

УДК 547(045)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЙОДОМЕРКУРАТОВ(II) ОКТА(ε-КАПРОЛАКТАМ)ЛАНТАНОИДОВ(III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

А.В. Тихомирова

Получены комплексы $[Ln(C_6H_{11}NO)_8]_2[Hg_2I_6]_3$ ($Ln = La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}$). Состав установлен посредством анализа на компоненты. Координационные соединения исследованы с помощью ИК-спектроскопического, рентгенофазового и термического анализов.

Ключевые слова: ε-капролактam, йодомеркурат, лантаноиды, ИК-спектр, рентгенограмма, термолиз.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что ртуть образует ряд соединений, находящихся свое применение в качестве материалов для электроники и лазерной техники. Так, например, теллурид ртути используется как материал для ИК-датчиков, диодид ртути чувствителен к рентгеновскому и гамма-излучению, оксид ртути проявляет высокотемпературную сверхпроводимость. Некоторые комплексы ртути, например, йодомеркураты(II), проявляют термохромные свойства. [1, 2].

Решение проблемы создания функциональных материалов с заданными свойствами зависит от возможности точного и эффективного контроля их стехиометрии с учетом специфики химии ртути.

В Кембриджском банке структурных данных (КБСД) наиболее часто упоминаются соединения, содержащие анионы $[HgI_4]^{2-}$, $[Hg_2I_6]^{2-}$ и $[HgI_3]^-$ [3], однако есть данные и о других йодомеркуратах полимерного строения [4–6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Координационные соединения выделены в виде бледно-жёлтых мелкокристаллических порошков при смешении 1,25 М водных растворов тетрайоодомеркурата(II) калия и ε-капролактама в интервале рН 5-7 с последующим добавлением растворов соответствующих солей лантаноидов(III) (мольное соотношение компонентов $Ln^{3+}:[HgI_4]^{2-}:C_6H_{11}NO=1:3:8$).

Состав комплексов установлен химическим анализом на компоненты. Содержание лантаноидов определено осаждением в виде оксалатов с последующим прокаливанием, углерода и водорода по методу Либиха, сжиганием навески в токе кислорода. Содержа-

ние ртути определено методом рентгеновской флуоресценции.

ИК-спектры сняты на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 2000 для образцов в виде таблеток с матрицей KBr, в области частот 400–4000 cm^{-1} . Рентгенофазовый анализ проведён на дифрактометре ДРОН-УМ1 на $CuK\alpha$ -излучении. Дифрактограммы полученных соединений сняты на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter в интервале температур 25 – 1000°C в смеси с оксидом алюминия 1:1. Скорость нагревания 10°C/мин.

Плотность определена пикнометрическим методом в толуоле [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав комплексов установлен анализом на компоненты. Результаты представлены в табл. 1.

В ИК-спектрах комплексов наблюдается смещение частоты валентных колебаний карбонильной группы (C=O) ε-капролактама в низкочастотную область порядка 40 cm^{-1} , что свидетельствует о координации органического лиганда с комплексообразователями через атом кислорода [8].

Анализ дифрактометрических данных координационных соединений не выявил наличия примесей исходных компонентов и показал, что все полученные комплексные соли являются изоструктурными (рисунок 1).

Термическое разложение соединений протекает ступенчато в интервале температур 250 – 1000°C в атмосфере воздуха [9]. Картина разложения соединений идентична (рисунок 2.).

Таблица 1 - Результаты химического анализа и плотности $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]_3$

| Соединение Ln | | La | Ce | Pr | Nd | Sm |
|----------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ln, % | найдено | 4,93 | 4,96 | 4,83 | 5,08 | 5,25 |
| | вычислено | 4,98 | 5,02 | 5,05 | 5,16 | 5,36 |
| C, % | найдено | 21,63 | 20,28 | 20,32 | 20,24 | 20,37 |
| | вычислено | 20,65 | 20,65 | 20,64 | 20,64 | 20,58 |
| H, % | найдено | 3,12 | 3,1 | 3,03 | 3,07 | 3,05 |
| | вычислено | 3,16 | 3,16 | 3,15 | 3,15 | 3,14 |
| Hg, % | найдено | 21,35 | 21,29 | 21,14 | 21,23 | 21,07 |
| | вычислено | 21,58 | 21,57 | 21,56 | 21,54 | 21,5 |
| ρ , г/см ³ | | 2,43 | 2,43 | 2,45 | 2,46 | 2,48 |

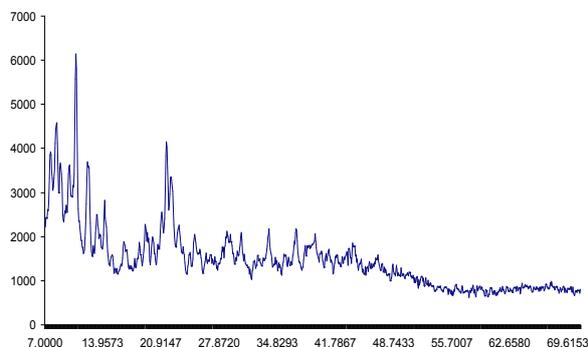


Рисунок 1 - Рентгенограмма комплекса $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]_3$

Эндоэффекты до начала потери массы связаны с плавлением образцов.

