

*Е.Г. Ильина***Октаноаты серебра и кадмия —
синтез и физико-химические свойства***E.G. Iina***Octanoates of Silver and Cadmium —
Synthesis and Physico-Chemical Properties**

Синтезированные октаноаты серебра и кадмия исследованы методами химического, рентгенофазового, термогравиметрического и ИК-спектроскопического анализов, установлен их состав. Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученные октаноаты не содержат примесей исходных веществ. Химический анализ исследуемых октаноатов на содержание металла показал, что синтезированные соединения соответствуют составам $\text{AgC}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ и $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$. Термогравиметрический и ИК-спектроскопический анализы подтвердили отсутствие дополнительных лигандов. В ИК-спектре октаноата кадмия расщепление валентных симметричных и антисимметричных колебаний позволяет предположить наличие нескольких типов координации анионов кислоты к атому металла. Продуктами разложения, согласно расчетам убыли массы по термограммам, являются Ag и CdO, что было подтверждено также результатами рентгенофазового анализа твердых остатков. Результаты термогравиметрического анализа согласуются с имеющимися в литературе данными о термической устойчивости солей карбоновых кислот, изменяющейся в последовательности: серебряные < медные < кадмиевые < цинковые < бариевые < кальциевые.

Ключевые слова: алканоат, октаноат, кадмий, серебро, ИК-спектр, термогравиметрия.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-34

Алканоаты металлов, в том числе и алканоаты 4d-элементов, благодаря их особым физико-химическим свойствам могут использоваться как водоотталкивающие материалы, смягчающие агенты, смазки, осушители лаков и красок, в косметике, в производстве пестицидов и др. Кроме того, алканоаты металлов все чаще стали применяться в органическом синтезе в качестве катализаторов, а также для качественного и количественного анализов многих элементов [1, с. 159; 2, с. 3–4; 3, с. 173]. Широкий диапазон областей применения этих соединений обусловлен спектром принципиальных особенностей их строения и свойств, из числа которых важнейшими являются следующие: растворимость в органических и неор-

Synthesized octanoates of silver and cadmium have been studied by chemical, X-ray phase, thermogravimetric, and IR-spectroscopic methods of analysis, their composition has been defined. By means of X-ray phase analysis method it has been established that the obtained octanoates contain no impurities of initial substances. Metals content identification test of octanoates under study has shown that the synthesized compounds correspond to $\text{AgC}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ and $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$. Thermogravimetric and IR-spectroscopic analysis have confirmed the lack of additional ligands. In IR spectrum of cadmium octanoate the splitting of valent symmetric and antisymmetric fluctuations allows to assume the existence of several types of coordination of anions of acid to the atom of metal. Decomposition products, according to the calculations of the decrease of mass on thermograms, are Ag and CdO, which has also been confirmed by the results of solid residues X-ray phase analysis. The results of thermogravimetric analysis are confirmed by the available literature data on thermal stability of salts of carbonic acids changing in the following sequence: silver copper cadmium zinc barium calcium.

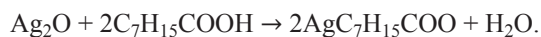
Key words: alcanoate, octanoate, silver, cadmium, IR-spectrum, thermogravimetry.

ганических растворителях, полярность, основность, способность к конформационным превращениям. Термическая устойчивость алканоатов металлов, с одной стороны, и относительно невысокие температуры разложения (порядка 200–300 °С) — с другой, позволяют использовать подобные соединения в различных областях химической промышленности. Так, термическим разложением алканоатов металлов получают тонкие оксидные и металлические пленки [4, с. 2301]. Поэтому исследование физико-химических свойств карбоксилатов металлов представляет не только научный, но и практический интерес.

В данной работе изучены некоторые физико-химические свойства октаноата серебра и октаноата кадмия.

В основу синтеза положена методика синтеза карбоксилатов металлов, предложенная в [4, с. 2301–2302] и адаптированная для вышеуказанных октаноатов.

