

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТЕТРАТИОАРСЕНАТОВ(V) ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ 20-1000°C

Дидбаридзе Изольда Сардионовна, доктор химических наук, профессор, Государственный Университет Акакия Церетели. г. Кутаиси. Грузия

Цивцивадзе Тенгиз Иванович, доктор химических наук, профессор, Грузинский Технический Университет. г. Тбилиси. Грузия

Брегадзе Нестан Левановна, доктор химических наук, Государственный Университет Акакия Церетели. г. Кутаиси. Грузия

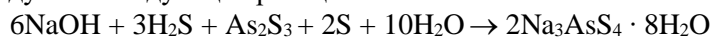
DOI: https://doi.org/10.31435/rsglobal_conf/30052021/7578

Abstract. Chemical behavior of synthesized d-metals (that's M=Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Hg(II), Zn Cd) tetrathioarsenates(V) were studied in the heating process. Picture of their thermic destruction is essentially identical. First of all flows dehydration (there is two stages) then dethionation. At the end of the reaction Arsenicum moves off, formed sulphide. Ultimate product of thermolysis is corresponding sulphide of metal. It is established, that from given scheme of termolysis process of thermic destruction of Mn(II) and Hg(II) tetrathioarsenates is considerably different. In particular, ultimate product of Mn(II) tetrathioarsenate is oxide of MnO, whereas thermolysis of tetrathioarsenates of Hg(II) ends by full destruction – evaporation of model.

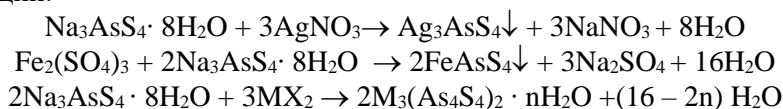
Keywords: Tetrathioarsenates, d-metal, coordination compounds, thermolysis.

Введение. Из неорганических мышьяксодержащих соединений наиболее полно изучены производные мышьяковой кислоты. Тетратиоарсенаты, за исключением тетратиоарсенатов щелочных металлов, почти не были изучены до начала наших исследований [1]. В продолжение исследования в области производных тиомышьяковой кислоты мы предприняли попытку синтезировать и изучить тетратиоарсенаты d-металлов.

Цель. На территории Грузии мышьяк распространен в виде арсенопиритных (FeAsS) и реальгаро (As₄S₄) – аурипигментных (As₄S₆) руд. С целью получения тетратиоарсената натрия использовали природный аурипигмент, взятый из Лухунского месторождения. Оказалось, что октагидрат тетратиарсената натрия получается с высоким выходом взаимодействием измельченного аурипигмента с продуктом взаимодействия сульфида натрия с серой, без выделения промежуточного продукта в химический чистом виде. Октагидрат тетратиоарсената натрия является продуктом следующей реакции:

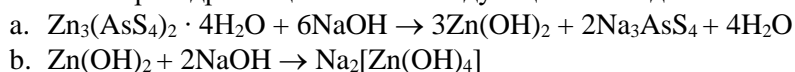


Результаты исследования. Исследовали взаимодействие тетратиоарсената натрия солями переходных металлов [2-4]. Выяснилось, что при этом осаждаются соответствующие соли тетратиомышьяковой кислоты, образование которых объясняются протеканием следующих реакции:



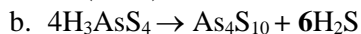
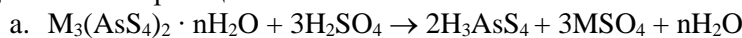
Где M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd или Hg; X = Cl⁻, 1/2SO₄²⁻ или CH₃COO⁻, a n=2, 4, 6 или 8.

Реакции проводились в водном растворе. Синтезированные соединения представляют собой мелкокристаллические вещества разного цвета, они не растворяются в воде, спирте и других обычных органических растворителях. Они не взаимодействуют со щелочами кроме тетратиоарсенатов цинка и меди, которые растворяются в концентрированном растворе едкого натрия при нагревании. Например, растворение тетратиоарсената цинка объясняется образованием тетрагидроксицинка по следующим последовательным реакциям:

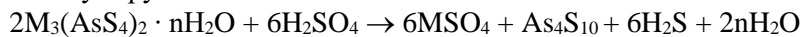


Что касается растворения тетратиоарсената меди(II) в щелочах следует полагать, что при этом образуется Na₂[Cu(OH)₄]. Все синтезированные тетратиоарсенаты d-металлов

взаимодействуют с концентрированными кислотами (HCl, H₂SO₄, HNO₃). Нерастворимым продуктам реакции при этом является декасульфид тетрамышьяка, загрязненный сульфидом мышьяка(III) и серой. Образование As₄S₁₀ объясняется, вероятно, протеканием следующих последовательных реакции:



Или сумару



Обнаружение гексасульфид тетрамышьяка и серы, как примесных веществ доминанта - декасульфида тетрамышьяка, объясняется частичным разложением As₄S₁₀ в сильноокислой среде:



Индивидуальность и строение исследуемых соединений, кроме элементного анализа, были установлены физико-химическими методами [5-8]. Термографическим исследованием установили, что большинство синтезированных тетрагидроарсенатов(V) d-металлов ведут себя однотипно при нагревании. (рис.1.а). В первую очередь протекает дегидратация, причём, не одновременно, а по стадиям, затем идёт детионирование, а в конце – удаление мышьяка в виде сульфидной формы. В результате остаются соответствующие сульфиды (схема 1).

