

МЕДНОАММИАЧНЫЙ КОМПЛЕКС ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

С. Н. АВАКЯН, Г. А. ИСАЯН, Г. Т. ЕСАЯН, Ж. М. ГАСПАРЯН
Р. О. БАГДАСАРЯН и А. А. БАБАЯНКироваканский химический комбинат им. А. Мясникяна
Ереванский государственный университет
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 III 1975

В литературе описан ряд металламмиачных солей (Cu, Ni, Zn, Ag) циануровой кислоты [1—3], получаемых обычно взаимодействием аммиачного раствора циануровой кислоты с солью соответствующего металла. Эта реакция предложена для качественного микроопределения ряда металлов (Ba, Ra, Te, Cu, Cd, Zn) по форме кристаллов образовавшейся металламмиачной соли [4].

Из выделенных и охарактеризованных металламмиачных циануратов наиболее подробно изучены соли $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot n\text{NH}_3$. Было показано, что в зависимости от количества и концентрации аммиака при его взаимодействии с циануровой кислотой в присутствии медного купороса образуются соли с $n=2,3,4$; последняя ($n=4$) уже при комнатной температуре легко выделяет молекулу аммиака [2].

Условия образования этих солей подробно изучил Бенрат. Им же было показано, что соли бедные и более богатые аммиаком ($n=1$, $n=6$) не образуются [3].

В 1962 г. был опубликован патент о получении медноаммиачного цианурата ($n=2$) взаимодействием аммиачного раствора циануровой кислоты с медным купоросом и его применения в качестве фунгицида [5].

В дальнейшем на Кироваканском хим. комбинате был разработан новый, непрерывный способ получения медноаммиачного цианурата взаимодействием аммиака меди с циануратом аммония в водной среде [6]. Кроме непрерывности последний способ имеет то преимущество, что в результате реакции не образуются побочных продуктов.

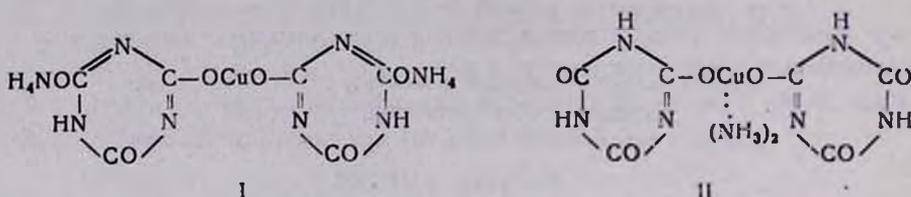
Учитывая практическое значение медноаммиачных циануратов, мы поставили перед собой задачу ближе исследовать эти соединения, в первую очередь соль состава $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Проводились спектральное и термогравиметрическое исследования этого соединения.

Образцы медноаммиачного цианурата для исследования были приготовлены двумя способами: а) по данным патента [5], б) взаимодействием циануровой кислоты с водным раствором медного купороса в аммиаке при умеренном нагревании.

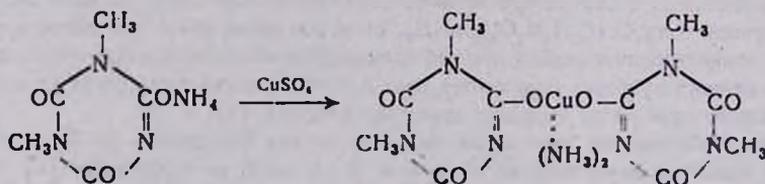
а) К раствору 2 г циануровой кислоты в 200 мл 0,5 н аммиака при комнатной температуре прибавляют 22 мл раствора медного купороса, содержащего 8,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл раствора. Осадок сушат при 65—70°. Выход 2,2 г. Найдено %: С 20,74; Н 2,70; N 32,06; Cu 18,04. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_6\text{Cu}$. Вычислено %: С 20,37; Н 2,85; N 31,68; Cu 17,96.

б) К смеси 200 мл 0,5 н аммиака и 22 мл того же раствора медного купороса, что и в (а), при 60° прибавляют нагретый до 60° раствор 2 г циануровой кислоты в 100 мл воды. Выход 2,4 г. Найдено %: С 20,46; Н 2,60; N 31,74; Cu 18,37.

