

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

63536-

Абт.

Л. А. КОХ

Карбонатные комплексные соединения
трехвалентного кобальта

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации, представленной на соискание
ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель — доктор химических наук,
профессор В. А. ГОЛОВНЯ

Май 1963 г.
Москва
Отделения Химических
наук АН СССР

ДОКЛАД О РАБОТЕ ДИССЕРТАЦИИ И ПРОСЬБА О СТАТЬЕ

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР.

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».

Защита предполагается в 1963 г.

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

Дата рассылки автореферата 1963 г.

Ученый секретарь ИОНХ канд. хим. наук — **М. А. Глушкова**.

Год приема докторантской работы

ФИО подачи докторанта

Год приема докторантской работы

Химия трехвалентного кобальта издавна привлекала внимание исследователей. Именно на соединениях Co(III) , как на одном из типичных комплексообразователей, создавалась координационная теория.

При этом изучались соединения с самыми разнообразными аддентами, в результате чего было выявлено преимущественное образование амино-комплексов, т. е. комплексов, в которых внутрисферные заместители присоединены к кобальту через атом азота.

Ацидо-комpleксы для трехвалентного кобальта менее характерны, а смешанных ацидо-комплексов с таким аддентом, как карбонато-группа вообще не было известно.

Ограниченнное число работ по комплексным соединениям Co(III) с карбонато-группой во внутренней сфере и отсутствие смешанных карбонатных комплексных соединений гексацидотипа послужило поводом к настоящему исследованию.

При этом представляли интерес вопросы, связанные с возможностью самого существования смешанных карбонатных комплексных соединений гексацидотипа, а также вопросы, связанные с возможностями карбонато-группы выступать в качестве циклического аддента, монодентатного и мостикового. Большой интерес представляли вопросы, связанные с транс-влиянием карбонато-группы, с размыканием четырехчленного карбонатного цикла и влиянием введения карбонато-группы на прочность комплексного соединения в целом.

I. Нитро-карбонатные комплексные соединения Co(III) гексацидорда

Приступая к изучению карбонатных комплексных соединений, мы обратились, в первую очередь, к закономерности транс-влияния И. И. Черняева.

Используя повышенное транс-влияние нитро-группы, на проявление которого в комплексных соединениях Co(III) неоднократно указывалось рядом авторов, был осуществлен синтез смешанных нитро-карбонатов гексацидотипа. Исходным соединением служил гексанитрокобальтиат натрия, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, в котором имеются три координаты $\text{NO}_2-\text{Co}-\text{NO}_2$ с тремя лабилизованными нитро-группами, стоящими в цис-положении.

Методом потенциометрического титрования $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ карбонатом натрия была показана возможность замещения двух лабилизованных нитро-групп на циклическую карбонато-группу с

образованием тетранитромонокарбоната, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4\text{CO}_3]^{3-}$. Образование монокарбонатного аниона при отношении $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ к $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1$ было подтверждено выделением натриевого и кобальтигексаминового его производных, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_4\text{CO}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_4\text{CO}_3]$.

В случае бикарбоната, замещение нитро-групп карбонато-группами возможно только в растворах, насыщенных по бикарбонату.

В этих условиях происходит постепенное замещение нитро-групп карбонато-группами через монокарбонат, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4\text{CO}_3]^{3-}$, полуторный карбонат, $[\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6(\text{CO}_3)_3]^{6-}$ и дикарбонат, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{CO}_3)_2]^{3-}$, вплоть до образования трикарбонато-кобальтиата, $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$, соединения, насыщенного только карбонато-группами. При этом, процесс замещения первых двух лабилизованных нитро-групп на циклическую карбонато-группу с образованием тетранитро-монокарбоната заканчивается при комнатной температуре за 10 мин.

Через двое суток отношение Co:C в комплексном анионе становится равным 1:1,5, что указывает на образование двуядерного полуторного карбонато-нитритного аниона, $[\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6(\text{CO}_3)_3]^{6-}$.

