

ზოგიერთ d-მეტალთა ტეტრათიარსენატის კომპლექსწარმოქმნის უნარი დიეთილამინთან

იზოლდა დიდბარიძე¹, მაია რუსია², ნოდარ ჩიგოგვიძე³, ნესტანი ბრეგაძე⁴

¹აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, ასოცირებული პროფესორი.

²ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, ასოცირებული პროფესორი.

³საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი. პროფესორი
<https://orcid.org/0000-0003-1303-8510>

⁴აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

ა ბ ს ტ რ ა ქ ტ ი

სინთეზირებული და შესწავლილია d-მეტალთა ტეტრათიარსენატების კოორდინაციული ნაერთები დიეთილამინთან ზოგადი ფორმულით: $[Ag(DEA)_2]_3AsS_4$ და $[M(DEA)_4]_3(AsS_4)_2$, სადაც $M = Cu(II), Zn(II)$ და $Cd(II)$. ისინი სხვადასხვა შეფერილობის წვრილდისპერსიული ნაერთებია, მათი შედგენილობა და აღნაგობა, გარდა ქიმიური ანალიზისა, შესწავლილია იწ სპექტროსკოპიული, რენტგენო- და თერმოგრაფიული ანალიზის მეთოდებით. დადგენილია, რომ მიღებული კოორდინაციული ნაერთები წარმოადგენენ კათიონურ კომპლექსებს, ლიგანდი მონოდენტურია, ხოლო ტეტრათიარსენატ-იონი იმყოფება გარე სფეროში. შესწავლილია მიღებული კომპლექსნაერთების თერმული მდგრადობა და თერმოლიზის სავარაუდო პროცესი.

საკვანძო სიტყვები: d-მეტალთა ტეტრათიარსენატები, დიეთილამინი, კოორდინაციული ნაერთები

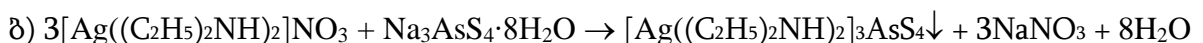
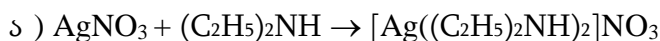
სინთეზირებულია $Ag(I), Cu(II), Zn(II)$ და $Cd(II)$ -ის ტეტრათიარსენატების კოორდინაციული ნაერთები დიეთილამინთან ზოგადი ფორმულით: $[Ag(DEA)_2]_3AsS_4$ და $[M(DEA)_4]_3(AsS_4)_2$, სადაც $M = Cu(II), Zn(II)$ და $Cd(II)$. შემუშავებულია მათი სინთეზის ოპტიმალური პირობები. მიღებული კოორდინაციული ნაერთების შედგენილობა და აღნაგობა,

გარდა ქიმიური ანალიზისა, დადგენილია კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით - რენტგენოგრაფიული ანალიზისა და იწ სპექტროსკოპიული მეთოდით. შესწავლილია მიღებულ კომპლექსნაერთთა თერმობიზის პროცესი.

