

УДК 54 – 386: 546.654 + 547.398.1

А.А. Бобровникова, Т.Г. Черкасова Э.С. Татарина

### ТВЕРДЫЕ ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРАТА ЛАНТАНА(III) С ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ И ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМ(II) КАЛИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

Интерес к производным гексацианоферрата (II) водорода, отличающимся, как правило, большой сложностью, обусловленной высоким зарядом и устойчивостью в водных растворах гексацианоферрат(II)-иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , связан с практическим значением. Малая растворимость смешанных ферроцианидов служит одним из оснований их практического использования в аналитической химии.

Помимо использования гексацианоферратов

(II) металлов в аналитической химии, выявилась технологическая значимость многих из них. В частности, они применяются для разделения малых количеств рубидия и цезия из природных солей и радиоактивных растворов, получающихся в атомной промышленности; при разделении близких по свойствам металлов (циркония и гафния); в качестве эффективных неорганических ионитов, красителей и сорбентов [1].

Для решения этих же задач представляют

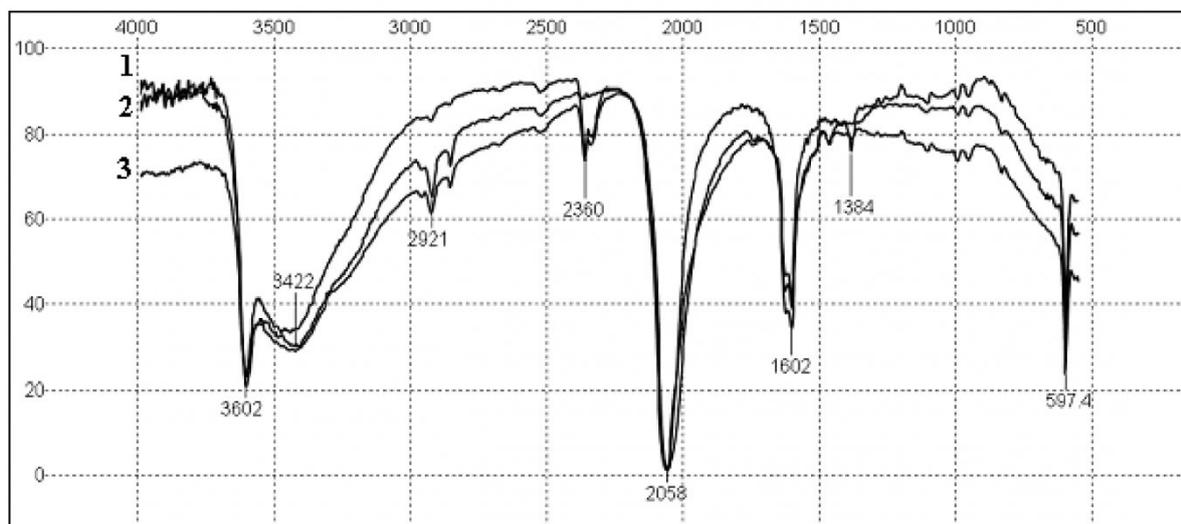


Рис.1. ИК-спектры твердых продуктов взаимодействия водных растворов нитрата лантана(III) с гексацианоферратом(II) калия и ДМФА: 1 – в мольном соотношении компонентов 1:1; 2 – в мольном соотношении компонентов 2:1; 3 – в мольном соотношении компонентов 4:3.

