

УДК 546.05

Синтез и исследование формиатов переходных металлов

Атаниязов О.Н., Жуманиязова М.Э., Хасанов Ш.Б.

Synthesis and study of formates of transition metals

Ataniyazov O.N., Jumaniyazova M.E., Khasanov Sh.B.

Известно, что формиаты 3d – металлов с амидами и тиоамидами являются прекурсорами для получения наноразмерных частиц металлов, их оксидов и сульфидов. Так, например, формамидный комплекс цинка используется как промежуточное соединение при выращивании нанопрутков из оксида цинка и дендритных плёнок цинка, а тиоацетамидный комплекс кадмия является прекурсором для получения сульфида кадмия. Очевидно, расширение ассортимента соединений – прекурсоров данного типа является весьма актуальной задачей.

Комплексные соединения иодидов цинка и кадмия с амидами и тиоамидами перспективны как исходные вещества для получения полииодидов, которые могут использоваться в качестве катодных материалов для источников тока с анодом из лития или другого активного металла или электропроводных материалов другого назначения [1].

В современной координационной химии в разделе химии твёрдого тела металлокомплексы, содержащие в лигандном окружении разные N, O – донорные центры, занимают особое место. Интерес к ним обусловлен тем, что исследование таких металлокомплексов развивается в связи с их использованием в качестве молекулярных магнетиков, каталитических систем, компонентов оптических регистрирующих сред и других. Они являются хорошими моделями для изучения проблемы конкурентной координации в химии комплексных соединений благодаря специфическому действию их окружения на стереохи-

мию полиэдров. В связи с этим представляется важным и актуальным поиск путей направленного синтеза полидентатных лигандов и на их основе металлокомплексов определенного состава и строения для решения теоретических и практических задач по созданию материалов нового поколения с заранее заданными свойствами (катализаторов, фото- и термохромных материалов, компонентов ИК-светофильтров, биологически активных веществ) [2].

Целью данной работы является определение оптимальных условий синтеза и выделения формиатов двухвалентных кобальта, никеля и меди из неорганических реагентов и муравьиной кислоты.

Обзор литературы показывает, что существует много способов синтеза формиатов переходных металлов. При этом запатентованными способами являются синтез действием формиата натрия на растворы водорастворимых солей данных металлов. Недостатком приведенных способов является трудность выделения полученного целевого продукта, так как получающиеся формиат металла и соль натрия (в основном глауберова соль) хорошо растворимы в воде и происходит загрязнение получаемого продукта солью натрия.

Нами для получения формиатов переходных металлов использованы карбонаты и основные карбонаты металлов (карбонат кобальта (II), карбонат никеля (II) и малахит). Взятые для опытов карбонаты и основные карбонаты были обработаны избытком муравьиной кислоты, но при этом ставились два варианта опытов. В первом варианте использова-

лась соль неактивированная механохимически, а во втором способе предварительно была произведена механическая активация путем растирания в фарфоровой ступке. При действии избытка муравьиной кислоты на безводные соли происходит выделение газа и получается раствор формиатов двухвалентных металлов. В первом варианте продолжительность реакции составила 3 часа на 0.100 моля малахита (при постоянном перемешивании), а в варианте с активированной солью, реакция протекало быстро и на растворение 0.100 молей малахита потребовалось 15 мин (при периодическом перемешивании). В обоих вариантах выпаривание полученных растворов приводит к получению сухого остатка представляющего собой тетрагидрат формиата переходного металла. Дальнейшее нагревание тетрагидратов при температуре 165°C с целью получения безводной соли приводит к разложению формиатов с образованием наночастиц металла. При этом формиатный остаток выполняет роль восстановителя. Поэтому для предотвращения разложения формиатов дальнейшее обезвоживание полученных солей проводили в сернокислой камере с использованием концентрированной серной кислоты. В результате данной операции нами получены дигидраты формиатов металлов.

Для определения состава полученных солей нами проведен элементный анализ. Количество металла определяли на полярографе

АВС 1.1 по методике [3, 4], количество углерода и водорода определяли сжиганием в токе кислорода [5]. Результаты элементного анализа приведены в таблице 1.

Таким образом, произведен синтез формиатов переходных металлов действием муравьиной кислоты на карбонаты и основные карбонаты металлов. Установлено, что предварительная механическая активация карбонатов и основных карбонатов приводит к повышению скорости реакции и к более полному протеканию реакции.

