АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ВАН АН-ПУ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТЕТРАНИТРОГИДРОКСОНИТРОЗОРУТЕНИАТА КАЛИЯ

Автореферат диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель — член-корр. АН СССР Г. Б. БОКИЙ

Москва — 1960 г.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ВАН АН-ПУ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТЕТРАНИТРОГИДРОКСОНИТРОЗОРУТЕНИАТА КАЛИЯ

Автореферат диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель — член-корр. АН СССР Г. Б. БОКИЙ

Москва — 1960 г.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

г. Москва, Б. Калужская ул., дом № 31. Тел. В 2-07-87

Отделение химических наук АН СССР

На основании постановления Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования СССР от 11/X — 48 г. Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии Наук СССР направляет Вам автореферат диссертации Вам Ан-ну

представленной в Ученый Совет на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Защита предполагается в середине ноября 1960 г.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР

«20» X 1960 г.

2-я тип. Изд-ва АН СССР. Москва. Зак. 5713. Тир. 3000

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата 20/X 1960 г.

Ученый секретарь ИОНХ канд. хим. наук

М. А. ГЛУШКОВА.

Из комплексных соединений элементов VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева с кристаллохимической точки зрения более или менее подробно изучены соединения платины, никеля, кобальта и палладия.

Комплексные соединения рутения почти не исследовались рентгеноструктурным методом. Это касается как простых, так и комплексных соединений. Одним из наиболее интересных классов комплексных соединений рутения являются нитрозосоединения, которые привлекают внимание многих исследователей — химиков, физико-химиков, кристаллохимиков. Для нитрозосоединений рутения характерна повышенная прочность связи Ru—NO, а также одновременное присутствие в комплексе NO- и OH-групп. Структурные данные по соединениям такого типа пока весьма немногочисленны. На примере двух соединений, включающих NO- и OH-группу показано, что они располагаются в трансположении, что не могло быть однозначно установлено на основании только химических исследований. С другой стороны, структурные исследования показали, что характер связи NO-группы с атомом рутения может быть в различных соединениях различным — меняется как расстояние Ru—N, так валентный угол Ru—N—O.

Объектом исследования, изложенного в диссертации, явилось соединение состава $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$, трактовавшегося ранее как пентанитрат $K_2Ru(NO_2)_5$. Впоследствии, на основании ряда химических и физико-химических исследований, было показано, что соединение содержит NO- и OH-группы и должно быть представлено формулой, написанной выше.

Целью настоящей работы было:

1) Выяснение стереохимического вопроса — проверить конфигурацию комплекса.

2) Определение взаимного расположения групп NO и OH.

3) Установление ориентации нитрогрупп.

4) Определение расстояний и валентного угла в группе Ru—NO. (Определение типа связи NO-группы с Ru).

Первая глава диссертации посвящена литературному обзору о комплексных соединениях рутения. В ней приводится обзор лите-

ратуры по структурам соединений рутения. Особое внимание обращено на структуры нитрозосоединений. Изложены некоторые представления о строении нитрозогруппы и возможных типах связи ее с центральным атомом.

Приведены данные по структурам комплексных соединений, содержащих нитрогруппы.

Структурных исследований комплексных соединений рутения, содержащих во внутренней сфере нитрозо-группу, только три. Но особые свойства этих соединений (наличие кратных связей во внутренней сфере) привлекли больший интерес.

Рентгеноструктурных работ, посвященных вопросу о пространственном расположении NO_2-групп по отношению к основному скелету комплекса и по отношению друг к другу, еще немного. Большая часть работ относится к нитрокомплексным соединениям с координационным числом 6. Нитрокомплексные соединения с координационным числом металла 4 до последнего времени также очень мало изучены Наиболее симметричных расположений нитрогрупп в комплексе $Me(NO_2)_4$ два — трансдвунормальное и тетранормальное. В диссертации собраны структурные данные по нитрокомплексным соединениям.

В главе II диссертации излагается ход синтеза и анализа кристаллов $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$ и приводятся результаты кристаллографического и предварительного рентгеноструктурного исследования.

Вещество получено из трихлорида рутения по методике, описанной в литературе. Синтез трихлорида рутения производился из металлического рутения по методу, разработанному в лаборатории синтеза комплексных соединений ИОНХ. Анализ проведен на содержание Ru, K и N. Найдено: 25,32% Ru, 17,20% K, 16,75% N, что соответствует написанной выше формуле. Вещество кристаллизуется в виде оранжевых призм и принадлежит к призматическому виду симметрии моноклинной сингонии. В диссертации приведены результаты гониометрического измерения кристаллов. Показатели преломления определены иммерсионным методом: Ng=1.737, Nm=1.650, Np=1,609. Параметры решетки определены по рентгенограммам качания и уточнены по рентгенограммам, полученным в камере КФОР с NaCl — эталоном: $a=12,46\pm0,02$Å, $b=12.41\pm0,02$Å, $c=7,07\pm0,05$Å, $\beta=92°46'$. Число формульных единиц N=4, плотность $\rho_{эксп.}=2,465$. $\rho^{рен}_{тг.}=2,418$ г/см^3, пр. гр. $P2_1/a—C^5_{2h}$

Третья глава диссертации посвящена определению структурного типа. Структурное исследование выполнено на монокристаллах.

