

pollutants // Adsorption, science and technology. – 1996. – Vol. 14. – № 4. – P. 209–216. 3. Zybak I.M. Change of Polarity of zeolites under influence of water and ion-exchange // Balaton symposium'97 on high-performance separation methods. Book of Abstracts. – Siofok, Hungary, 1997. – P. 165. 4. Банах О. С., Жибак І. М. Модифікації цеоліту типу X зі зв'язуючою глиною як наповнювачі хроматографічних колонок // Пр. 2-го Західноукраїнського симпозиуму з адсорбції та хроматографії. – Львів, 2000. – С. 244–252. 5. Гольберт К.А., Вигдергауз. Введение в газовую хроматографию. – 3-е изд., перераб. и доп. – М., 1990. – С. 56–62.

УДК 541.49:546.784' 651' 267

І.В. Сармага

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

СИНТЕЗ ТА ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛАНТАНІД ГІДРОГЕН ОКТАЦІАНОВОЛЬФРАМАТІВ (IV)

© Сармага І.В., 2001

Синтезовано 14 комплексів складу $\text{LnH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$, $n = 4-6$. На основі вивчення ІЧ-спектрів встановлено залежність $\nu(\text{CN})$ від йонних радіусів РЗМ та частково містковий характер ціанідних груп.

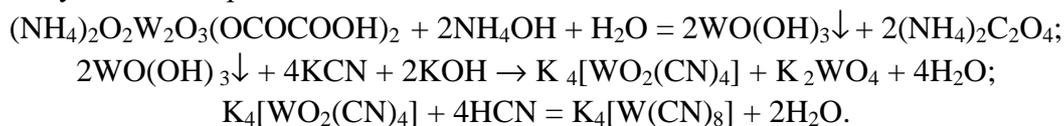
The 14 complexes with the composition of $\text{LnH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$, $n = 4-6$ has been synthesised. Dependence of $\nu(\text{CN})$ on ionic radius of rare – earth metals and partially. Bridged character of cyanide group has been established based on the UR-spectra.

Методи одержання координаційних ціанідів d-металів, які містять у зовнішній сфері s-і d-метали, досить добре розроблені [1]. Найширше використовують: метод нейтралізації, сульфатний та перхлоратний. Кожен з них має свої переваги та недоліки.

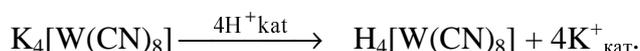
Нами проведено синтез та ІЧ-спектроскопічне дослідження октаціановольфраматів (IV) рідкісноземельних металів, які в літературі не описані.

Для одержання октаціановольфраматів (IV) РЗМ використовували синтезовані нами октаціановольфрамат (IV) калію [2], октаціановольфраматну (IV) кислоту та карбонати РЗМ.

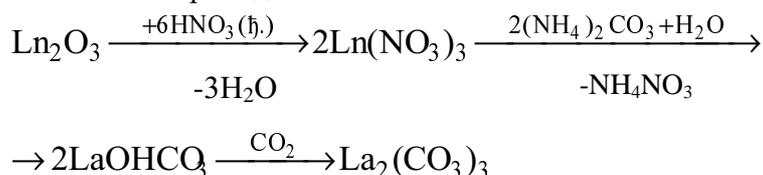
Октаціановольфрамат (IV) калію одержували електрохімічним відновленням з паравольфрамату амонію за реакціями:



Октаціановольфраматну (IV) кислоту одержували, використовуючи метод йонного обміну, пропустивши розчин $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ через катіоніт КУ– 2 в H^+ – формі:

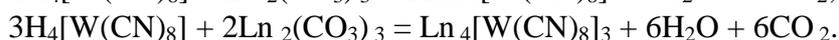


Синтези карбонатів РЗМ проводили за схемою:



де Ln = Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Октаціановольфраматні (IV) рідкісноземельних металів одержували взаємодією октаціановольфраматної (IV) кислоти з карбонатами відповідних РЗМ. Можливе утворенням кислих або середніх солей:



З розчинів одержаних октаціановольфраматів (IV) рідкісноземельних металів при стоянні в ексикаторі, заповненому CaCl_2 , повільно викристалізувались дрібнокристалічні комплексні солі жовто-оранжевого кольору. Синтезовані октаціановольфраматні (IV) рідкісноземельних металів стійкі на повітрі, добре розчинні у воді, нерозчинні в органічних розчинниках: етанолі, метанолі, етері, діоксані, ацетонітрилі, диметилсульфоксиді та інших.

