

УДК 541.49:(546.56+546.72+546.73):539.26

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ
[Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] И [Co(NH₃)₆]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃**© 2011 Д.П. Домонов^{1*}, Н.В. Куратьева^{2,3}, С.И. Печенюк¹¹Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты²Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск³Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет

Статья поступила 19 февраля 2010 г.

Синтезированы и исследованы методами рентгеноструктурного, кристаллооптического и элементного анализа двойные комплексные соли (ДКС) [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] (**I**) и [Co(NH₃)₆]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃ (**II**) и комплекс [Co(NH₃)₆]₂(C₂O₄)₃·4H₂O (**III**). Кристаллические фазы **I**, **II** и **III** (пространственные группы *R3-H*, *P2₁/c* и *Pnmm* соответственно) имеют следующие кристаллографические характеристики: *a* = 10,9804(2), *b* = 10,9804(2), *c* = 10,8224(3) Å, *V* = 1130,03(4) Å³, *Z* = 3, *d*_{выч} = 1,65 г/см³ (**I**); *a* = 9,6370(2), *b* = 10,2452(2), *c* = 13,2108(3) Å, β = 99,151(1)°, *V* = 1932,90(9) Å³, *Z* = 2, *d*_{выч} = 1,97 г/см³ (**II**) и *a* = 11,7658(3), *b* = 11,7254(3), *c* = 14,1913(4) Å, *V* = 1304,34(5) Å³, *Z* = 2, *d*_{выч} = 1,68 г/см³ (**III**). Изучены продукты термолитиза ДКС в атмосфере водорода: интерметаллид CoFe с параметром ОЦК ячейки *a* = 2,852 Å для **I** и образование гетерогенной смеси Co и Cu в случае разложения **II**. Координированные группы CN⁻ и C₂O₄²⁻ при этом превращаются в NH₃, углеводороды и CO₂. Преобладающим углеводородом является метан.

Ключевые слова: двойные комплексные соли, кобальт, железо, медь, рентгеноструктурный анализ, интерметаллид, термическое разложение, лиганды, аммиак, метан.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении синтеза и физико-химических свойств ДКС отечественные исследователи в большинстве случаев рассматривают соединения, содержащие в своем составе только платиновые металлы, например [1]. Некоторые работы посвящены изучению ДКС, у которых в качестве центральных атомов выступают одновременно как платиновые, так и неблагородные металлы [2, 3]. В то же время сведений о строении и свойствах двойных комплексов только неблагородных металлов недостаточно, несмотря на то, что многие из этих соединений были синтезированы еще в конце XIX—начале XX в. [4]. Переходные металлы широко применяются как катализаторы реакций основного органического синтеза [5]. Поэтому изучение ДКС переходных металлов интересно не только в фундаментальном, но и в прикладном плане, поскольку имеются работы об использовании продуктов термического разложения ДКС в качестве катализаторов [1, 6].

Ранее нами было опубликовано описание синтеза, рентгенодифракционного (РФА) и термического исследования соединений [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] и [Co(NH₃)₆]₂C₂O₄[Cu(C₂O₄)₂]₂ [7—9]. Затем были проведены дополнительные исследования по определению кристаллической

* E-mail: domonov@chemy.kolasc.net.ru

структуры и природы продуктов термоллиза этих соединений в атмосфере водорода, что позволило получить новые данные, представленные в этой работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по методикам, описанным в работах [10, 11]. Кроме того, использовали реактив $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ марки ХЧ. Дифрактограммы исходных соединений совпадают с приведенными в банке дифракционных данных [12, 13].

Двойные комплексы синтезировали смешиванием 0,03 М растворов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ либо $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для получения **I** и **II** соответственно при комнатной температуре. Выпавшие осадки спустя 1 ч отфильтровывали от маточного раствора, промывали спиртом и эфиром. Полученные соединения высушивали до постоянной массы в вакуумном эксикаторе над гранулированной щелочью (NaOH) при комнатной температуре, после чего проводили все аналитические и термические исследования. Выход ДКС составлял 90—95 мас.% от теоретически возможного.