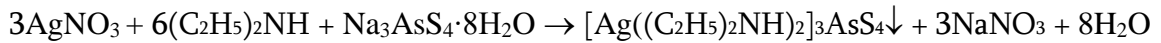
დარიშხანშემცველ არაორგანულ ნაერთთაგან ყველაზე სრულყოფილად დარიშხანმჟავას ნაერთებია შესწავლილი. რაც შეეხება ტეტრათიოარსენატებს, გარდა ტუტემეტალთა შესაბამისი ნაერთებისა, ჩვენი კვლევის დაწყებამდე სუსტად იყო შესწავლილი. არადა კვლევის წარმოება დარიშხანის ქიმიის ამ მიმართულებით პერსპექტიულია, რადგან გამოსავალი მასალა - დარიშხანის სულფიდური ფორმები ჩვენი ქვეყნის მინერალური რესურსია. ჩვენს მიერ უკვე სინთეზირებული და შესწავლილია d-მეტალთა ტეტრათიოარსენატები აღნიშნული ნედლეულის გამოყენებით[1], ახლა კი განვაგრძობთ კვლევას მათი კომპლექსწარმომქმნელი უნარის შესწავლისათვის. მიზნად დავისახეთ მიგველო და შეგვესწავლა d-მეტალთა ტეტრათიოარსენატების კოორდინაციული ნაერთები დიეთილამინთან. ამ შემთხვევაში, ისევე როგორც ამიაკატების მიღებისას გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს მეორეული ამინის აზოტის გაზიარებელი ელექტრონების არსებობას. აქედან გამომდინარე, მოველოდით მთელ სერიას d-მეტალთა ტეტრათიოარსენატების კოორდინაციული ნაერთებისას დიეთილამინთან, რაც შესაძლებლობას მოგვცემდა გაგვერკვია მსგავსება-განსხვავება შესაბამის ამიაკატებთან[2]. მრავალმა ექსპერიმენტმა დაგვარწმუნა, რომ მიუხედავად ქიმიურ ქცევაში დიდი მსგავსებისა ერთ- და ორჩანაცვლებული ამინებისა ამიაკთან, ისინი მაინც აშკარად განსხვავდებიან.

ჩვენს მიერ სინთეზირებულია ვერცხლ(I)-ის, სპილენძ(II)-ის, თუთიისა და კადმიუმის ტეტრათიოარსენატის კოორდინაციული ნაერთები დიეთილამინთან. საქმე ის არის, რომ დიეთილამინის ურთიერთქმედებისას გარდამავალ მეტალთა ხსნად მარილებზე, უმრავლეს შემთხვევაში მაშინვე ილექება წყალში უხსნადი ნივთიერებები, რომელთა მოქმედებით ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატის წყალხსნარზე მიზნობრივი პროდუქტის მიღება თითქმის შეუძლებელია რეაქციის ჰეტეროგენურობის გამო. ამიტომ, როგორც აღინიშნა სინთეზირებულია მხოლოდ ოთხი კომპლექსნაერთი d-მეტალთა ტეტრათიოარსენატისა დიეთილამინთან.

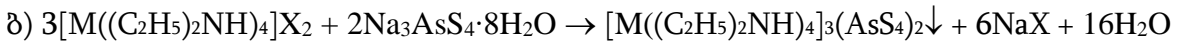
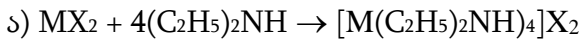
მიზნობრივი კოორდინაციული ნაერთების მისაღებად გამოსავალ ნივთიერებებად გამოვიყენეთ ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატი(V) - $\text{Na}_3\text{AsS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [3,4], d-მეტალთა წყალში ხსნადი მარილები, ხოლო ლიგანდად - დიეთილამინი $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. სინთეზირებულ ამინატთა წარმოქმნა შეიძლება აიხსნას შემდეგ თანმიმდევრულ რეაქციათა ერთობლიობით (სქემა 1).



