

лимацин. При дальнейшем нагреве они разлагаются, образуя продукты пиролиза органической части и оксиды или оксикарбиды металла. Указанные свойства и простота синтеза позволяют считать  $\beta$ -дикетонатные комплексы циркония и гафния перспективными соединениями для газотранспортных реакций, например для низкотемпературного синтеза неорганических соединений в виде порошков, покрытий, композиционных материалов.

1. *Pinnaviaia T. J., Fay R. C.* Preparation and properties of some-and seven-coordinate halo(acetylacetonato)complexes of zirconium (IV) and hafnium (IV).— *Inorg. Chem.*, 1968, 7, N 3, p. 502—508.
2. *Chaittoraj S. C., Lynch C. T., Mazdiyasi K. C.* Hexafluoroacetylacetonates of zirconium and hafnium.— *Ibid.*, 1968, 7, N 12, p. 2501—2505.
3. *Morris M. L., Moshier R. W., Sievers R. E.* Infrared spectra of metal chelate compounds of hexafluoroacetylaceton.— *Ibid.*, 1963, 2, N 2, p. 411—412.
4. *Larsen E. M., Terry G., Leddy J.* The preparation and properties of zirconium and hafnium chelates of certain  $\beta$ -diketones.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, N 20, p. 5107—5111.
5. *Gas phase chromatography of metal chelates of acetylaceton, trifluoroacetylaceton, and hexafluoroacetylaceton* / R. E. Sievers, B. W. Ponder, M. L. Morris, R. W. Moshier.— *Inorg. Chem.*, 1963, 2, N 4, p. 693—698.
6. *Строение, свойства и применение  $\beta$ -дикетонатов металлов* / О. Н. Суворова, В. В. Кутырев, В. А. Варюхин, Г. А. Домрачев.— М.: Наука, 1981.— 322 с.
7. *Мишин В. Я., Рубцов Е. М., Исупов В. К.* Термическое поведение дипивололметанатов актинидов.— *Радиохимия*, 1980, 22, № 5, с. 733—738.
8. *Волков С. В., Мазуренко Е. А., Бублик Ж. Н.* Газохроматографическое определение термодинамических характеристик ряда  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов в газовой фазе.— *Укр. хим. журн.*, 1978, 44, № 6, с. 570—573.
9. *Волков С. В., Мазуренко Е. А., Железнова Л. И.* Проблемы химии и применения  $\beta$ -дикетонатов металлов.— М.: Наука, 1982.— 264 с.
10. *Накомото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 411 с.
11. *Fay R. C., Pinnaviaia T. J.* Infrared and Raman spectra of some six-, seven-, and eight-coordinate acetylacetonato complexes of zirconium (IV) and hafnium (IV).— *Inorg. Chem.*, 1968, 7, N 3, p. 508—514.
12. *Tsuge S., Leary J. J., Isenhour T. L.* Preparation of zirconium  $\beta$ -diketonate complexes from zirconium ores.— *Analyt. Chem.*, 1973, 45, N 1, p. 198—200.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила  
17.09.82

УДК 546.56—386.07+546.47—386.07:547.29

## СИНТЕЗ АМИНОКАРБОКСИЛАТОВ Cu (II) и Zn (II) И ИХ СВОЙСТВА

А. И. Присяжнюк, О. И. Джамбек

Синтезу комплексных соединений на основе карбоксилатов металлов с азотсодержащими органическими лигандами посвящен ряд работ [1—4]. Была изучена термическая устойчивость этого класса соединений, которая существенно зависит от природы комплексообразователя; их термическое разложение происходит, как правило, при более низкой температуре, чем соответствующих карбоксилатов металлов [5—8].

Исходными карбоксилатами для синтеза комплексных соединений являлись  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которые дегидратировали в вакууме при температуре 363 К [9]. Аммиачные комплексы синтезировали, пропуская газообразный аммиак через диметилформамидные растворы карбоксилатов соответствующих металлов. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали этиловым спиртом, эфиром и высушивали при комнатной температуре в эксикаторе над хлористым кальцием.