При достижении 250°C цвет соединений меняется с жёлтого на чёрный. После этого начинается существенная потеря массы, на что указывают экзоэффекты 300 – 375°C и 400 – 530°C. По достижении 550°C происходит практически полное разложение координационных соединений, ртутный анион разлагается вместе с органической составляющей. Далее происходит небольшое увеличение массы, характеризующееся двумя экзоэффектами в районе 675 – 910°C, и соответствующее образованию светло-жёлтых оксидов

лантаноидов(III), о чём свидетельствует остаточная масса образцов, а также рентгенофазовый анализ прокалённых остатков [10].

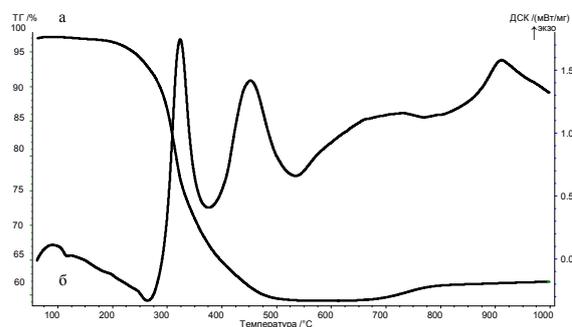


Рисунок 2 - Кривые ТГ (а) и ДСК (б) для $[\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]_3$

Для выявления процессов, происходящих во время термического разложения, были сняты ИК-спектры координационных соединений, нагретых в интервале температур каждого эндо- и экзоэффекта.

Координационные соединения растворимы в ацетоне, ацетонитриле, этиловом спирте, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, нерастворимы в толуоле, разлагаются в минеральных кислотах, в разбавленных водных растворах подвергается гидролизу с выделением осадка HgI_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые соединения составов $[\text{Me}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]_3$, где $\text{Me}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$. Координация органических лигандов с комплексообразователями происходит через атом кислорода. По данным рентгенофазового анализа примесей исходных веществ не обнаружено, координационные соединения изоструктурные. Термическое разложение протекает ступенчато в интервале температур 250 – 1000°C. Вначале происходит отщепление молекул ϵ -капролактама и $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ (приблизительно до 550°C), потом образование оксидов соответствующих лантаноидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ketelar J.A.A. // J. Phys. Chem. 1964. V.68. №2. P. 327.
2. Kettelar J.A.A. // Faraday Trans. 1978. V. 7. № 5. P. 874.
3. Cambridge Structural Database System. – 2012. – Version 5.33.
4. Geselle M., Paulus H., Pabst I. // Z. Kristallogr. 1993. V. 208. P. 305.

5. Svensson P.H., Kloo L. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 3390.
6. Черкасова Т.Г., Аносова Ю.В., Шевченко Т.М. // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. № 1. С. 22.
7. Кляхин В.А. Об определении плотности тяжелых минералов пикнометрическим методом / Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. – Новосибирск: Наука, 1965., с. 303.
8. Winkler F. K. // Acta Cris. 1975. V.31. № 1. P. 268.
9. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеев. – М.: Высш.шк., 2000., с. 494.
10. Пакет прикладных программ для РФА. Версия JCPDS (International Centre for Diffraction Data). Программа Ident. -1997. - V.1.30.

УДК 547(045)

ИК – СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИОКСАЛАТОХРОМАТА(III) АММОНИЯ С АММИКАТАМИ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

А.Л. Ворнаков

Исследованы ИК – спектроскопическим методом твердые продукты осаждения аммиакатов цинка, кадмия и ртути триоксаладохроматом(III) аммония, полученные в открытой и в замкнутой системах. Разработана методика получения чистых кристаллических твердых продуктов.

Ключевые слова: ИК – спектроскопический метод исследования, открытая система, замкнутая система, чистый продукт.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез двойных координационных соединений (ДКС) требует строгого соблюдения условий получения этих соединений, а именно: концентрацию, чистоту, стехиометрическое соотношение исходных соединений, температуру проведения синтеза, отсутствия посторонних ионов, которые могут участвовать в синтезе и др. От качества проведенного синтеза зависит состав полученных соединений, и продукт может не подлежать дальнейшему исследованию, и также вообще не получиться. В данной работе будет рассмотрено влияние системы в процессе синтеза ДКС, и анализирование твердых продуктов, полученных в ходе синтеза в открытой и закрытой системах, при помощи ИК – спектроскопического метода анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим синтез в открытой системе. В качестве исходных соединений (прекурсоров) использовались: тригидратотриоксаладохромат(III) аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полученный путем смешивания оксалата аммония, щавелевой кислоты и дихромата аммония, с дальнейшим выпариванием раствора и кристаллизацией продукта; гидроксид

тетраамминцинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, полученный путем синтеза осадка гидроксида цинка, промытого водой, и добавления избытка гидроксида аммония; гидроксид тетраамминкадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ полученный аналогичным методом; нитрат диаминртути $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ полученный путем растворения нитрата ртути в слабом растворе нитрата аммония, и добавления гидроксида аммония.[1]

К раствору аммиакатов в стехиометрических количествах приливался аммиачный раствор триоксаладохромата(III) аммония, и раствор оставался в открытой фарфоровой чашке. По истечении некоторого времени во всех трех образцах выпадал осадок, который отфильтровали и высушили на воздухе. Во всех трех образцах осадок был бледно – зеленого цвета, иногда слабо – фиолетового, с видимой неоднородностью состава твердого продукта. ИК – спектры прекурсоров и полученных осадков показаны на рисунках 1, 2 и 3.

Рассмотрим синтез в замкнутой системе. Прекурсоры и методика синтеза аналогичны методике синтеза в открытой системе. Но, после смешения стехиометрического количества исходных соединений, раствор хранился в закрытых пробкой колбах.