Кристаллооптический анализ* выполняли с помощью микроскопа Leica DM 2500 и стандартного набора иммерсионных жидкостей. Для анализа на содержание металлов навеску исследуемого ДКС растворяли в смеси концентрированных соляной и азотной кислот. Анализ на содержание металлов в растворе выполняли атомно-абсорбционным методом на спектрометре Квант-АФА. Газовую фазу (смесь водорода и углеводородов) анализировали на хроматографе ЦВЕТ 102**.

Исследование монокристаллов проведено на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX: CCD-детектор, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор. Первичные данные, включающие в себя параметры ячейки, индексы Миллера и интенсивности измеренных отражений, обрабатывали SAINT и SADABS [14], дальнейшую обработку данных осуществляли с помощью пакета программ SHELXTL [15]. Окончательное уточнение проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода локализованы из карты разностного электронного синтеза и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические характеристики и основные параметры уточнения представлены в табл. 1. Координаты атомов депонированы в Inorganic Crystal Structure Database под номерами 421507—421509.

Термоллиз образцов выполняли на установке с проточным реактором, созданной согласно описанию в руководстве [16], где восстановление навески комплекса, помещенной в корундизовую лодочку, проводили в кварцевой трубке, вставленной в трубчатую электропечь SNOL 0,2/1250. Время выдержки при 200 °С — 2 ч, а при остальных температурах — 1 ч (продолжительность нагрева до указанной температуры в этот промежуток времени не входит). Скорость нагрева во всех случаях была 10 град./мин. Скорость пропускания водорода 10—15 л/ч. Реактор продували водородом в течение 5 мин перед началом нагрева и в течение всего периода нагрева и выдержки. Твердые продукты восстановления охлаждали также в токе водорода.

Газообразные продукты термического восстановления ДКС улавливали с помощью трех последовательно соединенных сосудов, через которые проходил выходящий из реактора поток газов. Первый сосуд — склянка Дрекселя, заполненная 1 М раствором HCl, служил для улавливания летучих продуктов основного характера. Второй сосуд — склянка Дрекселя с раствором NaOH (1 М) служил для улавливания продуктов кислотного характера. Третий сосуд — емкость с концентрированным раствором NaCl, над которым собирали смесь водорода и углеводородов для газовой хроматографии.

* Анализ выполнен в аналитическом отделе ИХТРЭМС КНЦ РАН.

** Анализ выполнен А.А. Аведисян в Геологическом институте КНЦ РАН.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики комплексных солей и параметры рентгенографического эксперимента

Соединение	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
M_r	372,78	1149,1	650,33
Простр. группа	$R\bar{3}-H$	$P2_1/c$	$Pnmm$
$a, \text{Å}$	10,9804(2)	11,7658(3)	9,6370(2)
$b, \text{Å}$	10,9804(2)	11,7254(3)	10,2452(2)
$c, \text{Å}$	10,8224(3)	14,1913(4)	13,2108(3)
β , град.		99,151(1)	
γ , град.	120,00		
$V, \text{Å}^3$	1130,03(4)	1932,90(9)	1304,34(5)
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,65	1,97	1,68
Z	3	2	2
Угол сканирования θ , град.	3,71—36,31	2,26—30,50	2,52—34,33
Полнота сбора данных ($\theta = 25^\circ$)	0,995	0,998	0,995
Диапазон h, k, l	$-18 \leq h \leq 16,$ $-17 \leq k \leq 18,$ $-17 \leq l \leq 8$	$-16 \leq h \leq 16,$ $-16 \leq k \leq 9,$ $-19 \leq l \leq 20$	$-15 \leq h \leq 14,$ $-8 \leq k \leq 16,$ $-20 \leq l \leq 20$
Число отражений: независ. / набл.	1213 / 815	5891 / 4550	2821 / 1991
R_1 и wR_2 для $I > 2\sigma_I$	0,0224; 0,0596	0,0347; 0,0912	0,0313; 0,0937
R_1 и wR_2 для всех I	0,0384; 0,0651	0,0514; 0,0970	0,0480; 0,1026
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, $\text{e}/\text{Å}^3$	0,221 и $-0,689$	1,159 и $-0,595$	0,471 и $-0,444$

