

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ПЕРЕХОДЕ РОДАНИДА МЕДИ (II) В РОДАНИД МЕДИ (I)

А. П. ИЛЬИН, Л. П. ЕРЕМИН, Г. Г. САВЕЛЬЕВ, Н. Ф. КУЛИКОВ

(Представлена научным семинаром кафедры общей и неорганической химии)

Известные в литературе данные о типе связи одно- и двухвалентной меди с родано-группами недостаточно определены: одни авторы считают, что родано-группа присоединяется к меди через серу [1, 2], другие — через азот [3], при этом не делается различия между структурой роданидов одно- и двухвалентной меди. В связи с этим в данной работе было проведено изучение структуры роданидов меди (II) и меди (I) с использованием ИК-спектроскопии.

Роданиды меди (II) и (I) готовили смешением 15% раствора сульфата меди и 10% раствора роданида аммония. Для получения роданида меди (II) роданид аммония брали в недостатке, и выпавший черный осадок быстро отфильтровывали, тщательно отмывали дистиллированной водой от избытка сульфата меди и высушивали в эксикаторе над пятиокисью фосфора. В процессе синтеза роданид меди (II) в присутствии воды самопроизвольно медленно переходит в роданид меди (I) [1, 2].

Для приготовления роданида меди (I) к смеси сульфата меди и роданида аммония вводили небольшое количество сульфита натрия для ускорения восстановления ионов меди (II) до меди (I). Роданид аммония добавляли до получения неокрашенного раствора над осадком. Полученную смесь нагревали до кипения и фильтровали через плотный бумажный фильтр. Белый порошок роданида меди (I) высушивали на фильтре при комнатной температуре. Исследование полученного роданида меди (I) на электронном микроскопе УЭМВ-100 В методом угольных реплик при увеличении в 13 000 раз показало, что роданид меди имеет кристаллическую структуру: размеры проекций кристаллов менее 1 микрона, и только отдельные из них имеют размер порядка 1—1,5 микрона.

Спектры ЭПР полученных кристаллов (спектрометр ЭПА-2М) указывают на присутствие ионов меди (II) (10^{-3} — 10^{-4} %) в роданиде меди (I).

Запись ИК-спектров в области 4000 — 650 см^{-1} проводили на спектрофотометрах ИКС-14 А и ИКС-22. Образцы готовили по стандартной методике диспергированием в кристаллическом бромиде калия. Полученные результаты представлены на рис. 1.

В ИК-спектре роданида меди (I) наблюдаются интенсивные полосы при 2151 см^{-1} и 740 см^{-1} , а также слабые полосы около 2100 см^{-1} и 2083 см^{-1} .

Роданид меди (II) в низкочастотной части спектра имеет две полосы поглощения: 807 см^{-1} и 760 см^{-1} . В высокочастотной области имеется более широкая, чем для роданида меди (I), полоса с максимумом погло-

щения при 2177 см^{-1} и полосы поглощения с малой интенсивностью при 2125 , 2100 и 2083 см^{-1} .

Расшифровку спектров проводили на основании литературных данных [1, 3, 4, 5] о частотах валентных колебаний связей C—N и C—S в различных по структуре соединениях родано-группы. Согласно этим

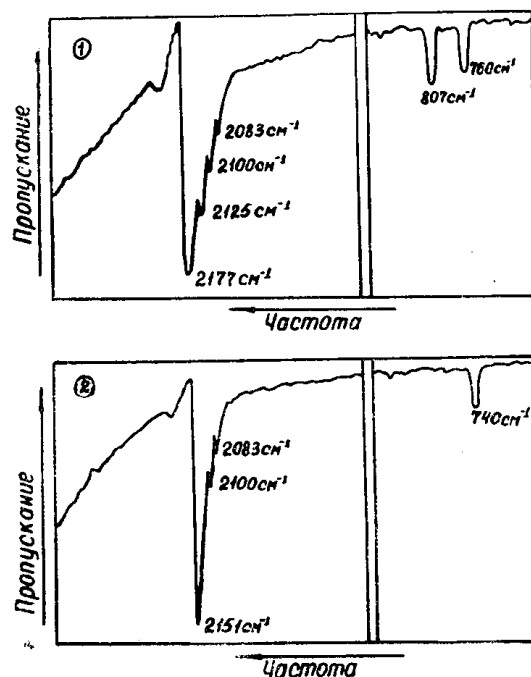


Рис. 1. ИК — спектры поглощения; 1 — роданида меди (II); 2 — роданида меди (I)

данным, полученные полосы поглощения в низкочастотной части ИК-спектра были приписаны валентным колебаниям связи C—S , а в высокочастотной — колебаниям связи C—N родано-группы.

Известно, что частота валентных колебаний связи C—N в мостиковой родано-группе лежит в интервале $2180—2150\text{ см}^{-1}$, а в концевой — в интервале $2120—2100\text{ см}^{-1}$ [3, 4]. Поскольку в высокочастотной части спектра основные полосы поглощения роданида меди (I) 2151 см^{-1} и роданида меди (II) 2177 см^{-1} соответствуют мостиковой структуре родано-группы, то следует вывод о том, что эта структура является основной в обоих роданидах.