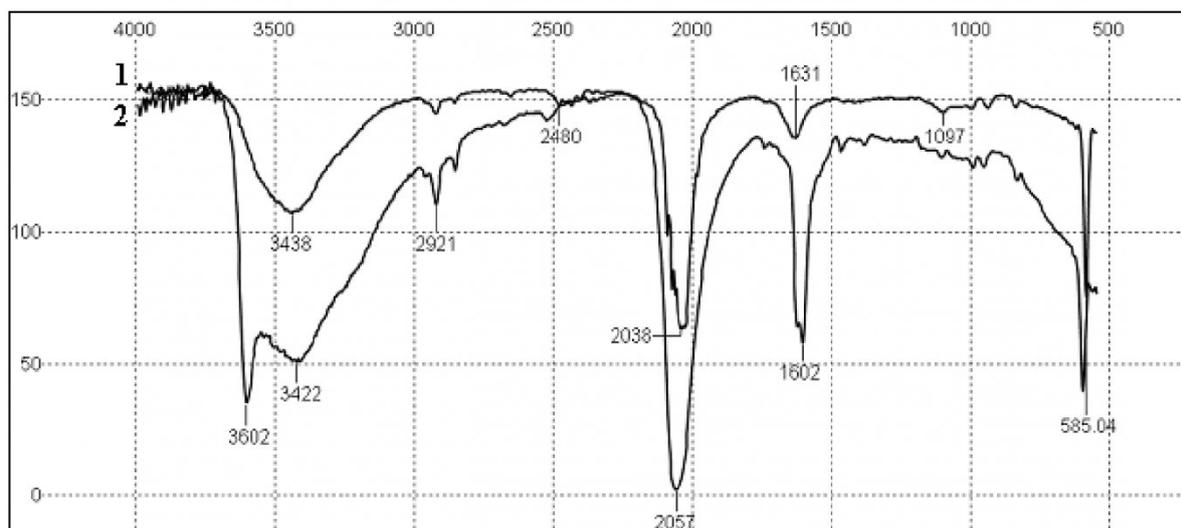


Рис.2. ИК-спектры: 1 –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 2 – твердого продукта взаимодействия водных растворов нитрата лантана(III) с гексацианоферратом(II) калия в мольном соотношении компонентов 1:1 и ДМФА.

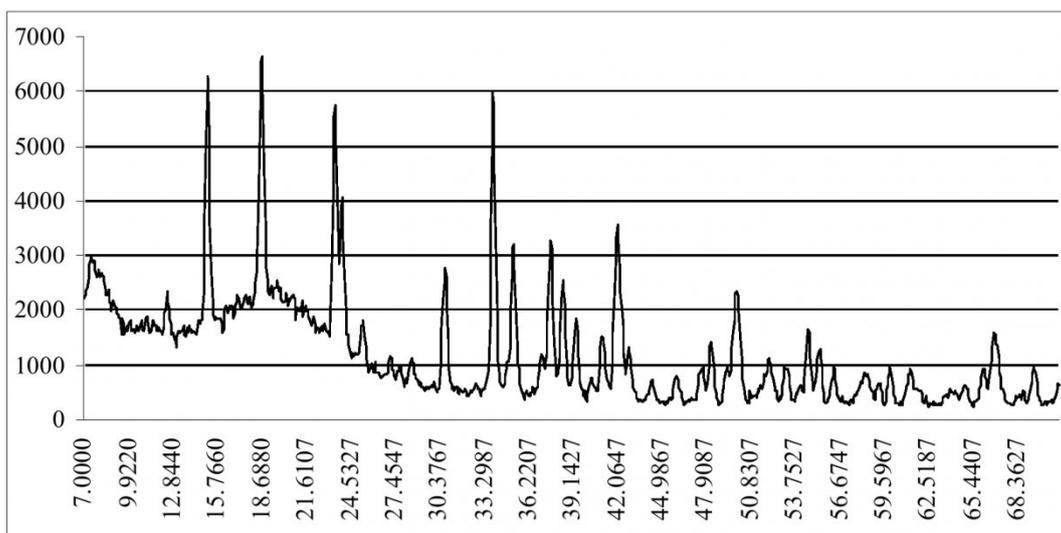


Рис. 3. Дифрактограмма твердого продукта взаимодействия водных растворов нитрата лантана(III) с гексацианоферратом(II) калия в мольном отношении компонентов 1:1.