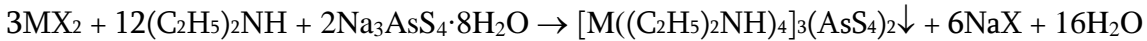
ან შეჯამებულად



ბოლო, როცა M = Cu(II), Zn და Cd, მაშინ



ან შეჯამებულად



სადაც X = CH₃COO⁻, NO₃⁻ ან 1/2SO₄²⁻

სქემა 1

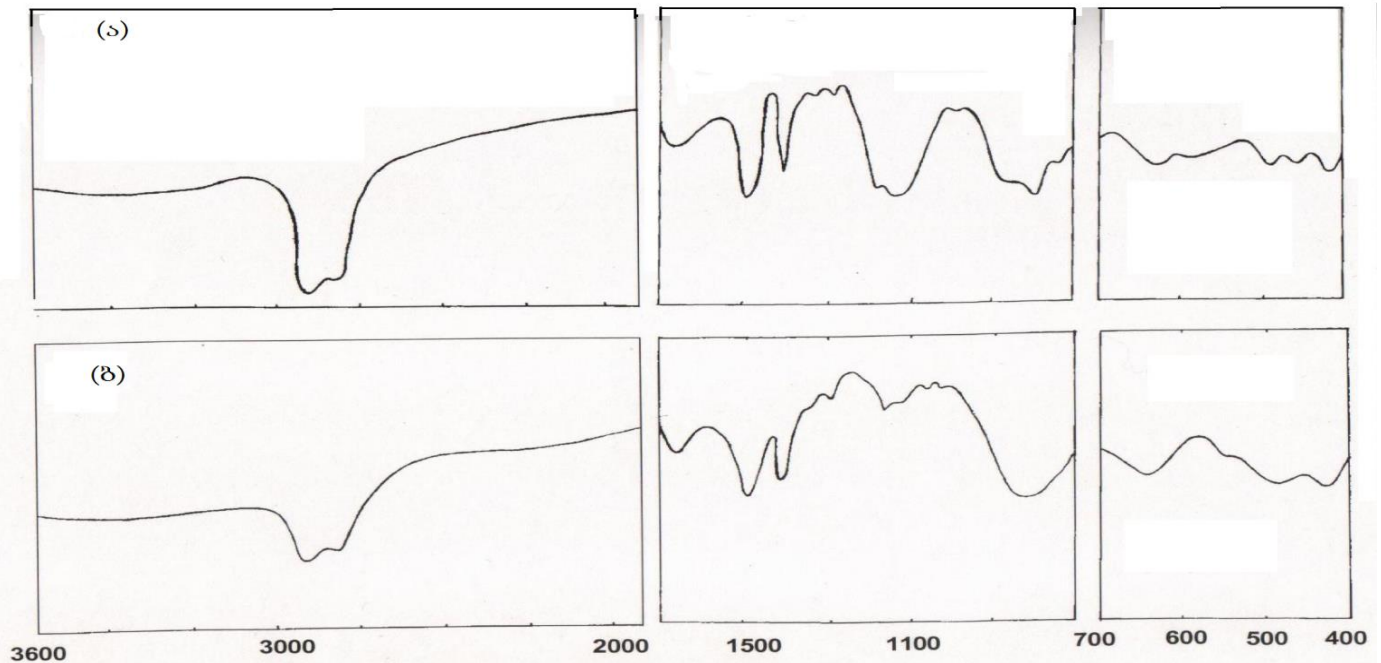
სინთეზირებული ნაერთები წარმოადგენს სხვადასხვა შეფერილობის წვრილკრისტალურ ნივთიერებებს, არ იხსნებიან წყალში და სპირტში, ასევე ტუტეებშიც (მცირედ ხსნადია თუთიის მარილი). მჟავებთან (HCl, H₂SO₄) მათი ურთიერთქმედება რთულად მიმდინარე პროცესია, თუმცა შეიძლება აღინიშნოს, რომ რეაქციის ერთ-ერთ პროდუქტს დარიშხან(V)-ის სულფიდი წარმოადგენს.

აღნიშნულ ნაერთთა შედგენილობა და აღნაგობა, გარდა ელემენტური ანალიზის დასტურდება აგრეთვე იწვევს სპექტროსკოპიის მონაცემებით და რენტგენოფაზური გამოკვლევების შედეგებით. საკვლევ ნივთიერებათა ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტა მოტანილი ცხრილი 1.

