповідними даними для ФВК.

З метою вивчення процесів, які відбуваються із сполуками при термічній деструкції, було проведено дослідження термічного розкладу діетиламін додекавольфрамофосфату в атмосфері аргону. Дериватограму знімали на дериватографі ОД-102 з швидкістю нагрівання 10 град/хв. На кривих термолізу фіксується невеликий ефект в ділянці 100...140 С, який

відповідає втраті молекул води. Втрата маси $\Delta m_{\text{експ}} = 0,50 \%$, а $\Delta m_{\text{розрах}} = 0,58 \%$. Ендотермічний ефект в ділянці 350...500 °С з максимумом при 470 °С відповідає відщепленню і розкладу з виділенням аміаку та інших продуктів частини молекул діетиламіну ($\Delta m_{\text{експ}} = 4,50 \%$, а $\Delta m_{\text{розрах}} = 4,69 \%$). При вищих температурах в ділянці 500...650 °С з максимумом при 610 °С спостерігається ще один ендотермічний ефект, який відповідає дальшому розкладу аміну і розкладу кислоти з виділенням молекул води ($\Delta m_{\text{експ}} = 3,50 \%$, а $\Delta m_{\text{розрах}} = 3,21 \%$). Сумарний процес термолізу діетиламін додекавольфрамофосфату можна зобразити рівнянням:



Наявність P_2O_5 і WO_3 в продуктах термолізу підтверджено рентгенографічно.

Особливістю даного процесу термодеструкції є високі температури розкладу діетиламіну та відсутність ефекту відновлення WO_3 до WO_2 , що пов'язане з відсутністю вільного вуглецю в продуктах термолізу.

Термічний розклад сполук на повітря супроводжується виділенням аміаку, який зафіксовано якісною реакцією з реактивом Неслера, діоксиду вуглецю та зміною кольору з білого на зелений при нагріванні до 700 °С.

УДК 678.028.1.002.2

З.О. Знак, В.Т. Яворський, А.Б. Гелеш, О.П. Кубіт
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОМЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ, ОДЕРЖАНОЇ РОЗКЛАДОМ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

© Знак З.О., Яворський В.Т., Гелеш А. Б., Кубіт О.П., 2002

Методом термомеханічного аналізу (ТМА) в режимах постійного та імпульсного навантажень досліджено фазові переходи у полімерній сірці, отриманій нетрадиційним способом. Встановлено, що полімерній сірці в певних температурних діапазонах притаманний пружно-еластичний стан.

The phase transformations in polymer sulphur obtained by non-traditional method have been investigated by the way of thermo-mechanical analysis in the constant and pulse tension regimes. It was determined that polymer sulphur under the fixed temperature range is characterized by the elastic state.

Перспективним вулканізуючим агентом, особливо для виробництва багат шарових гумотехнічних виробів, наприклад, автомобільних шин, є полімерна сірка. На відміну від ромбічної сірки, яку традиційно застосовують як вулканізатор, використання полімерної практично повністю виключає міграцію сірки на поверхню заготовок багат шарових виробів, що дає змогу покращити конфекційні їх властивості, спростити технологію виробництва, покращити санітарно-гігієнічні умови на виробництві. Специфічність поведінки полімерної сірки на різних стадіях вулканізації гумових сумішей зумовлена її термомеханічними властивостями. Наприклад, температура переходу полімерної сірки у в'язко-