

ПОЛУЧЕНИЕ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ ЦИАНОКОМПЛЕКСОВ Co (II), Ni (II), Pd (II) В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

О. И. Кунтый, Д. И. Семенишин, К. Н. Михалевич

В данной статье рассматривается получение цианометаллатов аммония в среде ДМСО, ДМФА, ДМАА (L) по схеме $M(CN)_2 + (n-2)NH_4CN \rightarrow (NH_4)_{n-2}[M(CN)_n]$, где $M=Co, Ni, Pd$. Для синтеза аммонийных солей цианокмплесков кобальта и никеля использовали соединения $M(CN)_2 \cdot L$ [1], для синтеза цианопалладата аммония — цианид палладия, полученный по описанной ниже методике. Цианид аммония получали и вводили в реакционную среду, как показано в [2].

$(NH_4)_6[Co_2(CN)_{10}]$. В связи с легкой окисляемостью комплекса его синтез и исследования проводили в атмосфере аргона. Суспензию $Co(CN)_2 \cdot ДМФА$ (10 ммоль) в 20 мл ДМФА вакуумировали, затем реактор для синтеза заполняли аргоном и пропускали его через суспензию в течение 20 мин. После этого в реакционную среду при перемешивании вводили цианид аммония до изменения цвета смеси от синего к светло-желтому. Цианид аммония продолжали пропускать еще 10 мин. Затем находящуюся в осадке аммонийную соль отделяли центрифугированием, промывали ацетоном, предварительно прокипяченным и насыщенным аргоном и сушили под вакуумом. По данным элементного химического анализа, полученный комплекс имеет состав $(NH_4)_6[Co_2(CN)_{10}] \cdot 3HCON(CH_3)_2$. Вычислено, %: Co 16,70; C 32,34; H 6,43; N 37,72. Найдено, %: Co 16,22; C 32,61; H 6,64; N 37,13. Согласно результатам магнитных измерений, комплекс — диамагнитный, что указывает на димерность соединения.

$(NH_4)_2[Ni(CN)_4]$. В суспензию 10 ммоль $Ni(CN)_2 \cdot L$ в 20 мл ДМФА или ДМАА пропускали NH_4CN до образования прозрачного желтого раствора. Из последнего ацетоном осаждали тетрацианионикелат аммония, представляющий собой светло-желтый порошок, который промывали ацетоном и сушили под вакуумом при 80°. Комплекс имеет состав $(NH_4)_2[Ni(CN)_4]$. Вычислено, %: Ni 29,52; C 24,16; H 4,06; N 42,26. Найдено, %: Ni 29,13; C 24,30; H 4,18; N 42,46.

$(NH_4)_2[Pd(CN)_4]$. Для синтеза тетрацианопалладата аммония предварительно получали цианид палладия. К 10 ммоль тщательно растертого $PdCl_2$ при перемешивании по каплям добавляли 20 мл ДМСО. Через несколько часов в суспензию, перемешивая, вводили 20 ммоль цианида аммония. При этом осадок растворялся с образованием прозрачного желтого раствора. К профильтрованному раствору добавляли избыток этанола и выпавший светло-желтый осадок промывали этанолом и ацетоном. К «сырому» цианиду палладия добавляли 20 мл ДМСО и при перемешивании пропускали NH_4CN до образования бесцветного прозрачного раствора. К последнему добавляли

Колебательные частоты цианогрупп аммонийных солей цианокмплесков в вазелиновом масле и в растворах ДМСО, ДМФА, ДМАА

Комплекс	$\nu (C \equiv N), \text{ см}^{-1}$			
	в вазелиновом масле	в ДМСО	в ДМФА	в ДМАА
$(NH_4)_6[Co_2(CN)_{10}]$	2084	2093	—	—
	2096	2115	—	—
	2125	—	—	—
$(NH_4)_2[Ni(CN)_4]$	2122	2116	2117	2117
$(NH_4)_2[Pd(CN)_4]$	2134	2130	—	—

ацетон. Выпавший белый осадок промывали ацетоном и сушили под вакуумом. Состав полученного комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \times 3(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Вычислено, %: Pd 22,12; C 24,97; H 5,45; N 17,47. Найдено, %: Pd 22,01; C 25,48; H 5,63; N 17,12.

Были сняты ИК-спектры полученных комплексов в области поглощения связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в твердом состоянии по методике растирания соли в вазелиновом масле, а также в растворах апротонных растворителей. Результаты измерений приведены в таблице. Наличие двух полос поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ для $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ -аниона и трех — для $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$ -аниона объясняется проявлением структурной неэквивалентности цианогрупп как в пентацианокобальтат (II)-анионе [3], так и в его димере [4].

1. Кунтый О. И., Михалевич К. Н., Семеншин Д. И. О цианокомплексах марганца (II), кобальта (II), никеля (II) с диметилсульфоксидом, диметилформамидом, диметилацетамидом. — Координац. химия, 1979, 5, № 5, с. 685—688.
2. Кунтый О. И. Цианид аммония как цианирующий агент. — Вестн. Львов. политехн. ин-та, 1981, № 149, с. 13—14.
3. Brown L. D., Raymond K. N. X-Ray structure of the pentacyanocobaltate (II) anion: diethyl-di-isopropylammonium pentacyanocobaltate. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1974, N 21, p. 910—911.
4. Simon G. L., Adamson A. W., Dahl L. F. Preparation and structure of barium decacyanodicobaltate (II) tridecahydrate, $\text{Ba}_3[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Stereochemical analysis of the metal—metal bonded $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$ dimer. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 22, p. 7654—7663.

Львовский
политехнический институт

Поступила
22 марта 1982 г.

УДК 541.128

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ Fe—Mo-КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Н. Д. Лемешко, В. Я. Забуга, Л. А. Чернышева

Настоящая работа посвящена поиску оптимальных условий формирования железомолибденовых катализаторов при получении их из окислов с целью повышения их производительности. Известно, что свойства катализаторов, полученных восстановлением из окислов, существенно зависят от способа получения окислов (осаждение, плавление и т. д.) [1], температурного режима восстановления [2], скорости отвода образующихся при восстановлении паров воды, зависящей от объемной скорости газа-восстановителя, проходящего через слой катализатора [3], а также химического состава катализатора, в данном случае от содержания молибдена [4].

Количество факторов, способных влиять на свойства получаемого катализатора и подлежащих изучению, довольно велико. Учитывая многофакторность эксперимента, в работе применяли метод математического планирования, а именно один из простейших его вариантов — метод Бокса — Уилсона. Параметром оптимизации являлась производительность катализатора, независимыми переменными — содержание компонентов в катализаторе и различные факторы, определяющие режим формирования катализатора. Метод Бокса — Уилсона предусматривает одновременное варьирование всех изучаемых факторов и описание получаемых результатов линейным уравнением регрессии, на основании которого осуществляется экспериментальное движение к оптимуму — движение по градиенту. В каждом эксперименте изучали влияние семи факторов на активность железомолибденовых катализа-