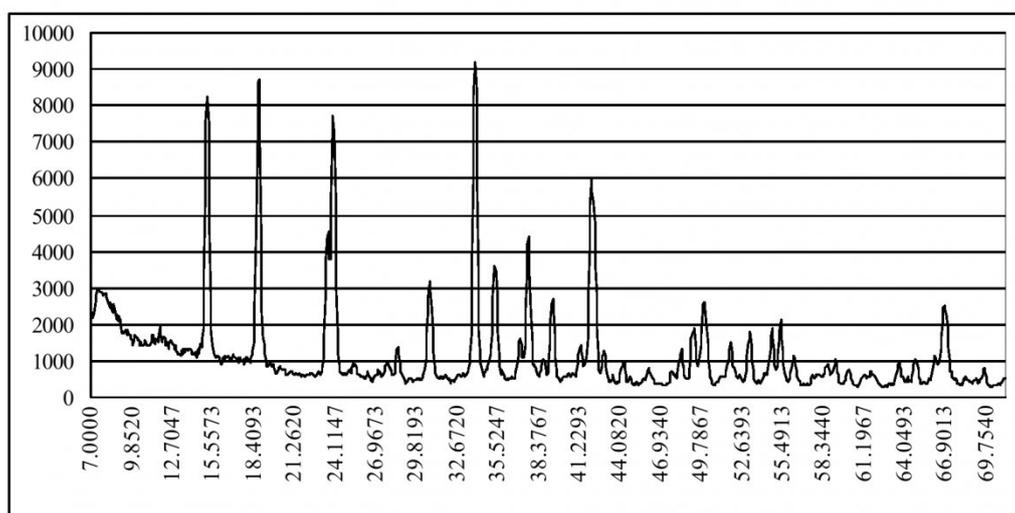


Рис. 4. Дифрактограмма твердого продукта взаимодействия водных растворов нитрата лантана(III) с гексацианоферратом(II) калия в мольном отношении компонентов 1:1 и ДМФА.

интерес реакции комплексообразования металлов с органическими амидами.

Сведения о гексацианоферратах (II) лантана (III) с диметилформамидом (ДМФА) в литературе ограничены. Кембриджский банк структурных данных содержит сведения только о трех структурах диметилформамидных комплексах лантана (III) с гексацианоферратом (III)-ионом [2 – 4].

Нами предпринята попытка изучения возможности образования гексацианоферратов(II) лантана(III) с ДМФА.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  марок «х.ч.», ДМФА марки «ч.».

При сливании разбавленных водных растворов (0,0016 М) нитрата лантана(III) и гексацианоферрата(II) калия (0,0016 М) в мольном соотношении компонентов 1:1; 2:1; 4:3 с последующим добавлением ДМФА выпал желто–

белый осадок (1, 2, 3). При синтезе необходимо соблюдать концентрацию исходных растворов ( $C \leq 0,0016\text{M}$ ) во избежание образования комплексов гексацианоферратов(II) лантана(III) (4) [4] при концентрации более 0,0016М. При концентрациях 0,0016М осадок не выпадает в течение 30 мин., далее наблюдения не велись. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Рентгенофазовый анализ комплексов проведен на дифрактометре ДРОН-3М на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. ИК-спектры образцов сняты на Фурье-спектрометре Инфралюм – ФТ 801 в области частот 4000–550  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы запрессовывали в таблетки с KBr.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение ИК-спектров твердых продуктов 1, 2, 3 показало их идентичность (рис.1.)

При сравнении этих ИК-спектров с ИК-спектром  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . (рис.2.) наблюдаются незначительные изменения в области частот 3600

Дифрактометрические характеристики твердых продуктов взаимодействия водных растворов нитрата лантана(III) с гексацианоферратом(II) калия (4) и нитрата лантана(III) с гексацианоферратом(II) калия и ДМФА(1)