ცხრილი 1. სინთეზირებული [Ag(DEA)₂]₃AsS₄ და [M(DEA)₄]₃(AsS₄)₂-ის ტიპის კომპლექს-ნაერთების ელემენტური ანალიზის მონაცემები და გამოსავლიანობა

| № | კომპლექსნაერთის ფორმულა | ფერი | ელემენტური ანალიზი | | | | გამოსავ-ლიანობა % |
|---|--|------------|------------------------|--------|--------|--------|-------------------|
| | | | გამოთვლილია/ნაპოვნია % | | | | |
| | | | M | As | N | S | |
| 1 | [Ag((C ₂ H ₅) ₂ NH) ₂] ₃ AsS ₄ | შავი | 33,58/ | 7,77/ | 8,70/ | 13,26/ | 95,9 |
| | | | 33,42 | 7,84 | 8,63 | 1,33 | |
| 2 | [Cu((C ₂ H ₅) ₂ NH) ₄] ₃ (AsS ₄) ₂ | შავი | 13,04/ | 10,19/ | 11,41/ | 17,39/ | 94,1 |
| | | | 12,96 | 10,26 | 11,34 | 17,48 | |
| 3 | [Zn((C ₂ H ₅) ₂ NH) ₄] ₃ (AsS ₄) ₂ | ყვითელი | 13,27/ | 10,15/ | 11,37/ | 17,32/ | 94,9 |
| | | | 13,32 | 10,21 | 11,28 | 17,39 | |
| 4 | [Cd((C ₂ H ₅) ₂ NH) ₄] ₃ (AsS ₄) ₂ | ნაცრისფერი | 20,83/ | 9,26/ | 10,37/ | 15,81/ | 95,0 |
| | | | 20,79 | 9,35 | 10,24 | 15,72 | |

იწ სპექტრების (სურ.1) განხილვიდან ჩანს, რომ სინთეზირებულ ნაერთებში შეინიშნება AsS_4^{3-} ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები: ვალენტური რხევისათვის 420 სმ^{-1} [5], ხოლო დეფორმირებული რხევის - 470 სმ^{-1} უბანში [6]. შთანთქმის იწ სპექტრების შესწავლით დავრწმუნდით, რომ ლიგანდსა და კომპლექსწარმომქმნელს შორის ბმა, როგორც მოსალოდნელი იყო ხორციელდება მეორეული ამინის აზოტის მეშვეობით და რომ ლიგანდი მონოდენტურია, ხოლო ტეტრათიოარსენატ-იონი იმყოფება გარე სფეროში. ყოველივე ეს ადასტურებს, რომ მიღებული ნივთიერებები წარმოადგენენ d-მეტალთა ტეტრათიოარსენატების კოორდინაციულ ნაერთებს დიეთილამინთან.



სურათი 1. იწ სპექტროგრამები: ა) $[Ag(DEA)_2]_3AsS_4$; ბ) $[Cd(DEA)_4]_3(AsS_4)_2$

შევისწავლეთ აგრეთვე, სინთეზირებულ ნაერთთა რენტგენოგრაფიული გამოკვლევის მონაცემები (ცხრ.2), რომელთა მიხედვით, თანახმად მიხევეს კლასიფიკაციისა [7,8], მიღებული ნაერთები მიეკუთვნებიან სულფომარილების ქვეჯგუფს. გათვლებმა აჩვენეს, რომ ისინი კრისტალდებიან რომბულ სინგონიაში. მიღებული კომპლექსნაერთებიდან ორი, კერძოდ, თუთიისა და კადმიუმის მარილები, ძალიან წვრილდისპერსიულებია, ამიტომ მივიღეთ პრაქტიკულად ორიენტირებული რენტგენოგრამები. ეს კიდევ ერთხელ ადასტურებს იმ ფაქტს, რომ კათიონის ბუნება გავლენას ახდებს სტრუქტურის მოწესრიგებულობაზე და რომ თუთია და კადმიუმი იწვევს წვრილკრისტალური ფაზის წარმოქმნას, უახლოვდებიან რა რენტგენოამორფულ მდგომარეობას. რენტგენოგრაფიული გამოკვლევის შედეგებმა იმაშიც

დაგვარწმუნა, რომ სინთეზირებული ნაერთები არ შეიცავენ გამოსავალ ნივთიერებებს მინარევის სახითაც კი.