Литература

1. *Замилацков И.А.* Координационные соединения иодидов цинка и кадмия с амидами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Москва: 2007г. – 27 с.
2. *Резинских З.Г.* Комплексы Ni(II), Co(II), Fe(II) и Pd(II) бензаллилформазанов: синтез, строение, свойства: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ч.: 2008г. – 19 с.
3. 05-01-МВИ Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка в пробах питьевой, природных и очищенных сточных вод на полярографе с электрохимическим датчиком “Модуль ЕМ-04”. ПНД Ф 14.1:2.4.149-99 Аттестовано в ГП “ВНИИМ им. Д.И. Менделеева” Свидетельство о метрологической Аттестации №2420/144-01
4. ПНД Ф 16.1:2.2.2.3.46-06 Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм тяжелых металлов и токсичных элементов (кадмий Cd, свинец Pb, медь Cu, цинк Zn, висмут Bi, таллий Tl, серебро Ag,

Таблица 1

Результаты элементного анализа формиатов переходных металлов

Формула соединения	Ме, %		С, %		Н, %	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
$\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32,00	31,89	12,50	12,97	2,21	2,16
$\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31,50	31,89	13,20	12,97	2,50	2,16
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33,93	33,51	13,02	12,66	2,76	2,11

железо Fe, селен Se, кобальт Co, никель Ni, мышьяк As, сурьма Sb, ртуть Hg, марганец Mn) в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии.

5. *Климова В.А.* Основы микрометода анализа органических соединений. – Москва: Химия, 1967. – 19 с.

References

1. *Zamilackov I.A.* Koordinacionnye soedinenija iodidov cinka i kadmija s amidami [Coordination compounds of iodides of zinc and cadmium with amides]: Avto-ref. dis. ... kand. him. nauk. – Moscow: 2007. – 27p.

2. *Rezinskih Z.G.* Metallokompleksy Ni(II), Co(II), Fe(II) i Pd(II) benzalilformazanov: sintez, stroenie, svojstva [The metal Ni (II), Co (II), Fe (III) and Pz (II) benzalilformazanov: synthesis, structure, properties]: Avtoref. dis. ... kand. him. nauk. 2008. – 19 p.

3. 05-01-MVI Metodika vypolnenija izmere-nij massovoj koncentracii ionov medi, svinca, kadmija i cinka v probah pit'evoj, prirodnyh i ochishhennyh stochnyh vod na poljarografe s jelektrohimicheskim datchikom "Modul' EM-04" [Methods of measurement of the mass concentration of ions of copper, lead, cadmium and zinc in samples of potable, natural and

treated wastewater at polarograph with electrochemical sensor "module EM-04"]. PND F 14.1:2:4.149-99 Attestovano v GP "VNIIM im. D.I. Mendeleeva" Svidetel'stvo o metrologicheskoj Attestacii №2420/144-01.

4. PND F 16.1:2:2.2:2.3.46-06 Metodika vypolnenija izmerenij massovoj doli kislotorastvorimyh form tjazhelyh metallov i toksichnyh jelementov (kadmij Cd, svinec Pb, med' Cu, cink Zn, vismut Bi, tallij Tl, srebro Ag, zhelezo Fe, selen Se, kobal't Co, nikel' Ni, mysh'jak As, sur'ma Sb, rtut' Hg, marganec Mn) v pochvah, gruntah, donnyh otlozhenijah, osadkah stochnyh vod metodom inverсионной vol'tamperometrii [Methods of measurement of the mass fraction of acid-soluble forms of heavy metals and toxic elements (cadmium Cd, lead Pb, copper Cu, zinc Zn, Bi Bi, thallium Tl, silver Ag, iron Fe, selenium Se, cobalt Co, nickel Ni, arsenic As, antimony Sb, Hg Hg, Mn Mn) in soil, soil, sediment, sewage sludge by stripping voltammetry.].

5. *Klimova V.A.* Osnovy mikrometoda analiza organicheskikh soedinenij [Basics micromethod analysis of organic compounds]. – Moscow: Himija, 1967. – 19 p.

Статья поступила в редакцию 1 декабря 2015 г.

Ataniyazov Otaniyaz Нуруллаевич – магистрант, Ургенчский государственный университет, факультет Естественных наук, г. Ургенч, Узбекистан. E-mail: shadlik@mail.ru

Жуманиязова Мукаддас Эгамбердиевна – преподаватель кафедры «Химия», Ургенчский государственный университет, факультет Естественных наук, г. Ургенч, Узбекистан. E-mail: j_muqaddas@mail.ru

Хасанов Шодлик Бекпулатович – заведующий кафедрой «Химия», Ургенчский государственный университет, факультет Естественных наук, г. Ургенч, Узбекистан. E-mail: shadlik@mail.ru

Ataniyazov Otaniyaz Nurullaevich – Undergraduate student, Urgench State University, Urgench, Uzbekistan. E-mail: shadlik@mail.ru

Jumaniyazova Mukaddas Egamberdievna – Teacher, Department of "Chemistry", Urgench State University, Urgench, Uzbekistan. E-mail: j_muqaddas@mail.ru

Khasanov Shodlik Bekpulatovich – Head of Department of "Chemistry", Urgench State University, Urgench, Uzbekistan. E-mail: shadlik@mail.ru