

6. Эмануэль Н.М. Общая закономерность изменения содержания свободных радикалов при злокачественном росте // ДАН СССР. - 1974. - Т. 217. - № 1. - С. 245 - 248.
7. Биоантиоксиданты в лучевом поражении и злокачественном росте / Е.Б. Бурлакова, А.В. Алесенко, Е.М. Молочкина и др. - М. : Наука, 1975. - 214 с.
8. Химия и переработка угля / В.Г. Липович, Г.А. Калабин, И.В. Калечиц и др. - М.: Химия, 1988. - 336 с.

□ Автор статьи:

Прилепская
Людмила Львовна
канд. техн. наук, доц. каф. химии и
технологии неорганических веществ

УДК 541.49:546.48.56+547.544.2.298.1

Е.А. Герасимова, Т.Г. Черкасова, Б.Г. Трясунов

КОМПЛЕКСЫ РЕЙНЕКАТОВ МЕДИ (II), КАДМИЯ (II) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

Координационная и аналитическая химия в течение десятилетий взаимно обогащают друг друга. Оптимизация методов разделения металлов, основанных на реакциях комплексообразования, предполагает понимание закономерностей образования, состава, устойчивости координационных соединений. Одним из наиболее универсальных реагентов является тетраизотиоцианатодиамминхромат (III) аммония (соль Рейнеке). Это соединение служит для выделения аминов, аминокислот, комплексных катионов металлогорганических оснований, давая с ними труднорастворимые, большей частью, хорошо кристаллизующиеся соли. Исполь-

зуется также в количественном анализе как реагент при определении различных катионов металлов.

В литературе описаны методики гравиметрического определения: кадмия с помощью соли Рейнеке и тиомочевины состава $[Cd(SCN_2H_4)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$; меди (I) и меди (II) в виде соединений состава $Cu[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$, $[Cu(NH_3)_4][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$, ртути (II) – $Hg[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$. Цинк определяют объемно-йодометрическим методом в виде $[Zn(NH_3)_4][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$. Также тетраизотиоцианатодиамминхромат (III) аммония широко используется в фотоколориметрическом анализе для оп-

ределения органических оснований [1-3].

Авторами [4] описаны методики синтеза и характеристика комплексов одновалентных меди, серебра состава $[M(AM)_2][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$, где $M=Ag^+$, Cu^+ ; $AM=Py$, H_2NCONH_2 , Thio, En.

В данной работе приведены методики синтеза четырех соединений состава $M[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2 \cdot 6L$, где $M=Cd^{2+}$, Cu^{2+} ; $L=DMSO$, $DMPA$, а также данные физико-химического анализа.

Синтез проводили в две ступени: 1) получение трудно-растворимых в воде reignekatov металлов состава $M[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$; 2) растворение соот-

Таблица 1
Результаты химического анализа

Соединения	Вычислено, %				Найдено, %			
	Cr	SCN	Me	DMSO	Cr	SCN	Me	DMSO
$Cu[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMSO$	8,90	39,73	5,48	40,07	8,75	39,69	5,40	39,98
$Cd[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMSO$	8,55	38,16	9,21	38,49	8,40	38,10	9,12	38,45
$Cu[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMFA$	9,14	40,77	5,62	-	9,00	40,70	5,58	-
$Cd[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMFA$	8,77	39,12	9,44	-	8,68	38,05	9,41	-

Таблица 2

Характеристические полосы ИК спектра

Соединения	Частоты полос поглощения, см^{-1}				
	$v(CN)$	$v(CS)$	$\delta(NCS)$	$v(NH_3)$	$v(CO)$
$Cu[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMSO$	2065	735	505	3295	1640
$Cd[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMSO$	2055	760	495	3270	1645
$Cu[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMFA$	2065	735	530	3265	1655
$Cd[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot 6DMFA$	2080	800	530	3255	1640

Таблица 3
Значения плотностей и магнитных моментов комплексов

Соединения	Магнитный момент, μ_B	Плотность, г/см ³	Окраска
Cu[Cr(NH ₃) ₂ (SCN) ₄]·6ДМСО	4,52	5,0	коричневый
Cd[Cr(NH ₃) ₂ (SCN) ₄]·6ДМСО	3,25	3,6	розовый
Cu[Cr(NH ₃) ₂ (SCN) ₄]·6ДМФА	4,71	6,2	коричневый
Cd[Cr(NH ₃) ₂ (SCN) ₄]·6ДМФА	3,68	3,3	розовый

вественно в диметилформамиде (ДМФА) или в диметилсульфоксида (ДМСО) и кристаллизация комплекса.

Полученные комплексы проанализированы на содержание хрома, роданид-иона, металла. Хром определяли йодометрическим титрованием, предварительно окисляя хром (III) до хрома (VI). Роданид-ион - гравиметрически в виде роданида серебра (AgSCN). Металлы определены также гравиметрическими методами: кадмий в виде CdS, медь осадили 8 – оксихинолином в виде (Cu[C₉H₇ON]₂). Содержание диметилсульфоксида (ДМСО) установлено перманганатометрическим титрованием [5]. Результаты химического анализа представлены в табл. 1.

В ИК спектрах исследуемых комплексов отмечены характеристические полосы роданидной группы и О-координированных лигандов.

Основные полосы приведены в табл. 2.

В ИК-спектрах всех соединений наблюдается смещение полос характеристических колебаний. Так, в соответствии с табл. 2, можно утверждать о связи органического лиганда с металлом через кислород, это подтверждается смещением полос валентных колебаний группы CO. Роданид – ион связан с ионом комплексообразователя через азот, что соответствует валентным колебаниям v(CN). Кроме того, в спектре присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям амиака. Все данные ИК спектроскопического анализа полученных комплексов хорошо согласуется с литературными данными.

Для синтезированных координационных соединений определены некоторые физико-химические характеристики: магнитный момент, плотность,

растворимость в различных растворителях. Полученные соединения хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетоне, ацетонитриле, эфире. Магнитную восприимчивость определяли методом Фарадея [6]. Плотность веществ определена пикнометрическим методом. Значения плотностей и магнитных моментов приведены в табл. 3.

Синтезированные комплексные соединения представляют собой плохо растворимые мелкокристаллические окрашенные порошки. Методом рентгенофазового анализа доказано, что все соединения являются рентгеноаморфными, а это в свою очередь затрудняет дальнейшее исследование их кристаллической структуры. Полученные соединения при длительном стоянии на воздухе расплывались, превращаясь в аморфную массу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербов Д.Л. Аналитическая химия элементов. Кадмий. –М.: Наука, 1973.
2. Подчайнова В.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. –М.: Наука, 1990. 279с.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966. 412с.
4. Shukla P.R. Characterization of some copper(I) and silver(I) complexes containing tetraisothiocyanato-N-diaminechromate (III) // J. Indian. Chem. Soc. 1984, 61, №10, с. 898-899.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. -М.: Химия, 1965. 976с.
6. Н.А. Костромина, В.Н. Кумок, Н.А. Скорик. Химия координационных соединений. – М.: Высш. шк., 1990. 432с.

□ Авторы статьи:

Герасимова

Елена Александровна
– аспирант каф. химии и технологии
неорганических веществ

Черкасова

Татьяна Григорьевна
– докт. хим. наук, проф., зав. каф.
химии и технологии неорганических
веществ

Трясунов

Борис Григорьевич
– докт. хим. наук, проф. каф. химической
технологии твердого топлива
и экологии