

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕРКАРБИДА****Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь**

Изучена термическая стабильность меркарбида, ртутьорганического производного метана, у которого все протоны, связанные с атомом углерода, замещены атомами ртути. Установлено, что термическая стабильность меркарбида в солевой форме на воздухе определяется природой аниона; низшей стабильностью обладает меркарбид в гидроксильной форме. В водной или органической фазе меркарбид во всех формах термически стабилен.

**Введение**

Меркарбид — ртутьорганическое соединение, у которого протоны, связанные с атомом углерода, замещены атомами ртути [1]. Уже при первых исследованиях меркарбида была отмечена необычайно высокая устойчивость по отношению к сильным кислотам, сероводороду, царской водке и раствору цианида калия.

Термин «меркарбид» является общим для всех ртутьорганических веществ, которые содержат одну или несколько метильных групп, в которых все атомы водорода замещены атомами ртути. В соответствии с этим термином, меркарбид  $C_2Hg_6O_4H_2$  — это меркарбид этана; триртутьуксусная кислота,  $(HOHg)(Hg_2O)C-COOH$  — это меркарбид уксусной кислоты; продукт взаимодействия ацетилен с горячим нитратом ртути — это меркарбид ацетальдегида,  $(HOHg)(Hg_2O)C-COH$  [2–4].

Получение меркарбида из различных органических субстратов показывает, что селективность его образования определяется параллельно протекающими процессами реакций конденсации и олигомеризации. Структура меркарбида представляет собой полимер, в основе которого лежит тетрамеркурированный атом углерода [5–6].

Меркарбид в гидроксильной форме является твёрдым основанием и анионообменником, проявляющим высокую селективность к галогенам. Слоистая структура делает основные центры во внутреннем пространстве меркарбида доступными для органических молекул; соединения с длинными углеводородными радикалами блокируют основные центры. Определение основных свойств меркарбида показало, что он обладает основными центрами умеренной и высокой силы, что определяет его каталитические свойства в основно-каталитических реакциях оксиэтилирования и альдольной конденсации. В основно-ката-

литических реакциях меркарбид ведёт себя как активный основной гетерогенный катализатор с высокой основностью активных центров, не проявляя ситовых свойств по отношению к исходным веществам [7–11].

Меркарбид обладает следующими преимуществами: его легко синтезировать; оно обладает уникальной химической стабильностью; меркарбид может функционировать достаточно долго как ионообменник или основной гетерогенный катализатор, он легко регенерируется и стабилен в агрессивных средах. Однако, вопрос его термической стабильности остается открытым. Целью настоящей работы было исследование термической стабильности меркарбида в различных солевых формах в разных средах.

**Экспериментальная часть**

Меркарбид и его производные могут быть получены из различных исходных углеродсодержащих соединений. Гидроксид меркарбида может быть получен как конечный продукт воздействия оксида ртути и водной щёлочи на этиловый спирт, ацетальдегид, пропанол, аллиловый спирт, амиловый спирт. Синтез меркарбида проводили по методике, аналогичной описанной в [12]. Типичный метод синтеза был следующим. В реактор объемом 500 мл помещалось 300 мл этанола, 150 г оксида ртути и 30 г гидроксида калия. Реактор был выкрашен в черный цвет для устранения воздействия света на протекание реакции (в незащищенной части — обратном холодильнике — наблюдалось образование металлической ртути). Реакционная смесь нагревалась до температуры кипения спирта и перемешивалась в течение 36 ч. Образовавшийся в результате осадок промывали попеременно водой, раствором щелочи и азотной кислоты. Полученное соединение промывали водой, отжимали на фильтре для удаления избытка

влаги и высушивали при комнатной температуре.

Содержание ртути в образцах определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе ARL PERFORM'X. Thermo Fisher Scientific. Синтезированное вещество имело в своём составе 89,2% ртути (для  $\text{CHg}_4\text{O}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 87,4%; для  $\text{C}(\text{HgOH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 90,9%). Следует заметить, что поскольку меркарбид представляет собой сополимер с различными мономерными звеньями, то содержание ртути лежит в диапазоне 87,4–90,9%.