Для идентификации полученных соединений использовали химический, термогравиметрический анализы и ИК-спектроскопию. Медь

определяли методом иодометрии [10], цинк — трилонометрическим [11], азот — методом Дюма [12]. ИК-спектры исходных карбоксилатов металлов и их аммиачных комплексов записывали на спектрофотометре «Перкин — Элмер-680» в области 4000—200 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия. Термический анализ проводили на нестандартных установках для дифференциально-термического и гравиметрического анализов. Скорость нагрева 10 град/мин. Температуру фиксировали платина-платинородневой термопарой. Этапоном служил прокаленный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В результате химического анализа был определен состав полученных соединений.

Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> (I) — порошок фиолетового цвета.

Найдено, %: Cu 29,18; N 12,26; C 22,03; H 5,71. Вычислено, %: Cu 29,62; N 12,96; C 22,22; H 5,56.

Cu(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> (II) — порошок сиреневого цвета.

Найдено, %: Cu 9,82; N 3,60; C 65,58; H 11,23. Вычислено, %: Cu 9,64; N 4,22; C 65,06; H 11,45.

Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> (III) — бесцветный порошок.

Найдено, %: Cu 9,82; N 3,60; C 65,58; H 11,23. Вычислено, %: Zn 29,95; N 12,90; C 22,12; H 5,53.

Исходя из данных химического анализа, можно заключить, что в выбранных условиях реализуются аммиакаты и не образуются комплексные соединения с диметилформамидом (ДМФ). Здесь, вероятно, существенно сказываются стерические факторы молекулы ДМФ (что подтверждается исследованиями температурной зависимости спектров ЯМР высокого разрешения), указывающие на сильно заторможенное вращение метильных групп в ДМФ [13], а также то, что ДМФ дает непрочные комплексные соединения [14], и поэтому, очевидно, не может конкурировать в данных условиях с аммиаком как лигандом.

В ИК-спектрах аммиакатов для соединений I—III найдены частоты колебаний (см<sup>-1</sup>): I — 3460, 3320, 3240, 3170, 1565, 1405, 1340, 1255, 1040, 1015, 932, 755, 725, 672, 625, 475; II — 3480, 3440, 3330, 3270, 3190, 2920, 2820, 1640, 1580, 1550, 1465, 1406, 1260, 1110, 930, 730, 720, 615, 425; III — 3460, 3340, 3220, 3160, 1585, 1390, 1340, 1290, 1100, 1050, 1025, 935, 750, 680, 618.

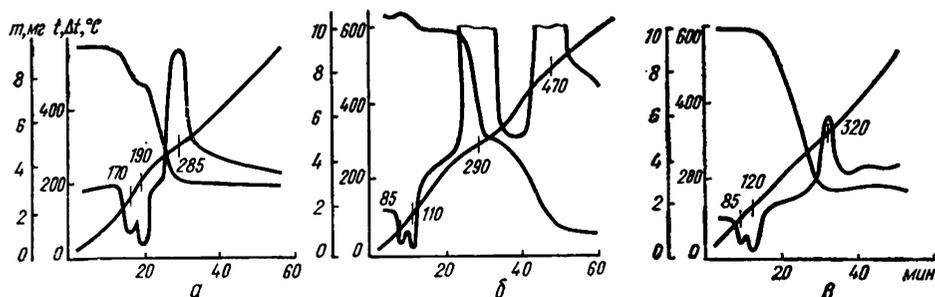
Если молекула аммиака входит в состав координационного соединения, симметрия ее понижается, что приводит к расщеплению полос валентных колебаний связи N—H. Определены частоты колебаний связи N—H в спектрах поглощения синтезированных соединений и свободного аммиака (см<sup>-1</sup>): I — 3460, 3320, 3240, 3170; II — 3480, 3440, 3330, 3270, 3190; III — 3460, 3340, 3220, 3160; аммиак 3414, 3336.