თერმოგრაფიული ანალიზის მეთოდით შევისწავლეთ საკვლევი კოპლექსური ნაერთების თერმული ქცევა გახურებისას 20-1000°C ტემპერატურულ ინტერვალში. თერმოგრაფიგრამების (სურ.2) კვლევამ გვიჩვენა, რომ მიღებულ ნაერთთა თერმოლიზი თითქმის ერთტიპიურად მიმდინარეობს.

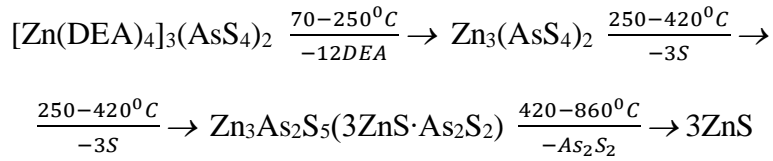
ცხრილი 2. ზოგიერთ d-მეტალთა ტეტრათიოარსენატის დიეთილამინური კოპლექსის რენტგენოფაზური ანალიზის შედეგები

| [Ag(DEA) ₂] ₃ AsS ₄ | | [Cu(DEA) ₄] ₃ (AsS ₄) ₂ | | [Zn(DEA) ₄] ₃ (AsS ₄) ₂ | | [Cd(DEA) ₄] ₃ (AsS ₄) ₂ | |
|---|-------|---|-------|---|-------|---|-------|
| I/I ₀ | D α/n | I/I ₀ | D α/n | I/I ₀ | D α/n | I/I ₀ | D α/n |
| 4 | 8,40 | 20 | 8,70 | 20 | 5,510 | 100 | 3,302 |
| 3 | 6,56 | 20 | 6,49 | 15 | 4,732 | 100 | 3,190 |
| 3 | 6,25 | 40 | 6,336 | 50 | 4,806 | 50 | 3,07 |
| 3 | 5,886 | 20 | 5,068 | 20 | 3,416 | 50 | 2,978 |
| 6 | 5,30 | 10 | 4,48 | 60 | 3,138 | 50 | 2,05 |
| 4 | 3,56 | 10 | 4,23 | 100 | 3,748 | 50 | 2,014 |
| 3 | 3,387 | 10 | 3,95 | 30 | 3,678 | 80 | 1,750 |
| 6 | 3,03 | 30 | 3,693 | 90 | 3,215 | 20 | 1,650 |
| 5 | 2,80 | 90 | 3,186 | 100 | 3,028 | 20 | 1,530 |
| 8 | 2,564 | 100 | 2,755 | 20 | 2,627 | 20 | 1,478 |
| 10 | 2,398 | 20 | 2,515 | 35 | 2,10 | 15 | 1,447 |
| 5 | 2,10 | 15 | 2,119 | 40 | 1,89 | | |
| 2 | 2,04 | 50 | 1,885 | 40 | 1,83 | | |
| 1 | 1,886 | 10 | 1,759 | 50 | 1,881 | | |
| 1 | 1,850 | 15 | 1,728 | 15 | 1,719 | | |

