

УДК 546.722'267+538.113+543.422

ХИМИЯ

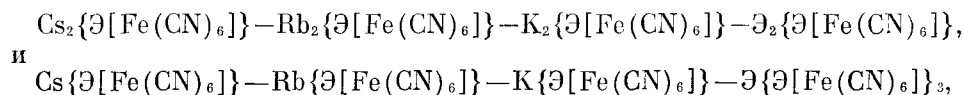
Академик И. В. ТАНАНАЕВ, Г. Б. СЕЙФЕР, Р. Т. ЯКОВЛЕВА

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ КАТИОНОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ФЕРРОЦИАНИДОВ

Ферроцианиды металлов являются удобными объектами для выявления влияния химической природы катионов внешней сферы на физико-химические свойства солей с анионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, у которого электронное окружение центрального атома (Fe^{II}) является полностью симметричным. Как было показано на примере нормальных ферроцианидов (¹) с усилением напряженности поля катионов внешней сферы происходит, в основном, ослабление π -связывания железа с мостиковыми цианогруппами. Это вызывает перераспределение электронной плотности вблизи центрального атома, способствуя тем самым более энергичному взаимодействию железа с отдельными цианидными лигандами.

В то же время было показано (²), что с усилением напряженности поля катиона возникают и упрочняются мостиковые связи через цианогруппу в ферроцианидных решетках. Поэтому в рядах железистосинеродистых солей наблюдается постепенный переход от островных структур к сетчато-полимерным. У последних связи катионов внешней сферы с анионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ оказываются уже не равноценными. В полимерных ферроцианидах, построенных по типу $-\text{M}_{(4-n)}\{\text{Э}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$ катион поливалентного (2- или 3-валентного) металла — Э^{n+} входит в фрагмент решетки $\{\text{Э}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^{(4-n)-}$ и является закрепленным в узлах ферроцианидной сетки. Катионы же щелочного металла — M^+ цеолитно размещаются в пустотах решетки, компенсируя остаточный заряд и сохраняя относительную свободу перемещения по ее каналам. Поэтому вполне естественно, что влияние этих катионов (Э и M) на свойства железистосинеродистых солей не может быть одинаковым, чего нельзя было однако заметить на примере нормальных ферроцианидов, у которых химическая природа обоих этих катионов одинакова (т. е. $\text{Э}=\text{M}$). Авторами было произведено систематическое изучение свойств смешанных ферроцианидов типа $-\text{M}_{(4-n)}\{\text{Э}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$, для получения которых использовались только такие поливалентные металлы (Э^{n+}), напряженность поля которых обеспечивала бы образование ими ферроцианидных решеток, близких к сетчато-полимерному типу.

На рис. 1–3 сопоставлены изменения физико-химических свойств смешанных ферроцианидов с данными, полученными ранее для нормальных солей (^{1, 3–5}) по рядам:



в которых напряженности поля катиона M^+ у внешнесферного комплекса $\{\text{Э}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^{2-, 4-}$ возрастают.

Как видно из этих рисунков, физико-химические свойства железистосинеродистых солей мало изменяются с ростом напряженности поля иона M^+ , находящегося в пустотах ферроцианидной сетки. Это особенно хорошо заметно из рис. 1 (изменение свойств в горизонтальных рядах), на кото-

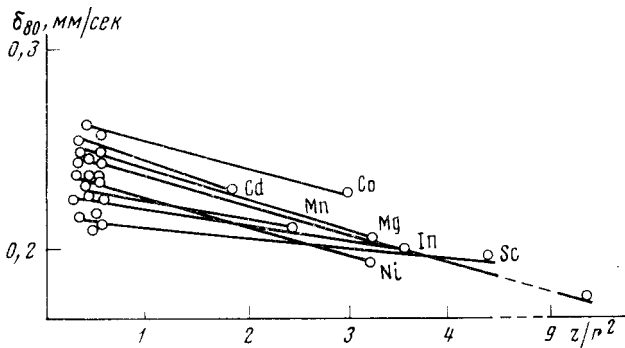


Рис. 1. Изменение изомерного сдвига δ_{80} в спектрах г.р. с ростом напряженности поля иона М, располагающегося в пустотах ферроцианидной сетки