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Кристаллическая структура соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ **I** является островной: между катионами и анионами наблюдается образование малого количества слабых водородных связей, длина самого короткого водородного контакта $D \rightarrow A$ 3,0150(14) Å. Координационные окружения атомов металлов, как кобальта, так и железа, представляют собой практически правильные октаэдры. В случае Co^{3+} октаэдр состоит из атомов азота шести молекул аммиака, образуя гексамминокатион, в случае Fe^{3+} координационный октаэдр состоит из атомов углерода шести цианид-анионов, образуя гексацианоанион. Формульная единица структуры и упаковка представлены на рис. 1.

При изучении кристаллической структуры соединения, описанного ранее как $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \times \text{C}_2\text{O}_4[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ [7, 9], было найдено, что оно представляет собой смесь устойчивого и воспроизводимого состава $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см. обсуждение результатов). Структуры обеих составляющих смеси были изучены. Кристаллическая структура $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **II** также является островной. В структуре присутствует по два независимых катиона и аниона. Строение катионов типичное для данного класса соединений: координационная сфера для двух симметрически независимых атомов Со представляет собой малоискаженный октаэдр, построенный из атомов азота шести аммиачных лигандов. Атомы Со лежат в частных позициях симметрии i . Координационные сферы атомов Си разнятся. Для атома $\text{Cu}1$ координационная сфера представляет собой октаэдр с искажением: 4 коротких связи с атомами О оксалат-ионов (среднее значение $d_{\text{M-O}} = 1,9553(8) \text{ Å}$) + 2 длинных связей с атомами О молекул воды ($d_{\text{M-O}} = 2,4593(18) \text{ Å}$). Для атома $\text{Cu}2$ координационная сфера представляет собой тетрагональную пирамиду ($d_{\text{M-O, экват}} = 1,950(8) \text{ Å}$, $d_{\text{M-O, апик}} = 2,299(2) \text{ Å}$) с дополнением

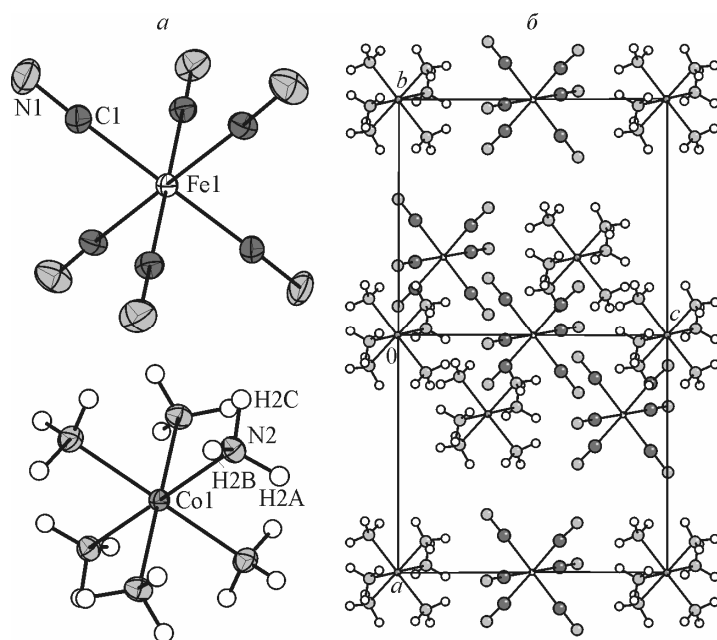


Рис. 1. Строение независимой части, эллипсоиды тепловых колебаний приведены для 50%-й вероятности (а), и упаковка комплексных катионов и анионов в плоскости (101) (б) ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$

координационной сферы катиона до сильно искаженного октаэдра на более далеком расстоянии еще одним контактом с атомом О оксалат-лиганда соседнего аниона ($d_{\text{M-O}} = 2,7087(19) \text{ \AA}$). Также в структуре присутствуют молекулы кристаллизационной воды, образующие слабые водородные связи с атомами О оксалат-лигандов комплексных анионов ($d(\text{D} \rightarrow \text{A}) = 3,0150(14) \text{ \AA}$). Структура комплекса представлена на рис. 2.