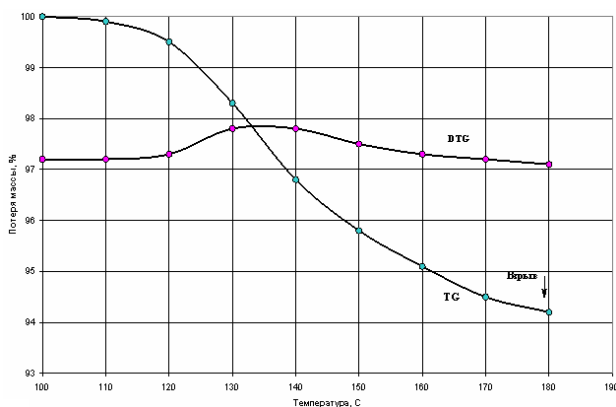
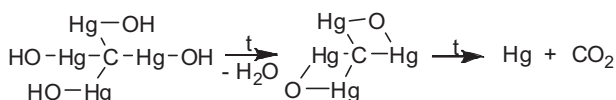
Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey 3434-C при различной скорости нагрева.

Для определения тепловых эффектов порошкообразный образец массой 0,1–0,5 г помещался в медный тигелёк, который с электродетонатором прикреплялся к крышке калориметрической бомбы. После продувки азотом бомба помещалась в калориметр, заполненный дистиллированной водой. Температура в сосуде измерялась с точностью до 0,1°C. Давление в бомбе измерялось манометром с точностью до  $10^3$  Па и по нему рассчитывается объем продуктов взрыва при нормальных условиях и рассчитывалась мощность взрыва. Температура взрыва фиксировалась без снятия термограммы.

#### Результаты и их обсуждение

Исследование термической стабильности меркарбида в гидроксильной форме показало, что при температуре 230°C происходит разложение, сопровождающееся сильным взрывом.

При смешивании с порошком оксида меди кристаллы меркарбида взрывались при комнатной температуре. Вода отщепляется при более высокой температуре и образуется оранжево-красное вещество  $\text{SHg}_4\text{O}_2$ . Оно способно к быстрому превращению взрывного характера, углерод при этом сгорает, и ртуть испаряется в виде металла.



Термограмма меркарбида в гидроксильной форме

Следует отметить условность записи данной реакции. Структура меркарбида исследовалась на протяжении десятилетий и, несмотря на то, что в некоторых работах [6,13] утверждалось об окончательном установлении структуры, и на сегодняшний день нельзя считать структуру меркарбида однозначно установленной [14]. Можно сказать, что меркарбид представляет собой полимерное соединение, мономерным звеном которого является  $\text{CHg}_4\text{O}(\text{OH})_2$ , которое может претерпевать деполимеризацию до условного мономера  $\text{C}(\text{HgOH})_4$ . Поэтому при написании реакций мы будем использовать эту формулы меркарбида, подразумевая, что они связаны в двухслойную полимерную структуру [1].

При медленном нагревании, менее 1 градуса в минуту, гидроксид меркарбида монотонно меняет окраску от светло-жёлтого цвета до кирпичного.

Термический анализ меркарбида в гидроксильной форме, показанный на рисунке, позволил сделать некоторые заключения, касающиеся протекающих реакций.

На дериватографической кривой потери массы относительно четко наблюдается только пик потери воды при температурах 135–145°C, однако количественно теряется не вся вода. Можно предположить, что при этих температурах происходит дегидратация кристаллизационной воды. Потеря массы составляет примерно 2%. Заметим, что теоретические значения потери массы кристаллизационной воды для различных предполагаемых структур меркарбида составляют: для  $[\text{CHg}_4\text{O}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 2,1%, для  $\text{HCHg}_3\text{O}(\text{OH})$  – 2,7%, для  $[\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 1,3%, для  $[\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 2,6% соответственно.