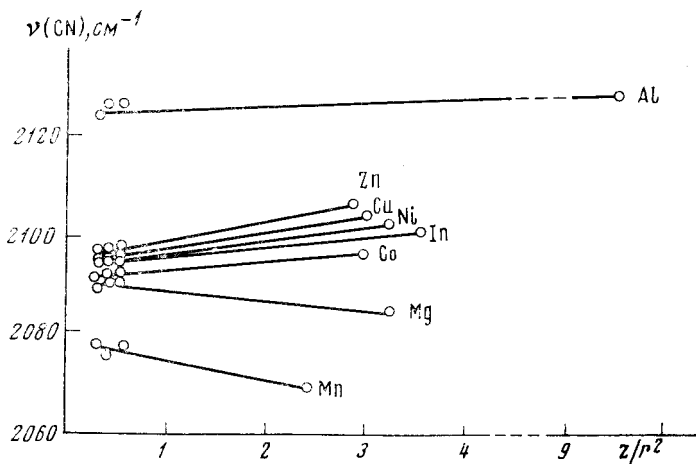


Рис. 2. Изменение частот $\nu(\text{CN})$ с ростом напряженности поля иона М, находящегося в пустотах ферроцианидной сетки

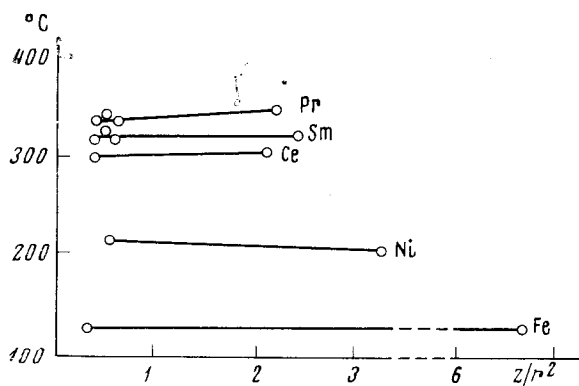


Рис. 3. Изменение температуры термической устойчивости с ростом напряженности поля иона М, находящегося в пустотах ферроцианидной сетки

ром напряженности полей z/r^2 для М изменялись от 0,37 (у цезия) до 9,38 (для алюминия), т. е. почти в 25 раз.

В то же время на рис. 2 и 3 видно, что увеличение напряженности поля поливалентного металла ($\text{Э}^{2+}; 3+$), стоящего в узлах ферроцианидной решетки, вызывает гораздо более резкое изменение изучаемых свойств (изменение свойств в вертикальных рядах), хотя напряженности поля катионов при этом изменяются только в 4 раза (от 2,44 у марганца до 9,38 для алюминия).

Произведенное исследование позволяет заключить, что на физико-химические свойства железистосинеродистых солей, в основном, оказывают влияние катионы поливалентных металлов (Э^{n+}), располагающиеся в узлах решетки и противостоящие комплексообразователю по поляризующему действию на цианидный лиганд. Что же касается катионов M^+ , цеолитно удерживаемых в пустотах решетки, то их влияние на свойства железистосинеродистых солей невелико и связано, вероятно, с большим или меньшим искажением решетки за счет их дисперсионного взаимодействия с ней. Таким образом, влияние катионов на свойства солей комплексного аниона смешанных ферроцианидов обуславливается не только напряженностью их полей, но и тем положением, которые эти катионы занимают в кристаллической решетке.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Я. Харитонов, В. И. Гольданский и др., Изв. АН СССР, сер. хим. № 2, 271 (1970). ² Ю. Я. Харитонов, Г. Б. Сейфер, Неорганические материалы, т. 2, № 1, 124 (1966). ³ Г. В. Сейфер, ЖНХ, т. 5, № 1, 68 (1960). ⁴ Г. В. Шевченко, И. В. Тананаяев, ЖНХ, т. 10, 421 (1965). ⁵ И. В. Тананаяев, В. Г. Кузнецов и др., ЖНХ, т. 16, № 7, 1947 (1971).