

2. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н. и др. // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 171–176.
3. Соловцова О.В. Влияние структуры полимеров на основе хитозана и целлюлозы на их адсорбционные свойства. Диссертация канд. хим. наук, Москва, 2009.
4. Браварова О.В. Получение и исследование свойств сорбционных материалов на основе растительных биополимеров. Диссертация канд. хим. наук, Архангельск, 2006.
5. Патент РФ № 2374263. Способ получения сложного эфира целлюлозы / Князева Н.В., Коньшин В.В., Попова А.Б., Беушев А.А., Чемерис М.М., Чемерис Н.А.
6. Князева Н.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М., Чемерис Н.А. // Журнал прикладной химии. - 2008. - Т. 81, вып. 6. - С. 1047-1049.
7. ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
8. ГОСТ 4388-72 Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди.
9. ГОСТ 18293-72 Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ С ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОМ(III) КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

На основе концепции жестко мягких кислот и оснований рассмотрены возможности взаимодействия солей металлов с гекса(изотиоцианато)хроматом(III) калия в водных растворах.

Ключевые слова: комплексные соединения, тиоцианаты, металлы, жестко- мягкие кислоты и основания.

ВВЕДЕНИЕ

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$ (**1**) применяется для прямого синтеза двойных комплексных соединений (ДКС) [1– 6], являющихся, в свою очередь, прекурсорами для получения функциональных материалов. Для разработки условий синтезов ДКС представляет интерес изучение взаимодействия различных металлов с комплексной солью **1** и рассмотрение полученных экспериментальных результатов с позиций концепции жестко- мягких кислот и оснований (ЖМКО) [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения взаимодействия соединения **1** с солями тяжелых металлов в качестве исходных препаратов использованы нитраты серебра (I), таллия (I), меди (II), кадмия (II), ртути (II), свинца (II), висмута (III). При сливании водных растворов исходных веществ и высушивании сразу же выпавших осадков получены ярко окрашенные мелкодисперсные порошки.

Составы соединений установлены методами химического анализа на компоненты по

разработанным для каждой группы комплексов методикам в соответствии с [8].

Строение веществ установлено ИК - спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов (инфракрасный Фурье-спектрометр System-2000, таблетки в матрице KBr).

Смешивание сильно концентрированных растворов нитрата лантана(III) с комплексом **1** (мольное отношение компонентов 1:1) привело к образованию осадка, в то время как из более разбавленных растворов твердая фаза не получена.

Взаимодействие вещества **1** с нитратом лантана (III) изучено методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов [9]. Рентгеноструктурный анализ соединений выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мелкокристаллические порошки комплексов серебра (I), таллия (I), кадмия (II) имеют сиреневую окраску, меди (II) – темно – желтую, ртути (II) – темно – розовую, свинца (II) – ярко –желтую, висмута (III) – оранжевую.

Соединения имеют состав $M^I_3[Cr(NCS)_6]$ ($M^I = Ag, Tl$), $M^{II}[Cr(NCS)_6]_2$ ($M^{II} = Cu, Hg, Pb$),

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ С ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОМ(III) КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

$\text{Cd}_3 [\text{Cr}(\text{NCS})_6]_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

Анализ ИК – спектров показал, что все комплексы тяжелых металлов относятся к смешанным мостиковым соединениям типа $\text{M} - \text{SCN} - \text{Cr}$. В оценке мостикообразования главным критерием является значение частоты валентных колебаний $\text{CN} -$ группы [10]. Положения полос $2140 - 2150 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии мостиковых тиоцианатных групп, то – есть полученные кристаллические вещества имеют полимерное строение.

Установлено, что кристаллические продукты взаимодействия нитрата лантана и гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия в водной среде в сильно концентрированных растворах представляют собой смесь, по крайней мере, трех соединений. Обнаружены бесцветные кристаллы хорошего качества, имеющие состав $2\text{KNO}_3 \cdot \text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мелкие сильно срастающиеся бледно-сиреневые кристаллы гексагональной сингонии и бледно-сиреневые кристаллы моноклинной сингонии. Соединение, кристаллизующееся в гексагональной ячейке, имеет состав $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \times 4\text{H}_2\text{O}$, то есть вещество является не вступившим в реакцию гекса(изотиоцианато)хроматом(III) калия. Рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллы моноклинной сингонии имеют состав $\text{K}[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)] [\text{Cr}(\text{NCS})_6] \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что продукты взаимодействия комплекса **1** с нитратом лантана (III) хорошо растворимы, поэтому осадок образуется только в очень концентрированных растворах. Растворимость продуктов взаимодействия соединения **1** с нитратами серебра (I), таллия (I), меди (II), кадмия (II), ртути (II), свинца (II), висмута (III) составляет от $1,3 \times 10^{-4}$ до $8,8 \times 10^{-5}$ моль/дм³, то – есть по растворимости все эти комплексы относятся к малорастворимым веществам, образующим 0,1-0,001 М насыщенные растворы [11].

Синтезы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов тяжелых металлов условно можно отнести к «генеалогическим». В таких синтезах получают продукты, строение и состав которых связаны со строением и составом исходных веществ [11, 12]. Это, прежде всего, обусловлено использованием в синтезах инертного комплексного иона $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, благодаря которому можно проследить генеалогические связи между продуктами реакции и исходными веществами. Вместе с тем, это и «равновесный» вариант синтеза с использованием крупного аниона – осадителя.

Различия в протеканиях реакций могут быть объяснены с позиций концепции ЖМКО,

согласно которой ионы серебра (I), таллия (I), меди (II), кадмия (II), ртути (II), свинца (II), висмута (III) относятся к «мягким» или занимающим промежуточное положение кислотам – акцепторам электронных пар. Это ионы с низким положительным зарядом, большим размером, высокой поляризуемостью [13]. «Мягкие» кислоты предпочитают связываться с «мягкими» основаниями.