Поглощение роданидов в низкочастотной части ИК-спектра подтверждает этот вы-

вод. Основные частоты колебаний связи C—S около 740 см^{-1} в роданиде меди (I) и при 760 см^{-1} в роданиде меди (II) мало отличаются от 750 см^{-1} — частоты валентных колебаний связи C—S в свободном роданид-ионе. В соответствии с работой [4] такие колебания должны быть приписаны связи C—S в мостиковой родано-группе.

Смещение частоты валентных колебаний связи C—S по сравнению со свободным роданид-ионом в сторону меньших значений связывают с тем, что родано-группа присоединяется к атому металла через серу, а в сторону больших значений частоты — через азот [4]. Исходя из этого, можно предположить, что в мостиковой структуре роданида меди (I), имеющей валентные колебания связи C—S при 740 см^{-1} , атом меди более прочно связан с серой, а в мостиковой структуре роданида меди (II) с валентными колебаниями связи C—S около 760 см^{-1} атом меди более прочно связан с азотом.

Вместе с тем в роданидах меди (I) и меди (II) присутствует некоторое количество немостиковых родано-групп. Слабая полоса поглощения при 2083 см^{-1} в обоих роданидах совпадает с валентными колебаниями связи C—N в роданиде калия, который имеет ионную структуру. Это дает основание для заключения о том, что в роданидах меди присутствует небольшое количество свободных роданид-ионов.

В роданидах меди имеется еще одна общая полоса поглощения около 2100 см^{-1} , которая лежит в области частот валентных колебаний связи C—N в концевых родано-группах [3, 4, 6].

К валентным колебаниям связи C—S должна быть отнесена частота поглощения при 807 см^{-1} в роданиде меди (II). Поскольку в этом случае частота валентных колебаний связи C—S лежит существенно выше, чем

у свободного роданид-иона, то связь этих родано-групп через серу исключается [8]. Таким образом, поглощение при 2100 см^{-1} следует отнести к концевым родано-группам, связанным с атомом меди через азот.

Полоса поглощения при 2125 см^{-1} в роданиде меди (II) была отнесена к колебаниям связи C—N в концевой родано-группе, присоединенной к атому меди через серу, поскольку она совпадает с поглощением в роданиде одновалентного золота [7].

Значения наблюдаемых полос поглощения в ИК-спектрах роданидов меди и их расшифровка представлены в табл. 1.

Таблица 1

Частоты $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$ в ИК-спектрах роданидов меди (II) и меди (I)

Роданид	$\nu(\text{CN}),$ см^{-1}	$\nu(\text{CS}),$ см^{-1}	Предлагаемая структура ро- данида	Преимущественный тип связи родано- групп с атомом ме- талла
меди (II)	2177	760	мостиковая	через азот
	2125		концевая	через серу
	2100	807	концевая	через азот
	2083		ионная	
меди (I)	2151	740	мостиковая	через серу
	2100		концевая	через азот
	2083		ионная	
калия	2083	748	ионная	

Процесс перехода роданида меди (II) в роданид меди (I), по-видимому, протекает через разрыв мостиковых связей (2177 и 760 см^{-1}), образование концевых родано-групп (2100 и 807 см^{-1}), разрыв связи медь-азот и формирование связи медь—сера с одновременным восстановлением до меди (I) (2125 см^{-1}). И лишь затем формируется мостиковая структура роданида меди (I) (2151 и 740 см^{-1}). Возможно, что на какой-то из этих стадий переход осуществляется через ионную структуру родано-групп (2083 см^{-1}).

1. Роданиды меди имеют мостиковую структуру: в роданиде меди (II) родано-группы более прочно связаны с медью через азот, а в роданиде меди (I) — через серу.

2. Самопроизвольный переход роданида меди (II) в роданид меди (I) сопровождается изменением основной связи Cu—N на Cu—S, причем, вероятно, на начальной стадии роданид меди (I) не имеет мостиковой структуры.

3. В роданиде меди (I) стабилизируется некоторое количество ионов меди (II), которое сохраняет связь Cu—N.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Некрасов. Основы общей химии, т. I, 527 (1973).
2. Г. Рем и. Курс неорганической химии, т. I, 505 (1963).
3. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., «Мир», 1966.
4. Ю. Я. Харитонов, Г. В. Цинцадзе, М. А. Порай-Кошиц. Докл. АН СССР, **160**, 6, 1351 (1965).
5. Ю. Я. Харитонов, Г. В. Цинцадзе, А. Ю. Цивадзе. ЖНХ., **15**, 5, 1196 (1970).
6. А. Н. Сергеева, Л. Н. Когут. ЖНХ, **18**, 8, 2281 (1973).
7. J. L. Burmeister, J. B. Melpolder. J. Chem. Soc. Chem. Commun., **17**, 613 (1973).