Как следует из приведенных данных, наблюдается повышение и понижение частот расщепленных полос поглощения  $\nu(N-H)$  с возрастанием интегральной интенсивности, что указывает на образование водородной связи N—H...O [15] и на координацию Me←N. В таком случае  $\nu(N-H)$  выше 3300 см<sup>-1</sup>, вероятно, можно отнести к молекулам NH<sub>3</sub>, присоединенным не непосредственно к металлу, а удерживающихся благодаря водородной связи [6].

Изучение ИК-спектров показывает, что на полосы поглощения  $\nu(N-H)$  и  $\rho(NH_3)$  влияет не только природа центрального атома, но и природа алифатического аниона карбоксилатов металлов. Так, для соединения I число полос поглощения  $\nu(N-H)$  меньше, чем для II, однако расщепление  $\rho(NH_3)$  для соединения I составляет  $\Delta\rho(NH_3) = 30$  см<sup>-1</sup>, для II — 10 см<sup>-1</sup>. Деформационные колебания  $\delta(NH_3)$  в области 1250—1300 см<sup>-1</sup>, вероятно, меньше зависят от величины энергии водородной связи и больше от природы центрального атома, и максимумы полос поглощения для соединений I—III равны соответственно 1255, 1260 и 1290 см<sup>-1</sup>.

Карбоксилаты металлов насыщенных алифатических кислот координированы, вероятно, бидентатно с равноценной связью C—O [16]. Нарушение равноценностей связей C—O должно приводить к возрастанию

танию разности частот  $\nu_{as}(\text{CO})$  и  $\nu_s(\text{CO})$ . В табл. 1 приведены разности частот поглощения  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$  для исходных карбоксилатов металлов и синтезированных комплексов на их основе. Из таблицы следует, что возрастание разности частот поглощения  $\Delta\nu(\text{CO}) = \nu_{as}(\text{CO}) - \nu_s(\text{CO})$  для синтезированных комплексных соединений по сравнению с карбоксилатами соответствующих металлов указывает на нарушение равно-



Термогравиметрические кривые: а —  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ; б —  $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ; в —  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .

ценности связи  $\text{C}-\text{O}$ , вероятно, как за счет координации  $\text{Me} \leftarrow \text{N}$ , так и водородной связи  $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$ . В области  $425-475 \text{ cm}^{-1}$  проявляются средней интенсивности полосы поглощения колебания связи  $\text{Me} \leftarrow \text{N}$  [2, 4, 17].

Методами дифференциально-термического и термогравиметрического анализов изучено термическое разложение синтезированных комплексов (табл. 2, рисунок).

Таблица 1  
Разность частот поглощения  $\nu_{as}(\text{CO})$  и  $\nu_s(\text{CO})$  для исходных карбоксилатов металлов и синтезированных комплексов

Соединение	$\Delta\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$	$\Delta\Delta\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	160	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$	170	10
$\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	135	
$\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$	150	15
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	120	
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$	200	80

Как следует из термограмм, на кривых ДТА наблюдаются эндоэффекты при температурах  $170$  и  $190^\circ$  для I,  $85$  и  $110^\circ$  для II,  $85$  и  $120^\circ$  для III, что обусловлено последовательным удалением молекул аммиака из соединений. Убыль массы при этих температурах удовлетворительно совпадает с потерей двух молекул  $\text{NH}_3$ . Экзоэффекты на кривой

Таблица 2  
Результаты термогравиметрического анализа синтезированных аммиакатов

Соединение	Убыль массы, %						Суммарная убыль массы, %	
	I стадия		II стадия		III стадия			
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено**
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$	16,4	15,7	47,7	47,3	—	—	64,1	63,1
$\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$	5,7	5,1	43,7	—	37,1	82,3*	86,5	87,9
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$	15,0	15,6	50,6	47,1	—	—	65,6	62,7

\* Убыль массы найдена из суммы II и III стадий; \*\* в пересчете на  $\text{MeO}$ .

ДТА характеризуют сгорание органической части молекулы с образованием оксидов, что согласуется с литературными данными по термическому разложению безводных карбоксилатов меди и цинка [9].