Ион лантана(III) относится к «жестким» акцепторам электронных пар и предпочитает связываться с «жесткими» основаниями. «Жесткие» кислоты характеризуются высоким положительным зарядом, малым размером, малой поляризуемостью и не имеют легко возбуждаемых внешних электронов.

Роданид – анион является амбидентатным, электронная плотность на атоме серы значительно меньше, чем на атоме азота. SCN -группа, координируемая посредством атома азота, является «жестким» основанием, а присоединяемая через атом серы – «мягким». Поэтому SCN -лиганд должен легче координироваться через азот с ионами – жесткими кислотами, а через серу – с ионами – мягкими кислотами.

Так как ион хрома(III) является «жесткой» кислотой Льюиса, то анион $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ является изотиоцианатным, то – есть ион хрома(III) связан с роданидной группой через атом азота. «Мягкие» кислоты связываются с «мягкими» атомами серы $\text{SCN} -$ группы, в результате чего образуются соединения с тиоцианатными мостиками. Образование подобных соединений невозможно для «жесткого» иона лантана(III).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, концепция ЖМКО позволяет достаточно убедительно объяснить наблюдаемые различия в протекании реакций комплексообразования с использованием в синтезах инертного комплексного иона $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, что позволяет планировать и осуществлять целенаправленные синтезы ДКС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Podberezhskaya N.V., Cherkasova T.G. // Inorganic Chemistry Communications, 2006. – V. – №1. – P. 4-6.
2. Cherkasova E.V., Peresyphkina E.V., Virovets A.V., Podberezhskaya N.V., Cherkasova T.G. // Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Comm., 2007. – V. 63. – P. 195-198.

3. Черкасова Т.Г., Татарнинова Э.С., Трясунов Б.Г. // Журн. неорг. химии, 1988. Т. 33. - № 11. - С. 2772-2774.
4. Черкасова, Т.Г. // Журн. неорг. химии.- 1994. Т. 39, №8.- С. 1316-1319.
5. Вировец А.В. [и др.]. // Журн. неорг. химии.- 2009. Т. 50, №1.- С. 144-155.
6. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татарнинова Э.С. // Тез. докл. XXV Междунар. Чугаевской конф. по коорд. химии.- 2011.- С. 537
7. Гарновский А. Д. [и др.] Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии / – Ростов Н/Д: Изд. Ростовск. ун-та, 1986. – 272 с.
8. Черкасова Т.Г. // Журн. неорг. химии. - 1992. Т. 37, №1.- С. 132-136.
9. Черкасова Е.В. [и др.] // Журн. неорг. химии. - 2008. Т. 53, №7.- С. 1199-1204.
10. Химия псевдогалогенидов / Под ред. Ф.М. Голуба, Х. Келера, В. Скопенко. -Киев: Вища шк., 1981., 360 с.
11. Черкасова Т.Г., Татарнинова Э.С. // Журн. неорг. химии. - 1993. Т. 38, №2.- С. 310-311.
12. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений - Л.: Наука, 1990., 264 с.
13. Костромина Н.А. Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. - М.: Высш.шк., 1990., 432с.
14. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.:Высш. шк.,1985., 455 с.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ С ТИОЦИАНАТ- АНИОНАМИ ХРОМА (III)

Е.В. Черкасова, И.В. Исакова, Т.Г. Черкасова

Рассмотрены сравнительные термические свойства двойных комплексных солей с анионами $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ и $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$.

Ключевые слова: двойная комплексная соль, изотиоцианатохромат, изотиоцианатодиаминокромат, ε-капролактамы, термолиз.

ВВЕДЕНИЕ

Двойные комплексные соли (ДКС) с тиоцианатными анионами хрома(III) являются перспективными прекурсорами разнообразных функциональных материалов и наноконструкций. Такие соединения могут быть получены прямым синтезом с применением инертных анионных комплексов $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ и $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ [1-6]. Целью работы являлось получение и термическое исследование ДКС с этими анионами и катионами ε-капролактама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения получены по следующим методикам из водных растворов.

В 50 см³ воды растворяли 5,89 г (0,01 моль) комплексной соли $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ и добавляли предварительно подкисленный до pH 3 водный раствор, содержащий 6,79 г (0,06 моль) ε-капролактама (ε- $C_6H_{11}NO$, ε-Cpl). Выпавший осадок состава $(HCpl)_2[Cr((NCS)_6)]$ (1) отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Выход составил 76%.

Тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III) ε-капролактама $(HCpl)_2[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ (2)

получен из смеси водных растворов 3,1 г (0,01 моль) соли Рейнеке. $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 0,5H_2O$ и 2,26 г (0,02 моль) ε-капролактама при pH 2 в виде осадка и высушен на воздухе.

Элементный анализ проводили на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM 6490 LA фирмы JEOL оснащенном EDS-спектрометром JED 2300; на углерод и водород (III) – по стандартной методике сжиганием навески в токе кислорода [7].

Термолиз комплексов на воздухе изучен на дериватографе Q-1500Д в условиях неизо-термического нагрева с эталоном α- Al_2O_3 при скорости нагрева 5 град/мин в интервале температур 20-1000°C. Термическое исследование соединений в инертной атмосфере гелия при нагревании со скоростью 5 град/мин проведен на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 409 PG/PC LUXXR.

ИК-спектры продуктов термолиза сняты на инфракрасных Фурье-спектрометрах System 2000 фирмы Perkin-Elmer и FTIR "Tensor27" фирмы Bruker в матрицах KBr в интервале частот 4000-400 см⁻¹. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3М на $CuK\alpha$ -излучении.