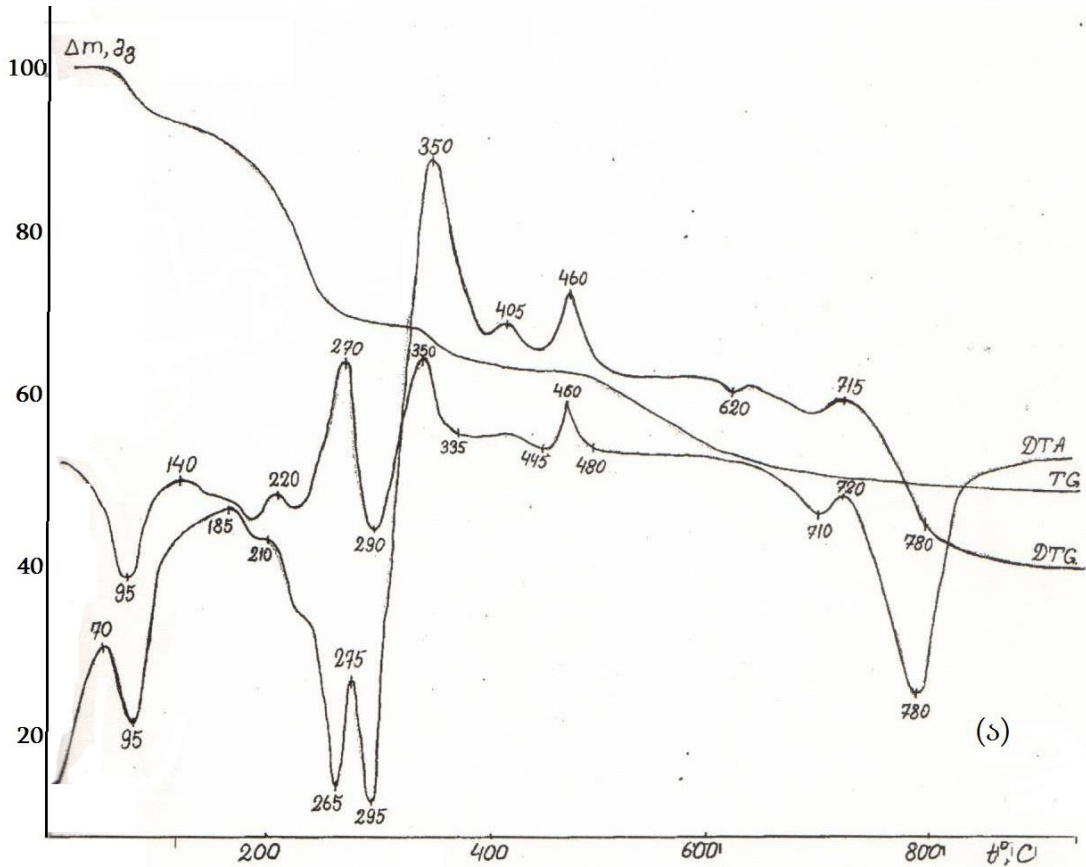
მაგალითისთვის განვიხილოთ [Zn(DEA)₄]₃(AsS₄)₂ - ის თერმოლიზი. ნიმუშის დაშლა იწყება ლიგანდის - დიეთილამინის მოწყვეტით, რომელიც სრულად სცილდება 70-250°C -ის ტემპერატურულ ინტერვალში, აღინიშნება ერთი დიდ ენდოფექტი, მინიმუმით 110°C -ზე. მასის კლება ამ ინტერვალში შეადგენს 58,8%-ს (თეორიული - 59,2%). მასის შემდგომი კლება 6,2% ხდება 250-420°C-ის ინტერვალში, რაც უნდა შეესაბამებოდეს 3 მოლი გოგირდის მოწყვეტას (თეორიული - 6,5%), ხოლო 420-860°C -მდე მასის კლებამ შეადგინა 7,5%, რაც ეთანადება დარიშხანის სულფიდური ფორმის (As₂S₂) მოცილებას (თეორიული 7,8%). თერმოგრაფიკული ანალიზის მონაცემებიდან ჩანს, რომ ლიგანდის სრულად ჩამოცილების შემდეგ ნიმუშის თერმული დაშლა გრძელდება ისე, როგორც შესაბამისი ნორმალური მარილის შემთხვევაში [9]. მიღებულ შედეგებს