Полученное соединение является димером за счет карбонатного мостика. В этом соединении все три лабилизованные нитро-группы оказываются замещенными на карбонато-группы. Поэтому полуторный карбонат, как и следовало ожидать, оказался чрезвычайно устойчивым в избытке бикарбоната натрия.

Полуторный карбонат выделен в виде следующих его производных: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{Co en}_3]_2[\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6(\text{CO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_6[\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6(\text{CO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Дальнейшее замещение не лабилизованной четвертой нитро-группы хотя и происходит, но уже с большим трудом и переход от полуторного карбоната к дикарбонату наблюдается только через 12—13 дней. Дикарбонатный анион, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{CO}_3)_2]^{3-}$, по-видимому, цис-конфигурации, остается в насыщенном растворе бикарбоната в неизмененном состоянии в течение длительного времени.

Динитродикарбонат выделен в виде следующих его производных: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co en}_3][\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

И, наконец, замещение оставшихся нитро-групп на третью карбонато-группу может быть осуществлено только в особых условиях, а именно, в растворе, насыщенном по бикарбонату при малой концентрации по исходному комплексному соединению.

Трудность перехода от полуторного карбоната к дикарбонату, а тем более к трикарбонату может быть объяснена повышенным

транс-влиянием нитро-группы и малым транс-влиянием карбонато-группы.

II. Карбонатные комплексные соединения Co(III) транс-диамминового ряда

Другим объектом нашего исследования был транс-диаммин Эрдмана, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, в котором имеются две координаты $\text{NO}_2-\text{Co}-\text{NO}_2$ с двумя лабилизованными нитро-группами, стоящими в цис-положении друг к другу.

При взаимодействии транс-диаммина Эрдмана с бикарбонатами щелочных металлов происходит четкое замещение двух лабилизованных нитро-групп на циклическую карбонато-группу.

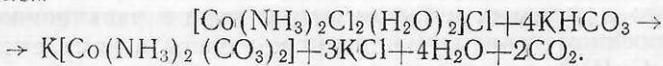
Диамминдинитромонокарбонат, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{CO}_3)]^-$, выделен нами в виде калиевого, рубидиевого, цезиевого, гуанидиневого, кобальтигексамминового и кобальтитриэтилендиаминового его производных.

Получение безводного гуанидиневого производного указывает на кристаллизационный характер воды в других производных этого типа соединений, и служит одним из доказательств цикличности внутрисферной карбонато-группы.

Дальнейшего замещения нитро-групп на вторую карбонато-группу в трансдиамминмонокарбонате, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{CO}_3)]^-$, не происходит ни при каких изученных нами условиях. Это, с одной стороны, подтверждает повышенное транс-влияние нитро-группы, а с другой — указывает на малое транс-влияние карбонато-группы.

Образование дикарбоната, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2]^-$, трансдиамминового ряда можно было бы ожидать лишь через такое его производное, в котором, при сохранившемся транс-расположении двух аммиаков, был исключен эффект повышенного транс-влияния противолежащих групп.

Дикарбонат транс-диамминового ряда, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2]^-$, был получен таким образом через транс-диамминдихлородиаквокобальтихлорид, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, в соответствии с уравнением



III. О размыкании четырехчленных карбонатных циклов в комплексных соединениях Co(III) гексацидотипа

Вопрос о возможности размыкания циклических карбонато-групп и переход их в монодентатные, а также в мостиковые карбонато-группы, изучался на реакциях трикарбонато-кобальтиата, $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$, с таким сильно трансвлияющим аддендом, как нитро-группа.

В результате размыкания карбонатных циклов образуется динитродикарбонат, $[Co(CO_3)_2(NO_2)_2]^{3-}$.

Высокая устойчивость дикарбонатодинитро-кобальтиат-иона в растворе, содержащем избыток нитрит-иона, может быть объяснена лишь образованием его транс-изомера.

Механизм реакции можно представить следующей схемой:

Под действием избытка нитрит-иона в реакционной смеси встает одна из нитро-групп за счет размыкания любого из трех карбонатных циклов.

