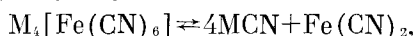


Г. Б. СЕЙФЕР

## ТЕРМИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ ЛИГАНДОВ В ФЕРРОЦИАНИДАХ АММИАКАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 20 IX 1974)

При исследовании термического распада ферроцианидов металлов было показано <sup>(1)</sup>, что нагревание приводит к термической диссоциации комплексного аниона по схеме

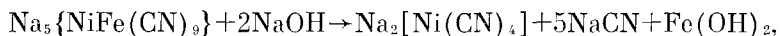


т. е. повышение температуры стимулирует перенос цианидного лиганда от железа к катиону внешней сферы. Быстрая миграция этого лиганда обусловлена тем, что будучи двухконцевой и легко поляризуемой, цианогруппа охотно вступает во взаимодействие с сильно поляризующими катионами внешней сферы.

Чтобы наблюдать отдельные стадии такого переноса, необходимо было закомплексовать внешнесферный катион таким лигандом, для которого скорость миграции была бы замедлена. В качестве такого «насыщенного» лиганда был использован аммиак, образующий достаточно прочные комплексы с катионами переходных металлов.

Распад ферроцианидов аммиакатов кобальта, никеля и меди начинается практически одновременно с потерей последних порций гидратной воды, причем вначале образуется аммиачное производное внешнесферного комплекса —  $\{ \Theta^{II}[Fe(CN)_6] \}^{2-}$ , из которого формируются полимерные ферроцианидные сетки. В табл. 1 сопоставлены температуры наблюдаемых при распаде эффектов и протекающие при этом процессы. Как видно, выше 200° у всех рассмотренных солей начинается миграция цианогруппы от железа к новому центральному атому, причем в качестве промежуточного продукта образуются двуядерные анионы, в которых оба металл-комплексобразователя оказываются связанными мостиковыми цианогруппами. Наличие последних обнаруживается по появлению в остатках высокочастотной полосы  $\nu(CN)$ , которая лежит в области 2175—2180  $cm^{-1}$ , т. е. на 72—95  $cm^{-1}$  выше значений этих частот, характерных для нормальных ферроцианидов тех же металлов <sup>(2)</sup>.

С ростом напряженности поля ( $Z/r^2$ ) нового центрального атома ( $\Theta^{II}$ ) устойчивость двуядерных анионов быстро падает. Так, комплекс  $\{CoFe(CN)_{11}\}^{7-}$  устойчив настолько, что позволяет проводить с ним различного рода манипуляции и выделить ряд его производных <sup>(3)</sup>. Напротив, производное никеля уже нестойко и в щелочных растворах происходит его быстрый распад по схеме



что делает практически невозможным выделение индивидуальных солей этого аниона. Аналогичное производное меди по своей устойчивости занимает промежуточное положение между кобальтовым и никелевым.

Известно, что собственная деформируемость частиц имеет особое значение для всех тех свойств, которые связаны с квантовым перескоком электронов. Нагревание высушенной соли усиливает оттягивание электронов цианогруппы ионами  $\Theta^{n+}$ , расположенными в узлах кристаллической решетки. Выше 200° это ведет к тому, что амплитуда колебаний цианогрупп-

## Процессы, протекающие при распаде ферроцианидов аммиакатов переходных металлов

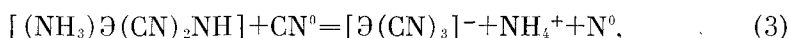
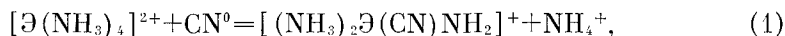
Т-ра нагрева, °C	Наблюдаемые процессы	Образование комплекса		
		интервал устойчив., °C	Z/r <sup>2</sup> нового ц.а.	Э <sup>II</sup> Fe <sup>II</sup> в анионе
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O				
110—215	Выделение H <sub>2</sub> O и NH <sub>3</sub> ; восстановление Co <sup>III</sup> до Co <sup>II</sup> ; выделение N <sub>2</sub> ; образование {(CN) <sub>5</sub> CoCNFe(CN) <sub>5</sub> } <sup>7-</sup>	200—520	3,0	0,9—1,0
350	Возгонка NH <sub>4</sub> CN	—	—	—
520—600	Распад остатка до Co, Fe, Fe <sub>3</sub> C, C и выделение N <sub>2</sub>	—	—	—
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]{Cu[Fe(CN) <sub>6</sub> ]}·H <sub>2</sub> O				
150—200	Выделение H <sub>2</sub> O и NH <sub>3</sub> ; частичное восстановление Cu <sup>II</sup> до Cu <sup>I</sup> ; выделение N <sub>2</sub> ; образование {(CN) <sub>3</sub> CuCNFe(CN) <sub>5</sub> } <sup>5-</sup>	200—400	3,1	0,9—1,0
350	Возгонка NH <sub>4</sub> CN	—	—	—
390—450	Образование [Cu(CH) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ; выделение (CN) <sub>2</sub>	400—720	1,04	—
720—750	Распад остатка до Cu, Fe, Fe <sub>3</sub> C, C и выделение N <sub>2</sub>	—	—	—
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·6H <sub>2</sub> O или [Ni(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]{Ni[Fe(CN) <sub>6</sub> ]}·3H <sub>2</sub> O				
135—250	Выделение H <sub>2</sub> O и NH <sub>3</sub> ; частичное восстановление Ni <sup>II</sup> до Ni <sup>I</sup> ; выделение N <sub>2</sub> ; образование {(CN) <sub>3</sub> NiCNFe(CN) <sub>5</sub> } <sup>5-</sup> (?)	250—300	3,25	1,0—1,3
350	Возгонка NH <sub>4</sub> CN; образование [Ni(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	350—500	3,25	—
480—535	Распад остатка до Ni, Fe, Fe <sub>3</sub> C, C и выделение N <sub>2</sub>	—	—	—