Октаноат серебра получен путем добавления двукратного избытка октановой кислоты к оксиду серебра при постоянном перемешивании:



Реакция проходила при комнатной температуре. По мере приливания октановой кислоты темно-коричневый порошок оксида серебра переходил в осадок белого цвета. После завершения реакции, когда весь оксид серебра вступил в реакцию, полученный осадок был отфильтрован на стеклянном фильтре. Для удаления избытка октановой кислоты оса-

док был промыт несколькими порциями горячего гексана, в котором кислота растворяется, а на фильтре остается чистое вещество. После этого вещество высушивали в эксикаторе, в темноте при комнатной температуре в течение нескольких дней.

Полученный октаноат серебра представляет собой вещество белого цвета, которое не растворимо в воде, мало растворимо в органических растворителях, хорошо растворяется в разбавленной и концентрированной азотной кислоте. Необходимый для синтеза октаноата серебра оксид Ag_2O был получен по методике [5, с. 336.].

Октаноат кадмия получен по тому же типу взаимодействия путем нагревания безводного карбоната кадмия в пятикратном избытке октановой кислоты:



В процессе реакции соль кадмия полностью растворилась в кислоте, и раствор приобрел светло-коричневый цвет. После завершения реакции смесь охладили до комнатной температуры, добавили ацетон для высаливания октаноата кадмия. Выпавший осадок был отфильтрован на стеклянном фильтре. Для того чтобы получить продукт большей чистоты, полученный осадок перекристаллизовывали из горячего гексана. После этого вещество высушивали на воздухе в течение двух суток.

Полученный октаноат кадмия представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета, не растворимый в воде и растворимый в некоторых органических растворителях (в гексане и спирте при нагревании) и минеральных кислотах.

Индивидуальность и состав октаноата серебра и октаноата кадмия подтверждены методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, химического и термогравиметрического анализов.

Рентгенофазовый анализ полученных октаноатов серебра и кадмия проведен с целью идентификации веществ и подтверждения отсутствия в синтезированных соединениях исходных веществ. Исследование проводили на приборе ДРОН-2 с кобальтовым K_α излучением (Ni-фильтр). Анализ результатов рентгенофазового анализа показал, что оба вещества имеют кристаллическую структуру, на рентгенограммах имеются четкие и достаточно интенсивные сигналы. Штрихрентгенограммы приведены на рисунках 1 и 2.

