

1660 cm^{-1} , соответствует поглощению карбонильной группы в амидах. Вторая характерная область находится в интервале 3080-3400 cm^{-1} . Полоса 3400 cm^{-1} относится к колебаниям свободной группы NH, а максимумы 3280, 3220 и 3080 cm^{-1} характеризуют NH-колебания, включенные в водородную связь [3]. При рассмотрении ИК-спектра синтезированного комплекса оказалось,

что полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ капролактама смещена в низкочастотную область на 36 cm^{-1} . Понижение кратности связи $\text{C}=\text{O}$ свидетельствует об образовании координационной связи металл-кислород.

По данным рентгеноструктурного анализа состав комплекса соответствует формуле $[\text{Mn}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термохимические индикаторы на основе гетеробиметаллических разнолигандных комплексов / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина, Н.Н. Чурилова, Т.М. Шевченко, О.А. Кузнецова, В.В. Ченская // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. Докл. Съезда. Москва, 1998. – Т.1. – С. 330-331.
2. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А. М. Голуба, Х. Келера, В. В. Скопенко. – Киев: Вища школа, 1981. – 360с.
3. *Наканиси, К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216с.

□Автор статьи:

Кочнев
Степан Владимирович
- аспирант каф. химии и технологии
неорганических веществ КузГТУ.
E-mail: Stemarko@bk.ru

УДК 541.49: 546.36.763

И. П. Горюнова, Д. В. Попов

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАИЗОЦИАНАТО-ДИАММИНХРОМАТОВ(III) ЭЛЕМЕНТОВ IА ГРУППЫ

Часто необходимо определить температуру труднодоступных или тонкостенных поверхностей технологического оборудования, на которых невозможно установить термометры. Тогда целесообразно использование цветowych термоиндикаторов – веществ, обладающих способностью резко изменять свой цвет при определенной температуре, называемой температурой перехода. Целенаправленный синтез термоиндикаторов с заданным набором технических характеристик возможен путем расширения теоретических представлений о сущности происходящих процессов при изменении температуры.

Цель данной работы – получение и физико-химическое исследование новых соединений – тетраизоцианатодиаминокхроматов(III) элементов IА группы, обладающих термохромными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения синтеза использовали неорганические соли калия, рубидия, цезия и соль Рейнеке состава $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$. Соль Рейнеке получали при взаимодействии дихромата аммония с расплавленным роданидом аммония по известной методике [1].

Тетраизоцианатодиаминокхроматы (III) элементов IА группы были получены в виде мел-

кокристаллических осадков розового цвета при добавлении по каплям насыщенного водного раствора соли Рейнеке к концентрированным растворам неорганических солей калия, рубидия и цезия соответственно. Осадки отделяли от маточных растворов фильтрованием, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Соединения анализировали на содержание Cr, Cs, H_2O , NCS-группы согласно стандартным методикам:

Cs определяли гравиметрическим методом в виде $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2];

H_2O – гравиметрическим методом, регистрируя уменьшение массы образца при его нагревании;

Cr – фотоколориметрическим методом после перевода Cr^{3+} в CrO_4^{2-} [3];

NCS-группу – гравиметрически в виде AgNCS [4].

Согласно результатам химического анализа состав полученных соединений описывается формулами: $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Rb}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Cs}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ (III),

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

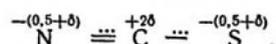
Соединения исследовали различными инструментальными методами анализа. В том числе

Физико-химические свойства исследуемых соединений

Соединение	Плотность, г/см ³	Растворимость в воде при 25° С, г/л	Молярная электропроводность, μ , См·см ² ·моль ⁻¹
(I)	1,42	41,4	97,2
(II)	1,64	18,7	76,2
(III)	1,89	3,2	79,8

кондуктометрическим, термическим, ИК спектроскопическим, рентгенофазовым методами анализа. Были определены растворимость и плотность веществ. Основные характеристики полученных веществ представлены в таблице. Результаты молярной электропроводности свидетельствуют о том, что соединения относятся к электролитам типа 1:1.

Для выяснения особенностей строения комплексов использовали метод ИК-спектроскопии. Тиоцианатный ион является амбидентатным лигандом. Распределение заряда тиоцианат-иона схематически можно представить следующим образом:



На основании этого можно считать естественным три способа координации:

M – NCS (изотиоцианаты);

M – SCN (тиоцианаты);

M – NCS – M (мостиковые связи) [5].

ИК-спектры исследуемых соединений свидетельствуют о том, что координация NCS-группы происходит через атом азота к атому хрома. Однако, для соединений (I) и (II) происходит расщепление полос валентных колебаний $\nu(\text{CN})$, что свидетельствует о наличии неэквивалентных NCS-групп и наблюдается значительное повышение частоты валентных колебаний $\nu(\text{CN})$, что может быть свидетельством наличия мостиковых связей. Поскольку элементы IA группы обладают крайне незначительной комплексообразующей способностью, то образование связи M–S (где M – K, Rb) маловероятно. В соединениях (I) и (II) присутствует кристаллизационная вода, которая может образовывать водородные связи H...S.

Согласно [6], для кристаллизационной воды характерны полосы поглощения при 3550–3200 см⁻¹ (антисимметричные и симметричные валентные колебания OH) и при 1600–1630 см⁻¹ (деформационные колебания НОН). В низкочастотной области (600–200 см⁻¹) наблюдаются либрационные колебания кристаллизационной воды, или крутильные колебания молекул воды, ограниченными взаимодействиями с соседними атомами. Водородная связь в ИК-спектрах проявляется смещением полос валентных колебаний связей O–H в область более низких частот. Характерным признаком образования водородной связи могут служить искажения в колебательных спектрах: изменение интенсивности, смещение и уширение полосы.

В ИК-спектре соединения (I) присутствует полоса валентных колебаний связей O–H $\nu(\text{OH}) = 3596 \text{ см}^{-1}$. При 1610 см⁻¹ наблюдается широкая полоса, которая является результатом перекрытия полос деформационных колебаний $\delta(\text{НОН})$ и вырожденного деформационного колебания $\delta_a(\text{NH}_3)$.

В результате исследований было установлено, что все полученные соединения обладают обратимым термохромизмом. При их нагревании (80–130 °С) происходит изменение окраски с розовой на фиолетовую. Охлаждение приводит к восстановлению первоначальной розовой окраски. Нагревание до температуры намного превышающей температуру термохромного перехода приводит к разложению соединений с изменением окраски до темно-зеленой.

Анализ дифрактограмм не выявил наличия примесей исходных реагентов, что подтвердило индивидуальность полученных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Т. Брауэра. – М. : Мир, 1985. – 360 с.
2. Плющев, В. Е. Аналитическая химия рубидия и цезия / В. Е. Плющев, Б. Д. Стёпин. – М. : Наука, 1975. – 257 с.
3. Алимарин, И. Н. Аналитическая химия хрома / И. Н. Алимарин, Ю. И. Беляев, А. И. Бусев. – М. : Наука, 1979. – 214 с.
4. Уильямс, У. Дж. Определение анионов / У. Дж. Уильямс. – М. : Химия, 1982. – 624 с.
5. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А. М. Голуба, Х. Келера. Киев : Вища шк., 1981. – 360 с.
6. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1991. – 535 с.

□ Авторы статьи:

Горюнова
Ирина Петровна:
- канд.хим.наук., доц. каф. химии и техно-
логии неорганических веществ КузГТУ
Тел.: 8-3842-39-63-17.

Попов
Дмитрий Владимирович:
- студент КузГТУ.
Тел.: 8-3842-39-63-17.