пы в решетке настолько увеличивается, что происходит их сближение с катионами Э<sup>n+</sup> и деформация последними лиганда переходит из непрерывной в прерывную. В результате один электрон цианогруппы настолько близко подходит к электронным орбитам переходного металла, что захватывается им (<sup>4</sup>) по схемам:

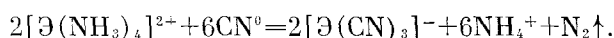


При таком восстановлении связь между железом и лигандом разрушается.

Освободившийся моноциан находится внутри ферроцианидной решетки, т. е. в непосредственной близости от аммиака, входящего в комплексный катион. Легкодеформируемая молекула аммиака такого катиона находится под действием поля комплексообразователя, что вызывает ее сильную одностороннюю деформацию, еще усиливающуюся с повышением температуры. Это приводит к тому, что в решетке ферроцианидов имеет место последовательное протекание процессов, приближенно описываемых схемами:



или суммарно:



Такой перенос цианидного лиганда сопровождается выделением свободного азота и накоплением в пустотах решетки ионов аммония. Остающиеся при этом вакантными координационные места возле нового центрального атома —  $\text{Э}^{\text{II}}$  занимаются азотными концами цианогрупп из первоначальной решетки, что приводит к формированию новых ее фрагментов типов: а) у  $\text{Co}^{\text{II}}$  (для которого характерно координационное число шесть) цианистый аммоний удерживается в решетках прочнее, поэтому состав двуядерного аниона отвечает формуле  $\{(\text{CN})_5\text{CoCNFe}(\text{CN})_5\}^{7-}$ ; б) у  $\text{Ni}^{\text{II}}$  и  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (для которых более свойственно координационное число четыре) связывание  $\text{NH}_4\text{CN}$  с решеткой непрочное, что вызывает его легкое отщепление. В результате решетка оказывается составленной уже из фрагментов  $\{(\text{CN})_5\text{ЭCNFe}(\text{CN})_5\}^{5-}$  и содержит клатратно включенные молекулы цианистого аммония, который легко удаляется простым встряхиванием остатка с водой.

Таким образом, термический распад ферроцианидов аммиаков переходных металлов протекает по внутрисферному механизму, в котором атомы двух комплексообразователей связываются мостиковой цианогруппой, общей для обеих координационных сфер. Дальнейшее повышение температуры заканчивается полным (медь и никель) или только частичным (кобальт) перетягиванием лиганда. Полнота протекания этого процесса обуславливается различием в напряженности поля старого ( $Z/r_{\text{Fe}^{\text{II}}}^2=2,9$ ) и нового ( $Z/r^2$  для  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  и  $\text{Ni}^{\text{II}}$  соответственно равны 3,0; 3,1 и 3,25) комплексообразователя, так как устойчивость веществ переходного состояния, вероятно, сильно зависит от поляризационного воздействия, оказываемого на цианогруппы центральными атомами двуядерного комплекса. Скорость миграции цианидного лиганда от железа к другому переходному металлу быстро возрастает с ростом напряженности поля последнего.

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

Поступило  
5 IX 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Б. Сейфер, З. А. Макарова, ДАН, т. 169, № 2, 358 (1966). <sup>2</sup> Ю. Я. Харитонов, Г. Б. Сейфер, Неорганические материалы, т. 2, № 1, 124 (1966). <sup>3</sup> Н. А. Верендякина, Г. Б. Сейфер и др., ЖНХ, т. 18, № 3, 753 (1973). <sup>4</sup> Г. Б. Сейфер, З. А. Макарова, ЖНХ, т. 9, № 9, 2085 (1964).