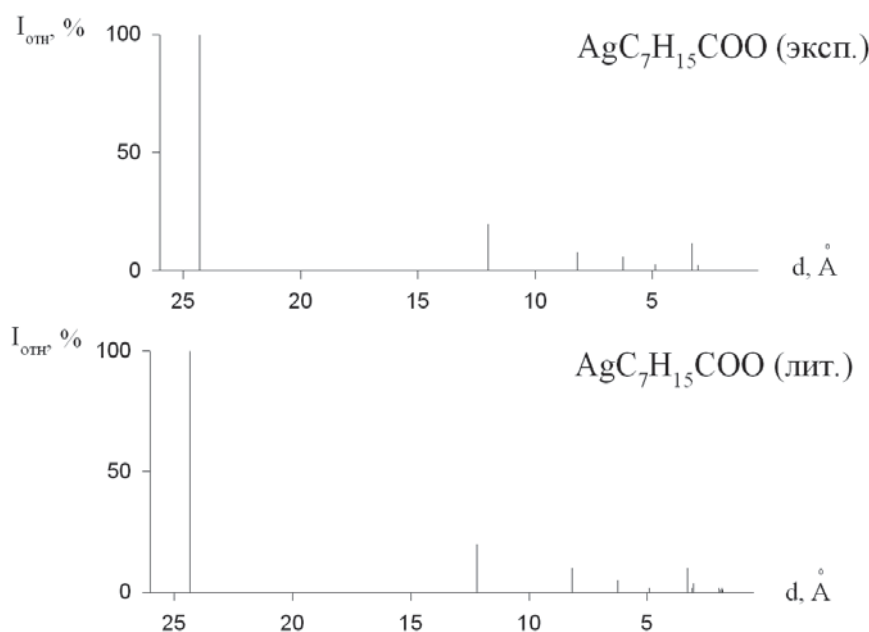


Рис. 1. Штрихрентгенограммы октаноата серебра

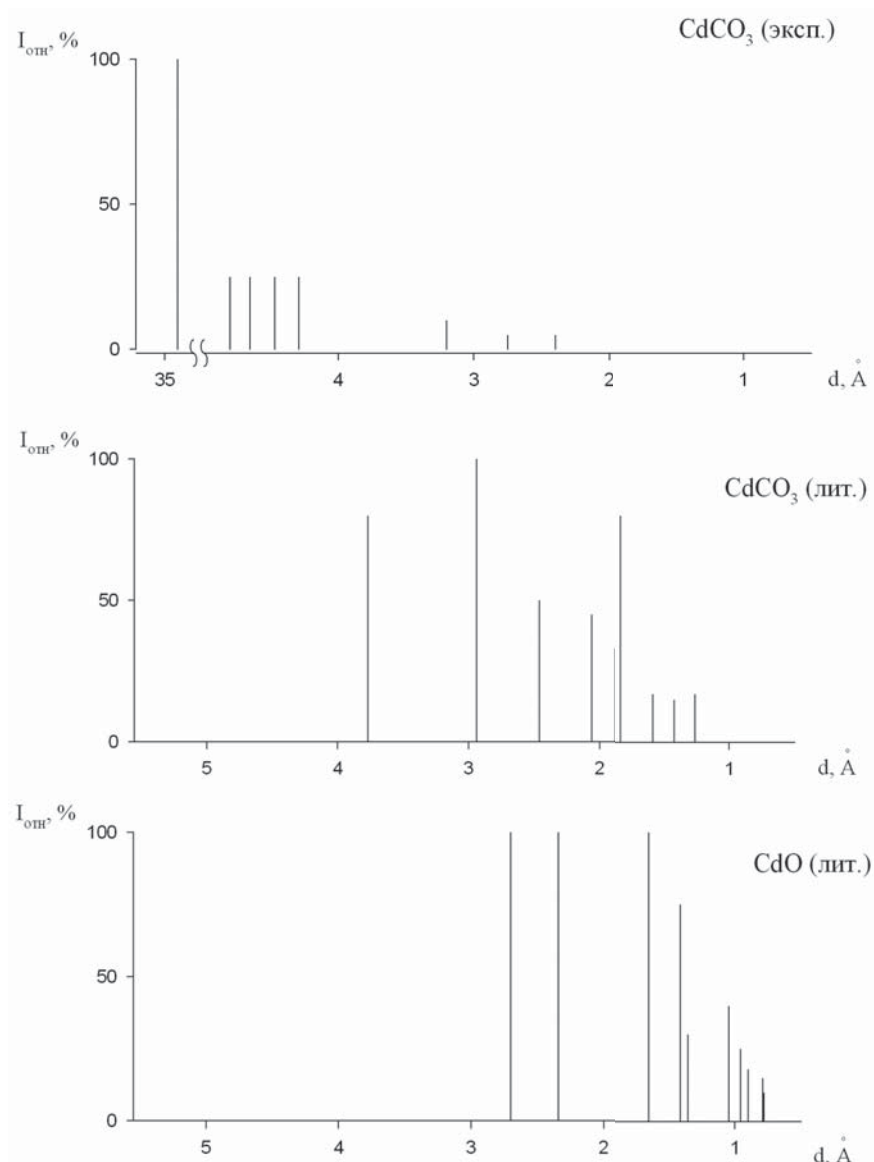


Рис. 2. Штрихрентгенограммы октаноата кадмия

Рефлексов, соответствующих исходным веществам, а также веществам, которые могли быть побочными продуктами или появиться в результате разложения исходных веществ, нет. Сравнение штрихрентгенограммы синтезированного октаноата серебра с данными картотеки JCPDS для этого вещества показало их идентичность. Данных по рентгенофазовому анализу октаноата кадмия в картотеке JCPDS не найдено. Следовательно, в пределах чувствительности метода (1% примеси) можно сделать вывод о том, что реакции прошли полностью и получены чистые индивидуальные вещества.

Для подтверждения состава синтезированных октаноатов проведен количественный анализ на ионы металлов. Количественный анализ на ионы серебра Ag^+ проводили по методу Фольгарда [6,

с. 807], на ионы Cd^{2+} — комплексометрическим методом [7, с. 264]. Содержание серебра в исследуемом веществе составило $(42,9 \pm 0,1)\%$, что соответствует теоретическому содержанию серебра (42,80%) в соединении состава $\text{AgC}_7\text{H}_{15}\text{COO}$. Содержание кадмия в исследуемом веществе составило $(28,1 \pm 0,1)\%$, что соответствует теоретическому содержанию кадмия (28,14%) в соединении состава $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$.