При температуре около 184°C произошло полное разложение меркарбида, сопровождающееся сильным взрывом. Полная потеря массы на момент взрыва составляет 5,8%. То есть, до начала взрыва общая потеря массы больше, чем если бы она заключалась только в суммарной потере кристаллизационной и гидроксидной воды. Такая суммарная потеря для различных предполагаемых структур меркарбида составляет: для структуры  $[\text{CHg}_4\text{O}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 4,1%, для  $\text{HCHg}_3\text{O}(\text{OH})$  – 5,4%, для  $[\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 2,7%, для  $[\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 4,1% соответственно. Если предположить полную потерю углерода, то снижение массы должно составлять: для структуры  $[\text{CHg}_4\text{O}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 7,1%, для  $\text{HCHg}_3\text{O}(\text{OH})$  – 7,4%, для  $[\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 8,1%, для  $[\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 9,3% соответственно. Можно предположить, что полного разрушения структуры до  $\text{HgO}$  не происходит.

Также была исследована термическая стабильность меркарбидов, находящихся в солевой форме – нитратной, сульфатной и алкоколятной, полученных взаимодействием гидроксида меркарбида

с спиртами по описанной выше методике [12]. Аккуратный нагрев солевых форм меркарбида до 250°C не вызвал взрыва. Также исследовалась термическая стабильность меркарбида как в гидроксильной, так и в солевых формах при нагревании в различных средах. Нагревание в воде, бензоле, этаноле, органических кислотах до температуры 300°C не привел к каким-либо изменениям.

В работе [15] сообщается, что при нагревании гидроксида меркарбида при температурах 111°C и 144°C происходит разложение без взрыва. К сожалению, из представленных данных не очень понятно, насколько длительным был данный процесс. Мы проводили нагрев гидроксида меркарбида с различными скоростями, от 1 до 20 градусов в минуту, и при данных температурах разложения не наблюдали. Исследования проводили как в инертной атмосфере, так и на воздухе. В этой же работе сообщается, что сухой меркарбид может взрываться от трения и при комнатной температуре. Очевидно, речь идёт о веществе, в составе которого отсутствует кристаллизационная вода.

Нагревание меркарбида в количестве 1–2 г при температуре 183°C примерно через 10 минут приводит к взрыву. При температуре 110°C (близкой к указанной в работе [15]) разложение идёт спокойно, с равномерной потерей вещества, с практически полным разложением и потерей 4,5 мас.% за 48 ч нагревания.

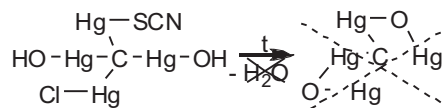
На основании многочисленных исследований [3–6, 13–15] ртутьорганических производных, полученных из углеводов, спиртов, альдегидов и кислот, было установлено, что органические соединения ртути обладают взрывчатым характером лишь в исключительном случае. В меркарбиде именно связь углерода с тяжёлым атомом ртути обуславливает взрывчатые способности данного соединения. Однако для большинства ртутьорганических производных присоединение ртути к молекуле не имеет эндотермической природы и влияние на энергоёмкость системы слишком мало.

Меркарбид в основной форме мало восприимчив к удару или трению. Лишь при сильном трении или ударе можно услышать легкое потрескивание. При нагревании примерно до 200°C отщепляется небольшое количество воды и первоначально лимонно-жёлтое вещество окрашивается в тёмно-оранжевый цвет, и при более высокой температуре, приблизительно при 230°C, происходит чрезвычайно сильный взрыв с яркой вспышкой.

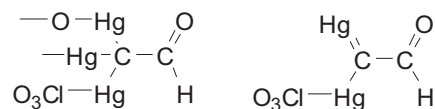
Нитрат меркарбида  $\text{CHg}_3\text{O}(\text{OH})\cdot\text{HNO}_3$  является невзрывчатым веществом, но при нагревании разлагается. Сульфат и хлорид – также невзрывчатые вещества. Хромат меркарбида при температуре выше 105°C разлагается со вспышкой. Ацетат меркарбида представляет собой белый не-

взрывчатый порошок. При быстром нагревании ацетат плавится при 205°C, при более высокой температуре разлагается без вспышки. Тринитрат меркарбида также плавится при 205°C.