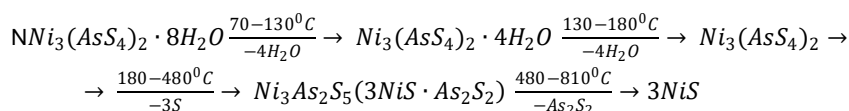


схема 1

Из этой схемы разложения заметно отличаются термолизы тетрагидроарсенатов(V) марганца(II) и ртути(II). После полной дегидратации и детионирования тетрагидроарсенатов(V) марганца (рис.1.б), как выясняется, протекает частичное окисление промежуточного продукта кислородом воздуха, в результате чего, вместо ожидаемого сульфида, остается оксид марганца(II). Так, что вероятная схема термолиза тетрагидроарсената марганца(II) представляется так (схема 2).

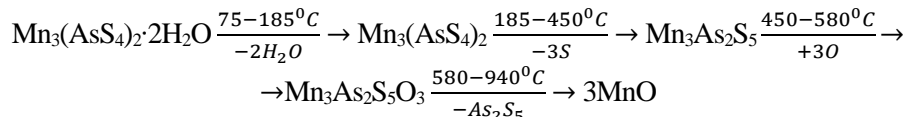


схема 2

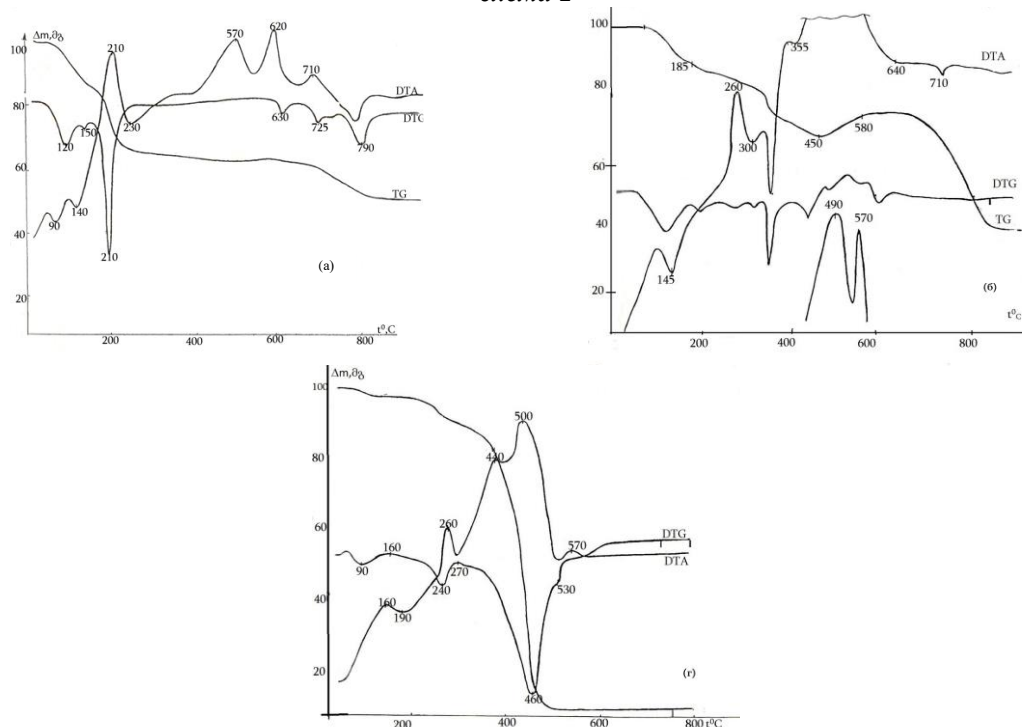


Рис. 1. Термограммы: а) Ni₃(AsS₄)₂·8H₂O; б) Mn₃(AsS₄)₂·2 H₂O; в) Hg₃(AsS₄)₂·2 H₂O.

Что касается химического поведения тетрадиоарсената ртути(II) (рис.1.г), то его термолит после дегидратации и дитионирования отличается от других синтезированных соединений тем, что разложение протекает без остатка: (схема 3).

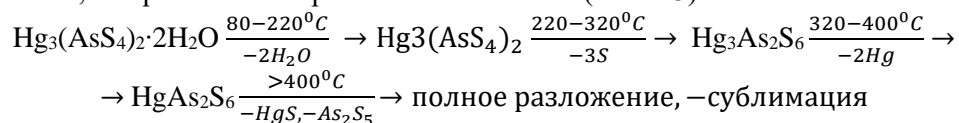


схема 3

Выводы. Таким образом, дериватографическим исследованием подтверждается, что поведение синтезированных соединений при нагревании до высоких температур резко индивидуально и зависит от вида металла комплексообразователя, а также от состава лиганда.

REFERENCES

1. G.M. Brauer. Handbook on the Inorganic Chemistry. Moscow: "World" (in Rus.). 1985, 2, 126-127.
2. Lekishvili, M. Rusia, L. Arabuli, Kh. Barbakadze, I. Didbaridze, M. Samkharadze. Arsenic and stibium advanced compounds with specific properties. "Universali", 2014.
3. R.D. Gigauri. Synthesis and transformation organic compounds of arsenic on the basis As_4O_6 . Diss., Dr. Chem. Sci., Tbilisi, 1988.
4. I. Didbaridze, G. Khelashvili, A. Chubinidze, R. Gigauri. Synthesis and Study of Tetrathioarsenates of d¹⁰-metals. *Bulletin of the Georgian Academy of Sciences*, Tbilisi, 157, 1, 1998, 56-59
5. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. М.: 1968, - 592с.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия. 1966, - р.975.
7. Makhmetov M.I., Gorokhova I.I. Thermal stability of arsenates. Alma-Ata, Kfrakhstan. 1998, 109.
8. M.D. Topor, L.P. Ogorodova, L.V. Melchakova. Thermal analysis of minerals and inorganic compounds. MSU, Moscow, 1987.