Далее, за счет повышенного транс-влияния уже вошедшей нитро-группы происходит размыкание второго карбонатного цикла и в транс-положение к первой нитро-группе встает вторая нитро-группа.

Далее, переход от соединения с двумя разомкнутыми монодентатными карбонато-группами, стоящими в цис-положении друг к другу, к соединению с циклической карбонато-группой, может быть осуществлен через координационно-ненасыщенное соединение. Образование последнего возможно за счет отрыва наиболее лабильного аддэнда. Таким аддэндом в нашем случае может быть любая из двух монодентатных карбонато-групп.

В пользу транс-конфигурации дикарбонатодинитрита говорит также невозможность обратного замыкания карбонатного цикла.

В результате размыкания карбонатных циклов частично гидролизованного трикарбонато-кобальтиата образуется продукт более глубокого внедрения нитро-групп по сравнению с динитродикарбонатом, а именно, полуторный карбонат, $K_8[Co_2(NO_2)_8(CO_3)_3] \cdot 2H_2O$, в котором на каждый атом кобальта приходится по четыре нитро-группы.

Полученное соединение димеризуется за счет карбонатного мостика. По нашему предположению, в транс-положении к мостиковой карбонато-группе находятся монодентатные карбонато-группы; нитро-группы находятся также в транс-положении друг к другу.

Такое строение внутренней сферы аниона оправдывает устойчивость его в условиях избытка нитрит-иона в реакционной смеси, при повышенном транс-влиянии нитро-группы в комплексных соединениях $Co(III)$.

Но если верно наше предположение и полуторный полуторный нитро-карбонат, $K_8[Co_2(NO_2)_8(CO_3)_3] \cdot 2H_2O$, имеет по две координаты $NO_2 - Co - NO_2$ на каждый атом кобальта, т. е. по две лабилизированные нитро-группы, стоящие в цис-положении, то должна иметь место обратная реакция его с бикарбонатом калия, для которой возможны два направления:

1) образование нитро-карбоната, содержащего мостиковую карбонато-группу, монодентатную карбонато-группу и бидентатную,

образующую четырехчленный цикл за счет замещения двух лабилизованных нитро-групп;

2) образование динитродикарбоната, $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^{3-}$, по-видимому, цис-конфигурации, с двумя циклическими карбонатогруппами, замыкание которых может быть осуществлено за счет мостиковой и монодентатной карбонатогрупп исходного полуторного карбоната, $\text{K}_8[\text{Co}_2(\text{NO}_2)_8(\text{CO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На опыте осуществляется второе направление реакции.

IV. О размыкании пятичленных оксалатных циклов в комплексных соединениях Co(III) .

Показав возможности размыкания четырехчленных карбонатных циклов, мы попытались проследить за поведением аналогичных оксалатных соединений.

Размыканием пятичленных оксалатных циклов в триоксалатокобальтиате, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, получен: 1) диоксалатодинитрит, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_2)_2]^{3-}$, по-видимому, транс-строения; 2) смешанный оксалатокарбонатотриаммин, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CO}_3]^-$, в котором химическим путем доказана монодентатность оксалатогруппы и бидентатность карбонатогруппы; 3) дикарбонатотетраммин, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)_2]^-$, с двумя монодентатными карбонатогруппами.

Кроме того, показано, что при последовательном замещении оксалатогрупп карбонатными может быть получен крайний член этого ряда — трикарбонатокобальтиат, $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$.

На основании опыта по разработке методов синтеза аммино- и ацидо-карбонатных комплексных соединений Co(III) можно отметить некоторые общие для них явления.

Так, как правило, образование комплексных соединений Co(III) с карбонатогруппой во внутренней сфере обеспечивается проведением реакции в растворах, насыщенных по бикарбонату, в слабощелочной среде с $\text{pH} \approx 8$. Повышение pH раствора или снижение концентрации бикарбоната щелочного металла в реакционной смеси приводит к частичному или полному гидролизу образующихся соединений.

Такое же влияние оказывает повышение температуры.