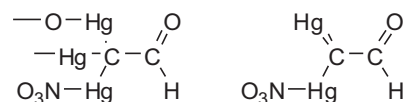
Отщепление воды, по-видимому, всегда предшествует взрыву, поэтому собственно взрывчатым веществом является соединение  $\text{CHg}_4\text{O}_2$ . Если это отщепление воды предотвращается, например, за счет образования солевой формы, то получается совершенно безопасные вещества.



Если сравнивать хлораты ртутьальдегидов:

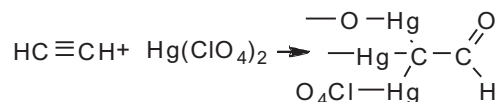


с имеющими аналогичное строение нитратами:



по энергии взрыва, то различие между производными хлорноватой и азотной кислотой проявляется весьма значительно. Оба нитрата можно безопасно сжигать в значительных количествах, при этом происходит быстрая безопасная вспышка, в то время как хлораты взрываются очень сильно.

Можно предположить, что энергия взрыва определяется окислением углерода кислородом хлората или нитрата, то есть, в конце концов, определяется содержанием кислорода в молекуле. Были сравнены свойства хлората и перхлората ртутьальдегида. Соответствующий перхлорат может быть получен [2] пропусканием ацетиленом через водный раствор перхлората ртути:



Это соединение менее восприимчиво к удару и трению, чем хлорат; но при соприкосновении с огнём оба разлагаются примерно с одинаковой силой. Очевидно, необходимо учитывать энергию, выделяющуюся при образовании продуктов реакции, прежде всего хлорида ртути.

Также необходимо учитывать, что избыток углерода в соединении уменьшает эффект взрыва. По сравнению с хлоратами и перхлоратами соединения, образующиеся в реакции фенола или

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

анилина с водным раствором хлората ртути, содержат слишком много углерода и при нагревании выделяют его в форме очень больших объемов сажи.

По мощности взрыва все меркарбиды уступают гремучей ртути  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  и азиду свинца  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  – 1,72 и 1,66 МДж/кг (таблица). Оценка мощности меркарбидов по теплоте взрыва несколько затруднена высоким содержанием в продуктах взрыва легко возгоняемых компонентов – ртути, её оксидов и хлоридов. На это затрачивается значительная часть энергии взрыва, поэтому теплота, измеренная калориметром ( $\Delta H_1$ ), будет сильно отличаться от фактически энергии бризантного действия ( $\Delta H_2$ ). Чем больше количество газообразных продуктов и чем ниже температура взрыва по сравнению с критической температурой металла, тем выше доля энергии конденсации, участвующей в формировании ударной волны. Впрочем, из-за уменьшения количества газа при конденсации доля эта невелика и для большинства соединений не превышает 15–20%.

**Сравнительная расчетная мощность взрыва некоторых меркарбидов, мДж/кг)**

Меркарбид	$\Delta H_1$	$\Delta H_2$	T, °C
$\text{CHg}_4\text{O}(\text{OON})_2$	0,49	0,20	1000
$\text{CHg}_4\text{O}_2$	0,53	0,24	1050
$\text{CHg}_4\text{O}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$	0,79	0,58	1700
$\text{CHg}_4\text{O}(\text{ClO}_4)_2$	0,94	0,39	1700
$\text{CHg}_4\text{O}(\text{ClO}_3)_2$	0,95	0,43	1800
$\text{HOC}-\text{C}(\text{Hg})\text{HgNO}_2$	0,91	0,78	2200
$\text{HOC}-\text{C}(\text{Hg})\text{HgNO}_3$	1,22	0,98	3000
$\text{HOC}-\text{C}(\text{Hg})\text{HgClO}_3$	1,58	1,35	4300
$\text{HOC}-\text{C}(\text{Hg}_2\text{O})\text{HgNO}_3$	1,12	0,80	2600
$\text{HOC}-\text{C}(\text{Hg}_2\text{O})\text{HgClO}_3$	1,25	0,93	3100
$\text{HOC}-\text{C}(\text{Hg}_2\text{O})\text{HgClO}_4$	1,32	0,89	2800

**Выводы**

Термическая стабильность меркарбида в солевой форме в газовой фазе определяется природой аниона. Наименее стоек меркарбид в гидроксильной форме.