Твердый продукт 4				Твердый продукт 1			
d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>	d/n	I/I <sub>0</sub>
7,3448	33,45	2,2149	52,49	6,3076	24,89	1,8969	78,10
3,4740	50,94	2,2088	58,28	2,9835	37,19	1,8917	84,05
3,4583	76,00	2,2028	60,94	2,9699	62,23	1,8866	78,99
3,4426	90,98	2,1968	50,17	2,9565	82,25	1,8815	58,24
3,4272	94,18	1,6126	49,41	2,9432	89,41	1,8764	33,54
3,4118	76,51	1,6097	72,85	2,9301	82,03	1,5046	34,41
3,3967	54,13	1,6067	90,24	2,9171	53,74	1,3849	37,14
2,8240	61,33	1,6038	85,64	2,4164	48,06	1,3823	65,12
2,8137	88,00	1,6010	67,88	2,4078	77,58	1,3798	89,73
2,8036	98,14	1,5981	48,11	2,3991	93,96	1,3774	100,00
2,7936	100,00	1,5537	47,14	2,3905	94,66	1,3749	91,42
2,7835	89,85	1,5510	47,98	2,3820	82,14	1,3724	65,43
2,7737	68,06	1,4666	46,47	2,3735	50,62	1,3700	37,71
2,7638	50,61	1,4643	49,08	1,9286	40,42	1,3320	39,05
2,2585	63,46	1,4620	46,91	1,9233	47,70	1,3297	39,40
2,2521	82,86	1,3397	45,24	1,9180	49,57	1,3275	37,76
2,2458	86,36	1,3378	50,16	1,9126	41,07	1,2615	37,46
2,2395	78,66	1,3360	53,62	1,9074	41,30	1,2595	45,66
2,2333	63,07	1,3343	49,78	1,9022	58,36	1,2575	47,90

– 3000 см<sup>-1</sup> (ν (CH)) и 2100 - 1500 см<sup>-1</sup> (ν (CN), ν (CO), δ(OH)), что свидетельствует о взаимодействии водных растворов нитрата лантана(III) с гексацианоферратом(II) калия в мольном отношении компонентов 1:1 и ДМФА [5]. Результаты рентгенофазового анализа твердых продуктов представлены на рис.3, 4 и в таблице.

Анализ дифрактометрических данных не выявил наличия примесей исходных веществ, имеющих следующие основные дифрактометрические характеристики, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: d, Å (I/I<sub>0</sub>, %): 6,74(90); 4,72(100); 3,24(80); 2,54(60); 2,05(50)

[6]; K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O: d, Å (I/I<sub>0</sub>, %): 4,18(18); 2,93(100); 2,80(100); 2,33(55) [1], что позволяет сделать вывод о взаимодействии соли лантана(III) с гексацианоферратом(II) калия и ДМФА в водно-органической среде и образовании твердого продукта.

В заключение считаем возможным отметить образование новых твердых продуктов в системе La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] – ДМФА – H<sub>2</sub>O. Для установления их фазового состава необходимы дальнейшие исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тананаев, И. В. Химия ферроцианидов / И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер, Ю. Я. Харитонов, В. Г. Кузнецов, А. П. Корольков. – М.: Из-во "Наука", 1971. – С.267 – 281.
2. Kautz J.A., Mullica D.F., Cunningham B.P., Combs R.A., Farmer J.M. // J. Mol. Struct. 2000. V.523. P.175.
3. Hanhua Zhao, Lopez N., Prosvirin A., Chifotides H. T., Dunbar K. R. // Dalton Trans. 2007. V.878.
4. Wilson D. C., Shengming Liu, Xuenian Chen, Meyers E. A., Xianguang Bao, Prosvirin A. V., Dunbar K. R., Hadad C. M., Shore S. G. // Inorg. Chem. 2009. V.48. P.5725.
5. Накамото К. ИК – спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир. – 1991. – 536 с.
6. Пакет прикладных программ для РФА. Версия JCPDS – International Centre for Diffraction Data. Программа Ident. – 1997. – V. 1. 30.

□ Авторы статьи:

Бобровникова  
Алена Александровна  
– аспирант каф. химии и технологии  
неорганических веществ КузГТУ.  
Тел: 8 913 307 6638

Черкасова  
Татьяна Григорьевна  
– докт.хим.наук, проф., декан ХТФ  
КузГТУ.  
Тел: 8 (3842) 39-69-85.

Татарина  
Эльза Семеновна  
– канд. хим. наук, доц. каф. химии и  
технологии неорганических веществ  
КузГТУ E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru.  
Тел. 8 (3842) 39-69-85