Развертки слоевых линий снимались на излучении Mo—K_α в камере КФОР. Оценка интенсивностей отражений производилась визуально при помощи марок почернения. Квадраты структурных амплитуд вычислялись с учетом поляризационного фактора и фактора Лорентца. Фактор поглощения не учитывался. На заключительной стадии исследования были использованы новые экспериментальные данные, полученные со сферических образцов диаметра d = 0,2 — 0,3 мм. Для определения координат тяжелых атомов и для выяснения общего мотива структуры были построены две проекции межатомной функции вдоль [001] и [010]. Анализ проекций позволил установить координаты атомов Ru. Координаты одного из атомов калия, K_I были определены из «минимализованных» проекций Паттерсона P (uv) и P (uw). Подтверждение найденных координат K_I и определение координат K_{II} производилось на основе проекций электронной плотности вдоль трех основных кристаллографических направлений.

В главе IV излагается ход определения конфигурации комплекса и уточнения координат легких атомов. Для этой цели были получены новые экспериментальные данные со сферических образцов. В начале главы кратко излагается способ получения кристаллов сферической формы диаметром 0,2—0,3 мм. Конфигурация комплекса, ориентация его в ячейке и углы поворота NO_2-групп определялись на основе 3-х проекций электронной плотности в сочетании с результатами геометрического анализа. Использование интенсивностей рефлексов рентгенограмм, полученных от сферических образцов, значительно улучшило картину распределения электронной плотности на проекциях и позволило произвести определение координат некоторых легких атомов, наиболее важных при решении поставленной задачи. Уточнение координат O и N в группах NO и OH производилось путем построения ряда разностных проекций электронной плотности вдоль [001] и [100]. Уточнение координат остальных легких атомов не производилось из-за наложения близко проектирующихся максимумов на проекциях. Значения коэффициентов достоверности

$$R = \frac{\Sigma ||F_э| - |F_{выч}||}{\Sigma |F_э|}$$

вычислена по всем отражениям в пределах $\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)_{макс} = 0{,}895$ с учетом температурной поправки: для отражений типа hko при B = 1.7 Å^2, R(hko) = 0,23 (без учета нулевых рефлексов); для отражений типа okl при B = 1,5 Å^2, R(okl) = 0,23 (без учета

нулевых рефлексов). Координаты атомов приведены в табл. 1 межатомные расстояния и валентные углы в табл. 2.

Таблица 1

Наименование атомов	В долях ребра ячейки			В Å		
	x	y	z	x	y	z
Ru	0,097	0,210	0,246	1,20	2,60	1,73
K_I	0,219	0,856	0,250	2,72	10,62	1,76
K_{II}	0,121	0,539	0,251	1,50	6,68	1,77
N_1 (из NO)	0,010	0,089	0,171	0,12	1,10	1,20
O_9 (из NO)	— 0,045	0,027	0,130	— 0,56	0,33	0,91
O (из OH)	0,196	0,326	0,315	2,44	4,04	2,22
N_2	0,223	0,138	0,091	2,77	1,72	0,64
N_4	— 0,025	0,280	0,412	— 0,31	3,47	2,91
N_5	0,031	0,291	— 0,004	0,38	3,61	— 0,02
N_6	0,167	0,126	0,497	2,08	1,56	3,51
O_1	0,223	0,044	0,036	2,77	0,54	0,25
O_2	0,297	0,196	0,032	3,70	2,43	0,22
O_3	0,152	0,028	0,521	1,89	0,34	3,68
O_4	0,218	0,169	0,654	2,71	2,10	4,62
O_5	— 0,105	0,249	0,459	— 1,30	3,09	3,24
O_6	— 0,023	0,391	0,423	— 0,28	4,85	2,99
O_7	— 0,021	0,241	— 0,121	— 0,26	2,99	— 0,85
O_8	0,035	0,377	— 0,022	0,43	4,67	— 0,15

Таблица 2

Межатомные расстояния в комплексе (в Å)

Ru — N(NO)	$1{,}8_5$*
Ru — O(OH)	1,9
Ru — N(NO_2)	2,1
N — O(NO)	1,1
N — O(NO_2)	1,2
N — N(NO_2)	2,9
N(NO_2) — N(NO)	2,9
N(NO_2) — O(OH)	$2{,}9_5$

Пятая глава посвящена обсуждению результатов структурного исследования. Структура построена из октаэдрических ионов $[RuNO(OH)(NO_2)_4]^{2-}$ и ионов калия. Рентгеноструктурное исследо-

---

* Точность определения расстояний Ru — адденд ± 0,1 Å.