Склад одержаних комплексних сполук встановлювали на підставі результатів елементного аналізу на вміст Вольфраму та РЗМ – гравіметричним методом [3]. Вміст Нітрогену визначали за методом Дюма, Карбону та Водню за методом Лібіха [4] воду – гравіметричним методом.

За результатами елементного аналізу октаціановольфраматні (IV) РЗМ утворюються у вигляді кислих солей складу $\text{LnH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Утворення середніх солей за даною методикою синтезу не відбувається.

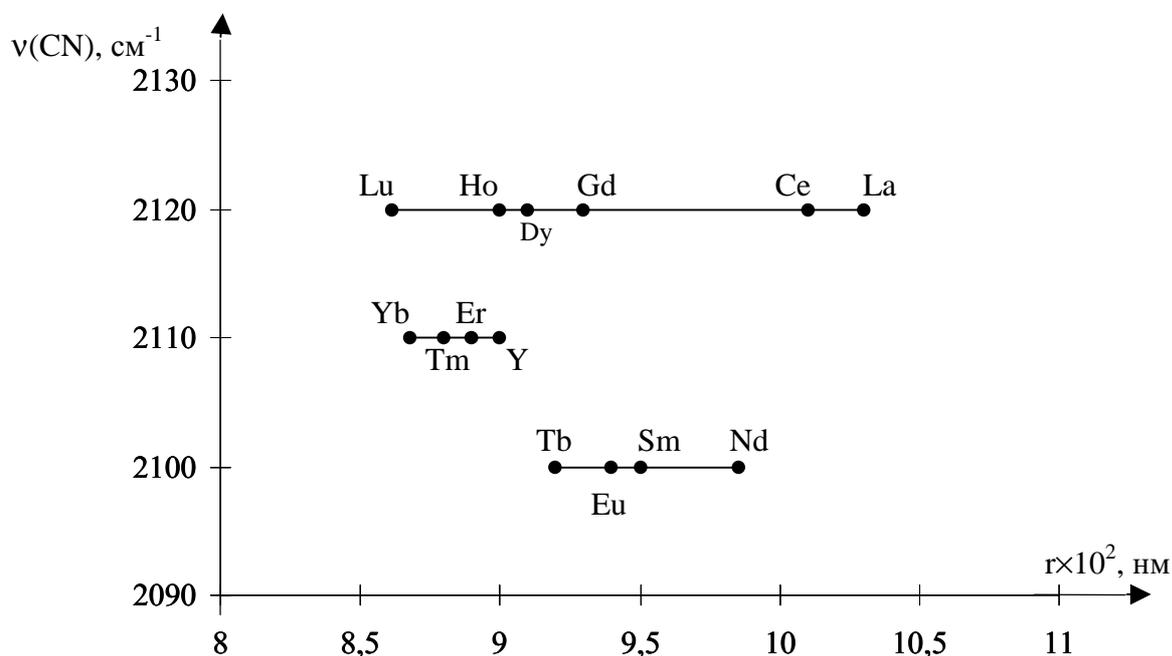
ІЧ-спектри сполук в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ записували на приладі “Specord-75IR”. Застосовували методику розтирання зразків у вазеліновому маслі. Основні коливальні частоти, виявлені в спектрах октаціановольфраматів (IV) рідкісноземельних металів, подано в таблиці.