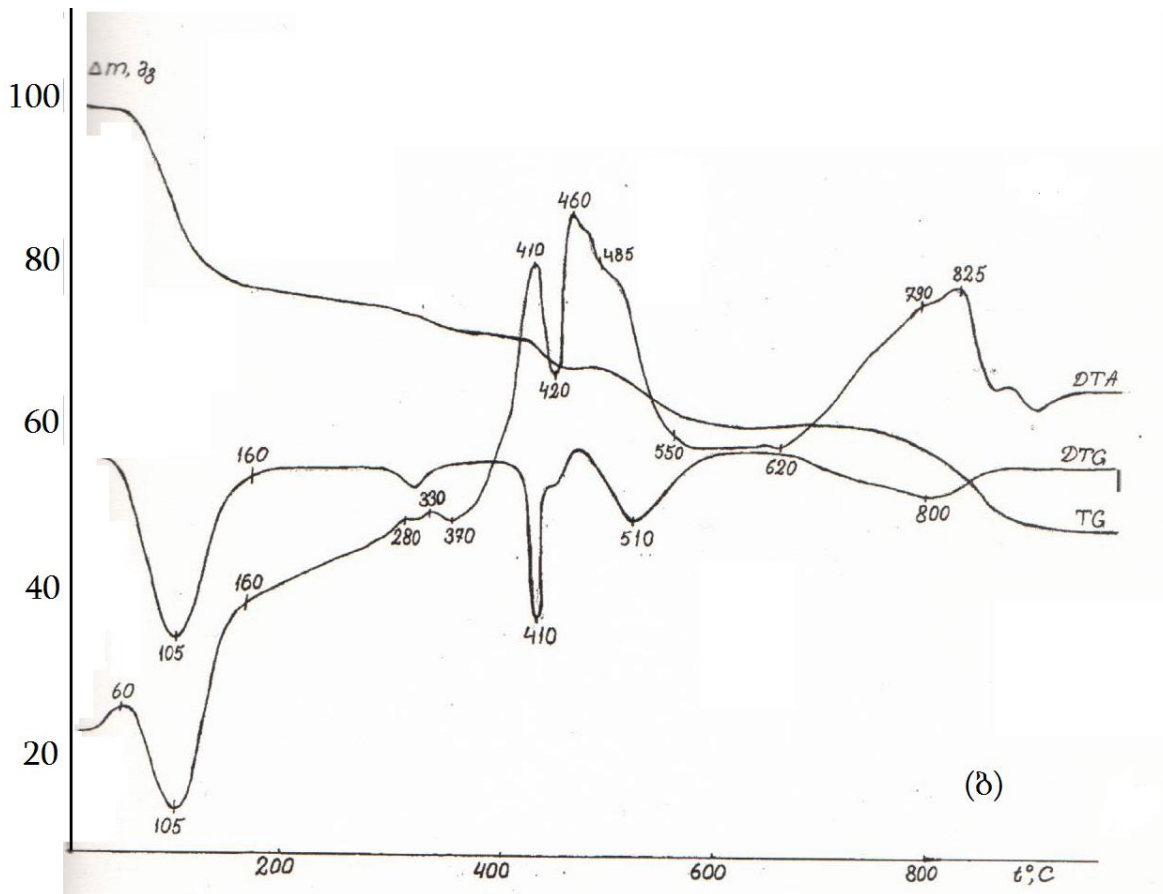
ასევე ადასტურებს ლიტერატურაში აღწერილი შუალედური პროდუქტების თერმული დაშლის პროცესები, აგრეთვე სხვასხდხვა ეტაპზე წარმოქმნილი ნაშთების შედგენილობის ანალიზი [10].

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, ნიმუშის - ტეტრადიეთილამინთუთიისტეტრათიოარსენატის თერმული დაშლის საალბათო სქემა შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვადგინოთ (სქემა2).



სქემა 2





სურათი 2. სინთეზირებულ ნაერთთა თერმოგრაფიკამები:

ა) $[Zn(DEA)_4]_3(AsS_4)_2$; ბ) $[Cd(DEA)_4]_3(AsS_4)_2$

ამრიგად, ჩატარებულმა კვლევებმა გვიჩვენა, რომ ვერცხლ(I)-ის, სპილენძ(II)-ის თუთიისა და კადმიუმის დიეთილამინატების, მათი ინდივიდუალურ მდგომარეობაში გამოყოფის გარეშე, ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატით დამუშავებისას მიმდინარეობს მიმოცვლის რეაქცია შესაბამისი კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნით, რომელთა ინდივიდუალობას ადასტურებს ჩატარებული ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური კვლევები.