Для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ решена структура в ромбической сингонии ($Pnmm$, $Z = 2$). По ковалентным и координационным связям структура является островной. В структуре присутствует по два независимых катиона и аниона. Координационная сфера катионов Со очень близка к правильной октаэдрической и строится из шести атомов N аммиачных лигандов. Атомы Со лежат в частных позициях группы, занимая две независимые системы центров инверсии с симметрией $2/m$. Оксалат-ионы не связаны координационными связями с катионами, выступая

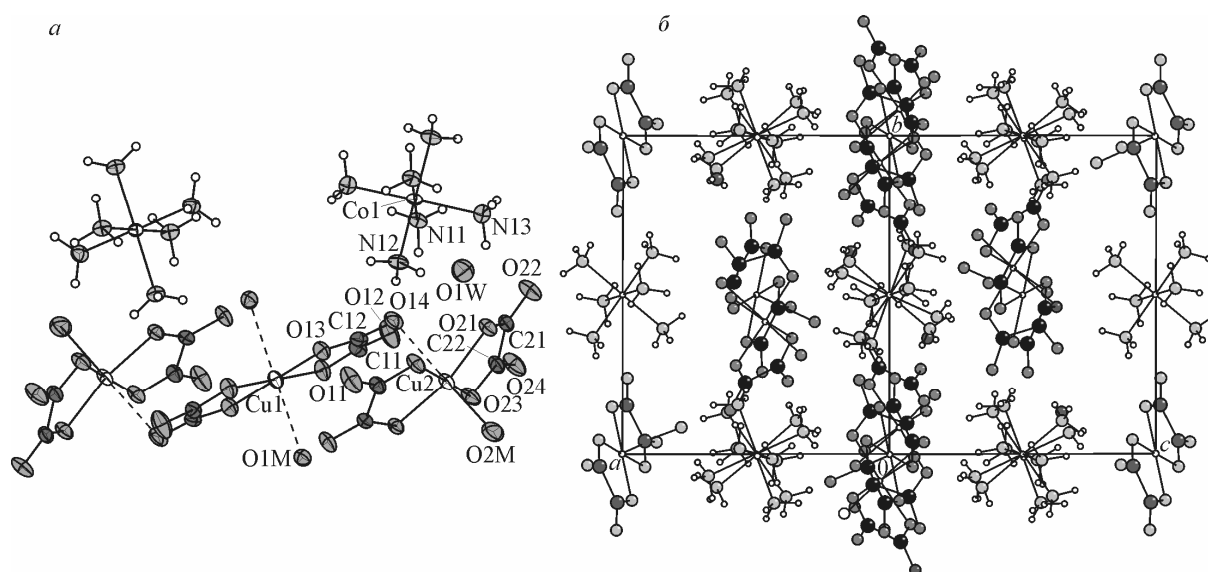


Рис. 2. Строение независимой части, эллипсоиды тепловых колебаний приведены для 50%-й вероятности (а), и упаковка комплексных катионов и анионов в плоскости (101) (б) ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3$