вание подтвердило выводы, полученные ранее на основании химических и физико-химических исследований, о том, что соединение содержит NO— и OH — группы, а не является пентанитратом состава $K_2Ru(NO_2)_5$. Конфигурация NO_2 — групп близка к тетранормальной, плоскости самых групп повернуты на $\sim 15°$ по отношению к к квадрату RuN_4. Группы NO и OH находятся в трансположении друг к другу, аналогично тому, как это было найдено ранее Бокием и Парпиевым в структурах соединений $[Ru(NO)(OH)(NH_3)_4]Cl_2$ и $(NH_4)_2[Ru(NO)(OH)Cl_4]$. Это, по-видимому, не является случайным. По мнению Г. Б. Бокия при наличии в комплексе гидроксильной группы в трансположении к ней образуется простая связь Ru—N вместо тройной. Среднее расстояние Ru—N (из NO_2), равное $2,1 \pm 0,1$Å, близко по величине к расстоянию Ru—NH_3 (2,23Å), найденного в структуре $[Ru(NO)(OH)(NH_3)_4]Cl_2$. По сравнению с ними расстояние Ru—N (из NO), равное 1,85 Å, значительно укорочено (даже принимая во внимание незначительную точность в определении координат атома азота). Это расстояние несколько меньше суммы ковалентных радиусов Ru и N (для одинарных связей), равной 2,05 Å. По-видимому, можно говорить в данном случае о некоторой доле кратности связи Ru—N. Расстояние N—O в нитрозогруппе порядка 1,1 Å. Ввиду малой точности делать вывод о кратности этой связи преждевременно. Расстояние Ru—O (1,9 Å), N—O в NO_2 и угол O—N—O (в NO_2) согласуются с литературными данными. Атомы Ru, N и O не лежат на одной прямой, а образуют угол Ru—N—O $\sim 170°$. Ранее Бокием, Автовмяном и Ходашовой была отмечена зависимость между длиной связи Me—N и углом Me—N—O в нитрозосоединениях (табл. 3). Данные, полученные в результате настоящей работы, подтверждают существование такой зависимости. Таблица 3 дополнена новыми данными, полученными для соединения $K_2[Ru(NO)(OH)(NO_2)_4]$.

Таблица 3

№№ п/п	Соединения	Me—N, Å	N—O, Å	∠ Me—N—O	Авторы
1.	$Co[S_2CN(CH_3)_2]_2NO$	—	—	135°	Олдерман (1956)
2.	$[RuNO(OH)(NH_3)_4]Cl_2$	2,07	1,14	150°	Г. Б. Бокий, Н. А. Парпиев (1957).
3	$(NH_4)_2[RuNO(OH)Cl_4]$	2,04	1,13	153°	Г. Б. Бокий (1957) Н. А. Парпиев
4.	$K_2[RuNOCl_5]$	1,70	1,25	177°	Г. Б. Бокий, Т. С. Ходашева (1959)
5.	$CsFe_4S_3(NO)_7H_2O$	1,57 и 1,67	1,20	180°	Иогнсон и др. (1957)
6.	$K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$	1,85	1,1	170°	Г. Б. Бокий, Ван Ан-пу

Согласно Сыркину и Беловой, возможны следующие типы связи NO-группы с центральным атомом:

$$\mathrm{Me-N{=}O}\ (90-105^\circ)\quad \mathrm{Me=\overset{+}{N}=\overset{-}{O}}\ (180^\circ)\quad \mathrm{Me\equiv\overset{+}{N}-O^{-}}\ (180^\circ)$$

I — $90 - 105^\circ$; II — 180°; III — 180°

Из табл. 3 видно, что по мере перехода сверху вниз происходит постепенное изменение типа связи от I к II и III.

ВЫВОДЫ

1. Структура соединения тетранитрогидроксонитрозорутениата калия построена из октаэдрических комплексных ионов $[Ru(NO)(OH)(NO_2)_4]^{2-}$ и ионов калия во внешней сфере. Доказано, что в соединении атом рутения имеет координационное число 6.

2. Конфигурация нитрогрупп комплекса близка к тетранормальной (отклонение от тетранормальной конфигурации $\sim 15^\circ$).

3. В структуре нитрозогруппа (NO) находится в трансположении к гидроксильной группе (OH).

4. Атомы рутения, азота и кислорода не лежат на одной прямой, а образуют угол $\sim 170^\circ$.

5. Определены расстояния Ru—NO, Ru—OH и N—O (в нитрозогруппе). В исследованном соединении, по-видимому, связь Ru—N(NO) носит частично двойной характер.

Т-12346 от 17/X-60 г. Об'ем ½ п. л. Тираж 150. Заказ 4704.

Типография «На боевом посту». Павловская, 8.