ლიტერატურა

1. I I. Didbaridze, M. Rusia, K. Rukhaia, Synthesis and Study of Tetrathioarsenates of d10-Metals, Earth Sciences. Special Issue: Modern Problems of Geography and Anthropology. Volume 4, Issue 5-1, September 2015 , pp. 84-87. doi: 10.11648/j.earth.s.2015040501.25
2. I. Didbaridze, M. Rusia, K. Rukhaia, Synthesis Tetrathioarsenate as a Precipitant of Ammoniate Ions of Transitional Metals, Earth Sciences. Special Issue: Modern Problems of Geography and Anthropology. Volume 4, Issue 5-1, September 2015, pp.88-90. doi:10.11648/j.earth.s.2015040501.26
3. G.M. Brauer. Guide to inorganic synthesis. Moscow: “World”(in Rus.)1985, vol. 2, 126-127.

4. იზოლდა დიდბარიძე, ნოდარ ლევიშვილი, მაია რუსია, ხათუნა ბარბაქაძე, ზურაბ ფაჩულია. დარიშხანშემცველი წარმოების ნარჩენები, როგორც მატერიალური რესურსი ახალი ნაერთების მისაღებად. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია. ტ.39, №3-4, 2013, გვ.143-149.
5. K. Nakamoto, IR and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, New York, 1986, 324.
6. P.P. Shagidulin, I. Izosimova. (As=S) in IR and KR Spectra. *Izvestia of the Academy of Sciences of USSR. Chem. Ser.*, 1976, 5, I, 863.
7. V.I. Mikheev, E.P. Saldau. Roentgenmetrical denerminant of minerals.Leningrad.«Недра» (in Rus.). 1965, vol. 2. 347 p.
8. G. Lipson, G. Stipl. Interpretation of Pouder Roentgenogrames. Moscow: “World” (in Rus.). 1972, v.2, 384 p.
9. ი. დიდბარიძე, ბ. გოგიჩაიშვილი, მ. რუსია, ნ. ბრეგაძე, კ. ხვიჩია, ე. ვაშაყმაძე. d-მეტალთა ტეტრაათიო არსენატების თერმული დაშლა გახურებისას. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია. ტომი 43, № 2, 2017, გვ.153-158.
10. N. Lekishvili, M. Rusia, L. Arabuli, Kh. Barbakadze, I. Didbaridze, M. Samkharadze. Arsenic and stibium advanced compounds with specific properties. ”Universali”, 2014.

Complexing ability of some d-metal tetrathiarsenates with diethylamine

Izolda Didbaridze¹, Maia Rusia², Nodar Chigogidze³, Nestan Bregadze⁴

¹Akaki Tsereteli State University, Doctor of Chemistry, Associate Professor.

²Tbilisi State University, Doctor of Chemistry, Associate Professor

³Georgian Technical University, Doctor of Chemistry, Professor

⁴Akaki Tsereteli State University, Doctor of Chemistry

SUMMARY

Coordination compounds of d-metal tetrathiarsenates with ethylenediamine have been synthesized and studied according to the general formula: $[Ag(DEA)_2]_3AsS_4$ and $[M(DEA)_4]_3(AsS_4)_2$ where M= Cu(II), Zn(II) and Cd (II). The synthesized compounds are weakly crystalline substances of various colors. Their composition and structure have been established by IR spectral, elemental, X-ray and thermographic analysis. It is shown that the bond between the ligand and the complexing agent, obtained through nitrogen atoms and the tetrathiarsenate ion, is located in the outer sphere of the complex. The thermal stability and decomposition of the obtained compounds were studied.