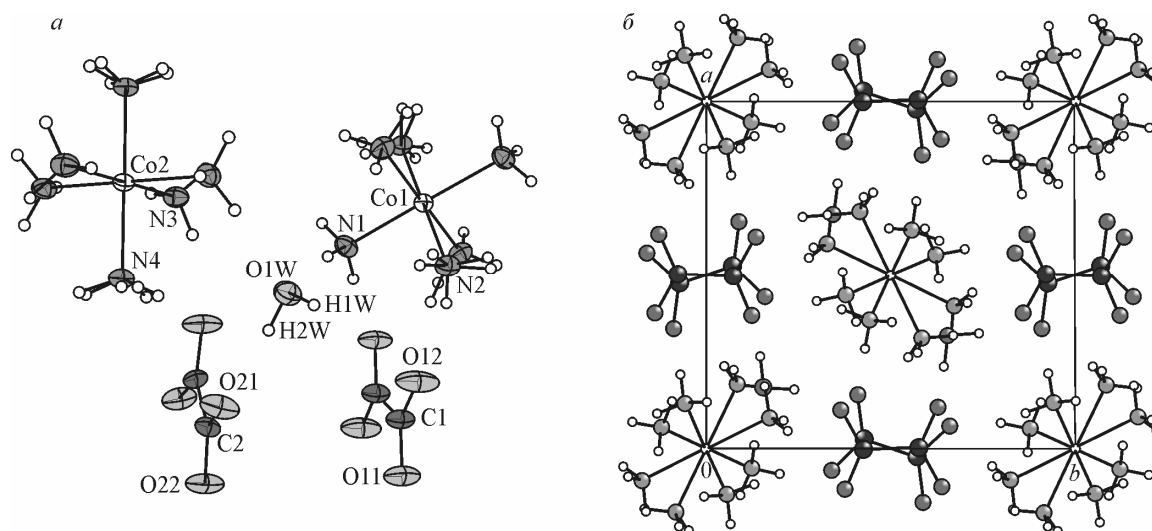


Рис. 3. Строение независимой части, эллипсоиды тепловых колебаний приведены для 50%-й вероятности (а), и упаковка комплексных катионов и анионов в плоскости (110) (б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

внешнесферными противоионами, образуя водородные контакты слабой силы с атомами Н лигандов и водородные связи средней силы ($d(\text{D} \rightarrow \text{A}) = 2,751(1) \text{ \AA}$) с кристаллизационными молекулами воды. Центры оксалат-анионов занимают частные позиции группы и две независимые системы центров инверсии. Упаковка представляет собой укладку стопок вдоль направления оси c практически параллельных оксалат-ионов, перемежающуюся в шахматном порядке столбцами комплексных катионов (рис. 3).

ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термолиз ДКС I. Восстановление проводили при температурах 200, 350 и 500 °С. Состав твердых продуктов термолиза в атмосфере водорода описан в работе [8], где указано, что при 200 °С образуются продукты неполного разложения ДКС, а при температурах ≥ 350 °С конечным твердым продуктом термолиза является интерметаллид CoFe . В ходе вышеуказанных дополнительных исследований нам удалось экспериментально установить состав газообразных продуктов термолиза. Весь имеющийся в соединении азот выделяется в виде аммиака, который поглощается кислым раствором и определяется в виде ионов аммония (табл. 2), а углерод выделяется в виде углеводородов (УВ) (табл. 3), среди которых главным компонентом является метан. Кроме того, при всех температурах образуются заметные количества этилена, небольшие примеси более тяжелых УВ, а при 350 °С количества парафинов и олефинов приблизительно одинаковы.

Термолиз смеси II и III. Восстановление проводили при температурах 200, 350 и 500 °С. Состав твердых продуктов термолиза в атмосфере водорода описан в работе [9], где указано, что при 200 °С получается неполностью восстановленный продукт. При температуре термолиза 350 °С продукт восстановления является смесью металлов $\text{Co}+\text{Cu}$. При повышении температуры восстановления до 500 °С картина изменяется мало. Анализ поглотительных жидкостей показал, что весь содержащийся в ДКС азот выделяется исключительно в виде аммиака

Т а б л и ц а 2

Результаты определения количества азота, выделившегося в виде аммиака при термическом восстановлении ДКС

ДКС	Расчетное содержание N, мас.%	$T_{\text{разл.}}$ °С	Найденное содержание N, мас.%
I	45,1	200	18,7
		350	42,9
		500	45,1
II+III	18,9	200	12,9
		350	18,4
		500	18,5

Результаты анализа смеси газообразных углеводородов, образующихся при восстановительном термоллизе ДКС

$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	ДКС	Газообразные углеводороды, $n \times 10^{-3}$, об.%					
		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$
200	I	2,20	0,05	н/о	н/о	н/о	н/о
	II+III	0,73	Следы	Следы	н/о	н/о	н/о
350	I	2,4	1,0	0,17	1,1	0,06	0,18
	II+III	1144,5	Следы	10,8	0,36	0,85	Следы
500	I	1,3	0,03	н/о	н/о	н/о	н/о
	II+III	83,3	Следы	1,2	0,07	0,39	Следы