ИК-спектры полученных октаноатов серебра и кадмия были сняты на приборе Specord RI 75 в интервале частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы для снятия ИК-спектров готовили в виде таблеток с KBr (квалификации «для спектроскопических исследований»), содержащих 1% исследуемого вещества. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты ИК-спектроскопического исследования октаноатов кадмия и серебра

Частота, см ⁻¹		Отнесение полос
AgC ₇ H ₁₅ COO	Cd(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	
2960, 2920, 2905	2955, 2915	ν_s (CH ₃), ν_s (CH ₂), ν_{as} (CH ₂)
2855	2840	ν_{as} (CH ₃)
1575	1560, 1520	ν_{as} (COO ⁻)
1420	1430, 1400	ν_s (COO ⁻)
945	920	δ (COO ⁻)
790	760	ν (C—C)
745, 715	705	ρ_w (CH)
555	525	π (COO ⁻)
460	465, 440	Скелетные колебания

В ИК-спектрах октаноатов кадмия и серебра присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных симметричных и антисимметричных колебаний карбоксильной группы, связанной в карбоксилатные комплексы. В качестве дополнительных лигандов могут выступать молекулы растворителя (в данном случае молекулы октановой кислоты)

и молекулы воды, которая может либо образовываться в процессе синтеза октаноатов, либо содержаться в исходном препарате. Однако полосы, соответствующие молекулам воды (3200 см⁻¹, 1600 см⁻¹) и кислоты (1700 см⁻¹ — ν (C=O), 3400 см⁻¹ — δ (OH)), отсутствуют. Это позволяет сделать вывод о том, что получены карбоксилаты, не содержащие дополнительных лигандов, состава AgC₇H₁₅COO и Cd(C₇H₁₅COO)₂.

В ИК-спектре октаноата кадмия расщепление валентных антисимметричных и симметричных колебаний позволяет предположить наличие нескольких типов координации анионов кислоты к атому металла. Это подтверждается литературными данными по ИК-спектроскопическим исследованиям Cd(CH₃COO)₂·2H₂O, для которого наблюдается расщепление в области валентных антисимметричных колебаний, а рентгеноструктурные данные подтверждают, что в соединении присутствуют два типа ацетатных групп (бидентатные хелатные и мостиковые) [8, с. 371–380].

Термогравиметрический анализ полученных октаноатов серебра и кадмия проводили на Q-дериватографе фирмы MOM (Венгрия). Нагревание образцов проходило при атмосферном давлении на воздухе со скоростью 5°/мин. Результаты термогравиметрического анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2

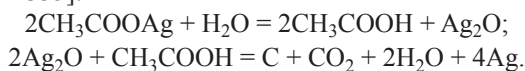
Результаты термогравиметрического анализа октаноатов серебра и кадмия

Соединение	Температурный интервал, °C	Продукт разложения	Изменение массы, %	
			эксп.	теор.
AgC ₇ H ₁₅ COO	220–425	Ag	56,1	57,3
Cd(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	250–375	CdO	67,0	66,8

Разложение веществ, сопровождающееся выделением тепла (экзотермический эффект), проходило в одну стадию, что еще раз подтвердило отсутствие дополнительных лигандов. Результаты термогравиметрического анализа наглядно подтверждают имеющиеся в литературе данные [9, с. 391–394] о термической устойчивости солей карбоновых кислот, изменяющейся в последовательности: серебряные < медные < кадмиевые < цинковые < бариевые < кальциевые. Продуктами разложения, согласно расчетам изменения массы по термограммам, явились Ag и CdO, что было доказано также результатами рентгенофазового анализа твердых остатков.

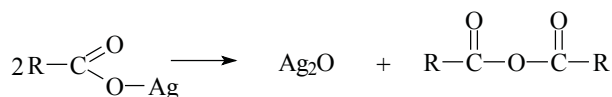
В литературе приведены возможные механизмы разложения алканоатов серебра и кадмия.