1. Харитонова Р. И., Михеева Е. Д. Комплексные соединения солей цинка с диэтанолламином.— Журн. неорган. химии, 1969, 14, № 10, с. 2693—2696.
2. Харитонов Ю. Я. Взаимодействие кристаллических карбоксилатов ряда  $C_1$ — $C_8$  цинка с пиперидином.— Координац. химия, 1975, 1, № 2, с. 276—280.
3. Крячко Э. Н., Харитонова Р. И., Харитонов Г. В. Синтез и свойства арлатов  $Co(II)$  и их смешанные комплексы с этилендиамином.— Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 1979, 22, № 2, с. 146—151.
4. Харитонова Р. И., Харитонов Г. В., Крячко Э. Н. О комплексообразовании дикарбоксилатов меди с этилендиамином.— Координац. химия, 1980, 6, № 3, с. 355—357.
5. Синтез и термическое поведение комплекса формиата диоксиурана (VI) с мочевиной / В. В. Колесник, А. И. Жиров, Г. Н. Мазо и др.— Журн. неорган. химии, 1980, 25, № 8, с. 2219.
6. Синтез и исследование комплексных соединений карбоксилатов диоксиурана (VI) с аммиаком / В. И. Спицын, Г. Н. Мазо, К. М. Дунаева, Н. А. Санталова.— Докл. АН СССР, 1980, 253, № 5, с. 1143.
7. О термическом разложении оксалатов марганца, железа, кобальта, никеля, цинка, и их комплексов с гидразином в атмосфере аргона и воздуха / А. В. Шаров, В. А. Жилиев, Е. А. Никоненко, Т. М. Ждановских.— Координац. химия, 1980, 6, № 3, с. 431.
8. Сахарова Ю. Г., Богодухова Т. И., Логинов В. И. О термическом разложении карбамидных соединений ацетатов элементов цериевой группы.— Журн. неорган. химии, 1979, 24, № 11, с. 2969.
9. Masłowska G., Baranowska A. Thermal decomposition of  $Cu(II)$  and  $Zn(II)$  complex salts with carboxylic acids.— In: Proc. 8th Conf. Coord. Chem Smolenice—Bratislava, 1980. Bratislava, 1980, p. 269—273.
10. Шарло Г. Методы аналитической химии.— М.: Химия, 1965.— 712 с.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование.— М.: Химия, 1970.— 256 с.
12. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.— М.: Химия, 1967.— 106 с.
13. Эмели Д., Финей Д., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения.— М.: Мир, 1968.— 300 с.
14. Ким Г. П., Иманакунов Б. И., Казыбаев С. А. Комплексные соединения диметилформамида с двухзарядным ионом кобальта.— Журн. неорган. химии, 1982, 27, № 12, с. 3190—3193.
15. Вдовенко В. И. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений.— М.; Л.: Химия, 1964.— 177 с.
16. Асланов Л. А., Ионов В. И., Кюкбаев И. Д. О влиянии радикалов R в монокарбоновых кислотах  $RCOOH$  на стереохимические функции карбоксильных групп в карбоксилатах редкоземельных элементов.— Координац. химия, 1976, 2, № 12, с. 1674—1680.
17. Bhave N. S., Kharat R. B. Synthesis, spectral and magnetic studies of co-ordination polymers of  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$  and  $Pd(II)$  with 2,6-dimercapto-4-amino-1,3,5-triazine (DAT).— J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981, 43, N 2, p. 414—416.

Одесский  
государственный университет

Поступила  
22.06.82

УДК 541.13

## КИНЕТИКА КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЯ В ГИДРАТИРОВАННОМ ЩЕЛОЧНОМ РАСПЛАВЕ

Б. Ф. Дмитрук, О. Г. Зарубицкий, Н. Н. Бабич

Расплавленные щелочи или солевые смеси, содержащие щелочи, используются в качестве реакционной и нагревательной среды для обработки деталей из алюминиевых сплавов: удаления нагара и смазки, очистки литья от керамики, термообработки [1—3]. Однако вопросу коррозионной устойчивости алюминия в гидроксидных расплавах уделяется недостаточно внимания. Сведения о взаимодействии алюминия с расплавленными щелочами относятся преимущественно к температуре, близкой и превышающей его температуру плавления. В частности,