(см. табл. 2), а углерод как в виде CO_2 (до 60 %), так и в виде УВ (см. табл. 3). Хроматографический анализ показал, что основным, а при 200 °С единственным компонентом образующейся смеси УВ является метан. При ≥ 350 °С образуются олефины (пропилен и бутилен) и другие парафины (этан и пропан).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез исследованного в настоящей работе ДКС I был ранее описан в Gmelins Handbuch [17]. В частности, было указано, что соединение кристаллизуется с 1 молекулой воды и относится, по одним данным, к моноклинной, по другим — к триклинной сингонии. Настоящее исследование показало, что это соединение получается безводным и кристаллизуется в тригональной сингонии. Определены показатели преломления — $N_o = 1,662 \pm 0,003$, $N_e = 1,695 \pm 0,003$.

ДКС II синтезировано впервые и только в составе смеси II и III. Следует объяснить трудности, связанные с его получением. Образование смеси обусловлено свойствами комплексного иона $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. Нестойкость этого аниона (при растворении в воде сразу же разлагается с выделением бледно-голубого осадка CuC_2O_4) заставила нас проводить синтез в присутствии избытка $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, в результате чего и образуется вышеуказанная смесь. Соединение II невозможно выделить в чистом виде без примеси $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Оказалось возможным определить его показатели преломления: $N_p = 1,520 \pm 0,003$, $N_g = 1,668 \pm 0,003$. Но при синтезе всегда получается смесь устойчивого состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 : [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 = 2:1$.

Анализ поглотительных жидкостей и определение природы образующихся газообразных продуктов позволили выяснить поведение лигандов при термоллизе в атмосфере водорода. Оказалось, что лиганды не удаляются в неизменном виде, за исключением NH_3 , а гидрируются практически до максимально возможного содержания водорода. Содержащийся в соединениях азот полностью выделяется при температурах ≥ 500 °С в виде аммиака, а углерод в виде углеводородов, среди которых преобладает метан (в случае ДКС II часть углерода выделяется еще и в виде CO_2). Разнообразие углеводородных продуктов и относительно высокие содержания олефинов при 350 °С для ДКС I можно, видимо, связать с каталитическим действием металлической фазы, образующейся при термоллизе ДКС [18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2003. — 44, № 1. — С. 58 — 73.
2. Вальковский М.Д., Большакова Л.Д., Лапкин В.В. // Журн. неорган. химии. — 1996. — 41, № 2. — С. 224 — 225.
3. Юсенко К.В., Васильченко Д.Б., Задесенец А.В. и др. // Журн. неорган. химии. — 2007. — 52, № 10. — С. 1589 — 1593.
4. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. — Л.: Наука, Ленингр. отд-ние 1966.
5. Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. — М.: Мир, 1966.

6. *Большаков А.М., Лапкин В.В., Большакова Л.Д. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1994. – **39**, № 9. – С. 1464 – 1467.
7. *Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кадырова Г.И. и др.* // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 12. – С. 912 – 917.
8. *Печенюк С.И., Домонов Д.П., Рогачев Д.Л. и др.* // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 7. – С. 1110 – 1115.
9. *Домонов Д.П., Печенюк С.И., Михайлова Н.Л. и др.* // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 7. – С. 1104 – 1110.
10. *Gmelins Handbuch der anorganische Chemie. Kupfer, Teil B, Lieferung 2, S.805, 1961.*
11. *Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. Т. 3.*
12. *ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. – Philadelphia, 1946—1969.*
13. *The International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File 2001 (ICDD/JCPDS PDF 2001).*
14. *Bruker (2004). APEX (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.*
15. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
16. *Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А. и др.* Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. – М.: Наука, 1965.
17. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Kobalt. Teil B. 1965, Verlag Chemie GMBH Weinheim/ Bergstr. S. 46 – 245.*
18. *Хасин А.А., Печенюк С.И., Домонов Д.П. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – № 6. – С. 683 – 693.