Деструкция меркарбида начинается с дегидратации кристаллизационной воды с последующей деполимеризацией.

В водной или органической среде меркарбид как в гидроксильной, так и в солевой форме полностью стабилен.

1. *Kapustin A.* Mercarbide: An unusual organomercury polymer // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2010. – Vol.254. – P.1290-1294.

2. *Grdeniž D., Sikirica M., Matkovič-Иалоговиč D.* Trimercurated acetic acid. The crystal structures of  $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{OHg})(\text{NO}_3\text{Hg})\text{CCOO}]\text{NO}_3$  and  $2(\text{NO}_3\text{Hg})_3\text{CCOOH} \cdot \text{HNO}_3$  // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1986. – Vol.306. – P.1-7.

3. *Kamenar B., Penavič M., Hergold-Brundič A.* The Crystal Structure of Phenylmercury (II) Trifluoroacetate and the Refinement of the Crystal Structure of Phenylmercury (II) Acetate // *Croatia Chemica Acta.* – 1984. – Vol.57. – P.145-152.

4. *Grdeniž D., Sikirica M., Nagl A.* Trimercurated acetaldehyde. The crystal structure of  $[\text{OHg}_3\text{CCHO}]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1983. – Vol.253. – P.283-289.

5. *Morsali A., Masoom M.Y.* Structures and properties of mercury (II) coordination polymers // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2009. – Vol.253. – P.1882-1905.

6. *Milič D., Soldin Z., Giester G.* Crystal Structure of the First Polymeric Tetramercurated Methane Derivative of Hofmann's Base // *Croatia Chemica Acta.* – 2009. – Vol.82. – P.337-344.

7. *Капустина Е.В., Капустин А.Е.* Два типа основных центров в меркарбиде // *Металлоорганическая химия.* – 1989. – Т.2. – С.1272-1273.

8. *Kapustin A.E., Shvets V.F., Makarov M.G.* Application of inorganic anionites as catalysts for oxyethylation of alcohols // *Reaction Kinetic Catalysis Letters.* – 1991. – Vol.43. – P.115-116.

9. *Капустин А.Е.* Неорганические аниониты // *Успехи химии.* – 1991. – Т.60. – С.2685-2717.

10. *Грекова Н.Н., Лебедева О.В., Капустин А.Е.* Проблемы индикаторного титрования основных гетерогенных катализаторов // *Укр. хим. журн.* – 1997. – Т.63. – С.25-27.

11. *Kapustin A.E., Shvets V.F., Zvereva M.V.* Reaction of alcohols with a-oxides in the presence of layered double hydroxides // *Reaction Kinetic Catalysis Letters.* – 1998. – Vol.65. – P.349-354.

12. *Weiss A., Weiss A.* Das Mercarbide als Anionenstauscher // *Z. anorg. Chem.* – 1955. – B.282. – S.324-329.

13. *Grdeniž D., Korpar-Иолig B., Matkovič-Иалоговиč.* Synthesis and crystal structures of tetrakis(nitratomercurio)methane monohydrate and bis(sulphatomercurio)bis(aquamercurio)methane // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1996. – Vol.522. – P.297-302.

14. *Капустин А.Е.* Исследование продуктов реакции меркарбида с гидразином // *Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология.* – 2011. – Т.54. – С.111-112.

15. *Усубакунов М.У., Блещинский С.В.* О меркарбиде метана. – Бишкек: Илим, 1991. – 56 с.

Поступила в редакцию 5.03.2013