ІЧ-спектри октаціановольфраматів (IV) рідкісноземельних металів та ітрію

Сполука	Частоти, см^{-1}				
	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{WC})$	$\delta(\text{W-CN})$	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
$\text{YH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2090, 2110, 2130	580, 620	450	3340, 3480, 3590	1605
$\text{LaH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2110, 2120, 2135	500, 600	450	3390, 3500, 3550	1600
$\text{CeH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2100, 2105, 2120	500, 595	440	3380, 3500, 3550	1598
$\text{NdH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2100, 2110	520, 600	450	3250, 3400, 3610	1598
$\text{SmH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2085, 2100	550	480	3400, 3500	1598
$\text{EuH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2090, 2100	520, 580	480	3300, 3400, 3550	1600
$\text{GdH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2100, 2120	580, 650	470	3330, 3500	1620
$\text{TbH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2090, 2100	600	450	3300, 3550	1590
$\text{DyH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2090, 2100, 2120, 2160	600, 640	450, 480	3310, 3400, 3500	1600
$\text{HoH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2090, 2100, 2120, 2135	600, 630	450, 480	3350, 3500, 3590	1605
$\text{ErH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2090, 2100, 2110	600	450	3300, 3350, 3380	1600
$\text{TmH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2100, 2110	600	440	3300, 3550	1600
$\text{YbH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2090, 2100, 2110, 2135	600, 640	450, 460	3300, 3490, 3590	1602
$\text{LuH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2090, 2100, 2120	620	450	3330, 3510, 3590	1610

Валентні коливання ціанідних груп для октаціановольфраматів рідкісноземельних елементів ($2085\text{--}2160\text{ см}^{-1}$) лежать майже в тій же частотній ділянці, що і для $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ ($2130, 2125, 2097$) [5], що вказує на їх переважно немістковий характер, хоча високі значення $\nu(\text{CN})$ не виключають можливості виникнення частково місткових зв'язків. Зміщення частот $\nu(\text{CN})$ у більш високочастотну ділянку спектрів зумовлене також збільшенням поляризуючої дії зовнішньосферних катіонів рідкісноземельних металів та їх вищими потенціалами йонізації (від $36,21$ для La^{+3} до $42,68$ для Lu^{+3}) порівняно з потенціалом йонізації калію ($I = 31,81$ еВ). Це додатково підтверджує можливість утворення змішаного типу координації ціанідних груп в лантанід гідроген октаціановольфраматах (IV).

Залежність величини $\nu(\text{CN})$ від йонного радіуса рідкісноземельних елементів подано на рисунку. Як бачимо з даного рисунка за значеннями $\nu(\text{CN})$ досліджувані комплекси можна розділити на три групи.



Залежність частоти коливань $\nu(\text{CN})$ від йонних радіусів рідкісноземельних металів

У межах кожної групи при збільшенні йонного радіуса РЗМ значення $\nu(\text{CN})$ залишаються постійними. Аналогічні закономірності спостерігаються в октаціаномолібдатних комплексах рідкісноземельних металів [6], які також розділяються на три ряди.

Узагальнюючи одержані дані, можна вважати, що в досліджених комплексних сполуках існує змішаний тип координації лігандів, тобто через атоми Карбону, для атомів Вольфраму, і через атоми Нітрогену, для атомів лантанідів, при цьому можуть утворюватися ланцюги $\text{W} - \text{C} \equiv \text{N} \rightarrow \text{Ln}$.

1. Сергеева А.Н. Координационные цианиды переходных металлов с однородными и смешанными лигандами. – Л., 1983. – 76 с. 2. Михалевич К.Н., Литвинчук В.М. // Журн. неорг. химии. – 1958. – № 1. – С.1846–1850. 3. Sprasi G., Dick J // Z. Anal. Chem. – 1927. – Bd. 71. – S. 185–188. 4. Губен – Вейль. Методы органической химии. – М., 1967. – 1032 с. 5. König E. // Z. Naturforsch. – 1968. – Bd. 23a. – S. 853–855. 6. Зубрицкая Д.И., Сергеева А.Н., Пусак Ю.В. // Коорд. химия. – 1980. – Т. 6. – № 3. – С. 403–408.