Реакцию разложения ацетата серебра можно представить как сочетание гидролиза с окислением [10, с. 324–335]:



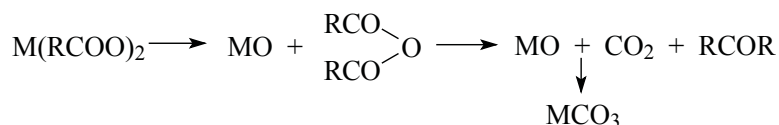
Источником воды могут служить те следы влаги, которые остаются в препарате после сушки, или вода, появившаяся в результате глубоких превращений соли.

В работе [10] экспериментально доказано, что термическое разложение солей серебра и карбоновых кислот, независимо от строения радикала кислоты, протекает однотипно: во всех случаях первой стадией процесса являются отщепление оксида серебра и образование соответствующего ангидрида кислоты, что может быть выражено следующим уравнением:

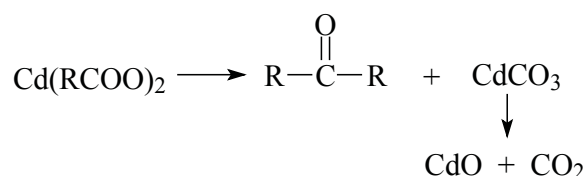


Однако в результате вторичных превращений, таких как окислительно-восстановительное взаимодействие образующихся в первый момент оксида серебра и ангидрида кислоты, образуются металлическое серебро и тот или иной продукт окисления ангидри-

да кислоты. Интересно, что образование оксида серебра не отмечено на термограммах в виде отдельной стадии.



На основании фазового анализа продуктов термического разложения ацетата кадмия [11, с. 163–166] было показано, что первичным продуктом разложения является карбонат металла, далее разлагающийся до оксида. Необходимо отметить, что карбонат может образовываться не только в кристаллической, но и в аморфной форме, поэтому и скорость его раз-



Таким образом, результаты проведенного эксперимента хорошо коррелируют с предложенными в литературе схемами термического разложения алканоев серебра и кадмия. Относительно невысокие температуры разложения данных карбоксилатов делают их

Состав твердых продуктов разложения октаноата кадмия свидетельствует о том, что разложение протекает по схеме:

ложения разная: в аморфной форме он будет разлагаться намного быстрее. Поэтому стадия образования карбоната на термограмме не фиксируется, что было подтверждено и при термическом разложении октаноата кадмия.

Можно сказать, что для разложения солей кадмия правомерна следующая схема [9, с. 391–393]:

перспективными в качестве исходных веществ для получения тонких оксидных и металлических пленок, а хорошая растворимость в органических растворителях позволяет использовать их для синтеза в неводной среде.

Библиографический список

- Ильина Е.Г. Синтез и исследование физико-химических свойств октаноатов лантана (III) и иттрия (III) // Известия Алт. гос. ун-та. — 2013. — № 3 (1).
- Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. — Л., 1991.
- Ильина Е.Г. Исследование состояния некоторых алканоев меди (II) в жидких предельных углеводородах // Известия Алт. гос. ун-та. — 2012. — № 3 (1).
- Ильина Е.Г., Санталова Н.А., Дунаева К.М. Термическое разложение алкилацетатов меди (II) // Журнал неорганической химии. — 1991. — Т. 36, № 9.
- Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. — М., 1974.
- Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. — М., 1966.
- Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М., 1970.
- Stoilova D., Nikolov St., Balarev Ch. Structural data from infrared spectra of metal (II) acetate crystal hydrates // Болгарская академия наук. — 1976. — Т. 21, № 2.
- Хлесткин Р.Н., Хлесткина В.Л., Усанов Н.Г., Гарев В.М. Термолиз солей карбоновых кислот // Химическая промышленность. — 1982. — № 7.
- Бамдас Э.М., Шемякин М.М. Механизм процесса термического разложения солей карбоновых кислот // Журнал общей химии. — 1948. — Т. 18, вып. 2.
- Якерсон В.И. Механизм термического разложения солей карбоновых кислот // Журнал общей химии. — 1976. — Т. 21, вып. 1.