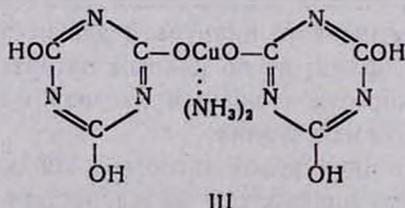
Судя по цвету (персиково-красный) и по данным элементного анализа, в обоих случаях получен один и тот же продукт. Его строение можно представить в виде двойной соли (I) или комплекса (II)



В пользу строения II имеются следующие доводы. Цианурат аммония—неустойчивое соединение, разлагающееся медленно при комнатной температуре, быстро—при нагревании до 100° [7]. В литературе описано получение из аммиачной соли N,N' -диметилизотиоцианурата медноаммиачной соли, которая, очевидно, может существовать только в виде комплекса [8].



Данные ИК спектров подтверждают комплексный характер медноаммиачного цианурата. Обнаружена полоса поглощения в области 3343 см^{-1} , показывающая смещение полосы, относящейся к валентным колебаниям $N-H$, в область меньших частот (3420 см^{-1} для $N-H$ в NH_3) [9], что свидетельствует об участии этой группы в комплексообразовании [10]. Полоса в области 1733 см^{-1} ($C=O$) и отсутствие поглощения, характерного для OH группы, отрицающее таутомерное с II строение III, подтверждают строение II.



Обнаруженные полосы в области 1629 и 1601 см^{-1} (сопряженные двойные связи) следует отнести к группе $=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ цикла*.

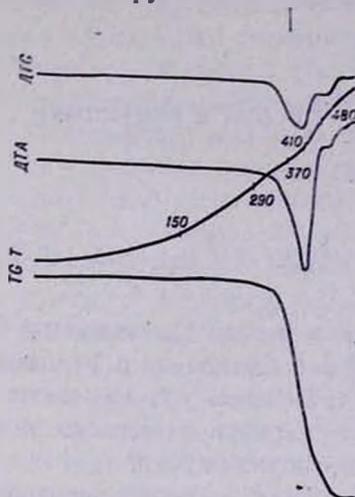


Рис. Кривая нагревания медноаммиачного цианурата $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Определение кривых нагревания проводилось с помощью саморегистрирующего прибора—дериватографа «МОМ», с применением платин-платинородиевых термопар**. Приведенная на рисунке кривая нагревания медноаммиачного цианурата $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ характеризуется тремя эндотермическими эффектами: при 290 — 320 , 410 и 480° . Первый из них, как видно из гравитационной кривой, связан с потерей веса. В интервале этих температур происходит отщепление молекулы аммиака (без плавления) с образованием $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2$. Два других эффекта характеризуют полное разложение комплекса.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Wöhler, Ann., 62, 241 (1847).
2. Ad. Claus, O. Putensen, J. pr. [2], 38, 20S (1888).
3. A. Benrath, Z. anorg. Chem., 151, 1, 231 (1926).
4. G. Deniges, Bull. trav. Soc. pharm. Bordeaux, 83, 57 (1945); [C. A., 40, 3069 (1946)].
5. J.-L. Pomot, E. Luzarreta, R. Becatne, англ. пат. 907800 (1926); [C. A., 58, 3841 (1963)]; франц. пат. 141116 (1965).
6. С. Х. Оганян, М. С. Туманян, Л. С. Дурнев, Г. А. Исаян, И. Ф. Бучнев, Р. О. Багдасарян, С. М. Пашинян, В. И. Заграничный. Авт. свид. СССР 320166 (1971).
7. A. Hantzsch, Ber., 39, 139 (1906).
8. H. Ley, F. Werner, Ber., 46, 4040 (1913).
9. К. Накамото, ИК спектры орг. и коорд. соединений, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 124.
10. К. В. Запунная, Г. Г. Скорцова, Э. В. Степанова, Н. Н. Чипанина, ЖОХ, 37, 571 (1967).

* ИК спектры сняты в ИОХ АН Арм. ССР под руководством Ф. С. Киноян на спектрофотометре UR-10; образцы готовили на вазелиновом масле в виде прессованных пластинок с бромистым каллем.

** Термогравиметрическое исследование проводилось на кафедре общей и неорганической химии Ереванского государственного университета Мкртчяном Р. Т.