Другим характерным свойством карбонатных комплексных соединений диаммино- и гексацидо-ряда, со щелочным металлом в качестве катиона, является их большая растворимость, сочетание которой с насыщенностью реакционных смесей по бикарбонату создает особые трудности при выделении их в чистом состоянии.

Таким образом, основные усилия при проведении синтезов карбонатных комплексных соединений трехвалентного кобальта,

должны быть направлены на предотвращение процессов гидролиза, которые проявляются тем в большей степени, чем более карбонато-группа содержится во внутренней сфере комплексного соединения.

Такое заключение легко вывести из сопоставления результатов по определению молекулярных электропроводностей карбонатных комплексных соединений Co(III) .

Так, возрастание величины молекулярной электропроводности во времени, особенно значительное при переходе от монокарбоната, $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{CO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, к дикарбонату, $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2]$, указывает на значительное ускорение процессов гидролиза комплексных соединений трехвалентного кобальта транс-диамминового ряда по мере замещения внутрисферных нитро-групп четырехчленными карбонатными циклами.

Еще большее влияние на процесс гидролиза оказывает введение карбонато-групп вместо внутрисферных аммиаков, при переходе от тетрамминмонокарбоната, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3] \cdot \text{NO}_3$, к диамминди-карбонату, $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2]$.

Изучение термических свойств карбонатных комплексных соединений диаммино-и гексацидо-ряда показало, что разложение их начинается \sim с 200° . При этом, замещение внутрисферных нитро-групп карбонато-группами не оказывается на термической устойчивости комплексного соединения в целом.

ВЫВОДЫ:

1. Изучены реакции образования карбонатных комплексных соединений трехвалентного кобальта. При этом синтезировано 26 новых соединений, установлен их состав и изучены некоторые свойства.

2. Показано, что в комплексных соединениях Co(III) внутрисферная карбонато-группа может занимать как одно, так и два координационных места. В последнем случае она либо образует четырехчленный цикл, либо служит мостиком между двумя атомами кобальта.

3. Установлено, что карбонатные комплексные соединения Co(III) легко образуются за счет повышенного транс-влияния нитро-групп путем замещения лабилизованных аддендов на координатах $\text{NO}_2-\text{Co}-\text{NO}_2$.

4. Показано, что под действием такого сильно транс-влияющего аддента, как нитро-группа, происходит размыкание четырехчленных карбонатных циклов с переходом циклической карбонато-группы в монодентатную или мостиковую.

5. На основе изучения реакций внутрисферного замещения подтверждено повышенное транс-влияние нитро-группы и установлено слабое транс-влияние карбонато-группы.

6. Показано, что устойчивость карбонатных комплексных соединений Со(III) в водных растворах падает по мере увеличения числа карбонато-групп во внутренней сфере.

7. Показано, что устойчивость по отношению к реакциям гидролиза и другим химическим воздействиям у комплексных соединений кобальта, содержащих во внутренней сфере четырехчленные карбонатные циклы меньше, чем у аналогичных соединений, содержащих пятичленные оксалатные циклы.

8. На основе принципа транс-влияния и реакций внутрисферного замещения предложена конфигурация для вновь полученных нитро-карбонатных комплексных соединений трехвалентного кобальта.

По материалам диссертации опубликованы следующие статьи:

1. Головня В. А., Кох Л. А. — Ж. неорг. химии, 5, 56 (1960).
2. Головня В. А., Кох Л. А., Сокол С. К. — Ж. неорг. химии 6, 1552 (1961).
3. Головня В. А., Кох Л. А. — Ж. неорган. химии, 6, 1774 (1961).
4. Головня В. А., Кох Л. А., Сокол С. К. — Ж. неорг. химии, 7, 2693 (1962).

Основные результаты, изложенные в диссертации, были доложены на конференциях:

1. Головня В. А., Кох Л. А. — Тезисы восьмого совещания по химии комплексных соединений, Киев, 1959.
2. Головня В. А., Кох Л. А. — Тезисы Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений кобальта и никеля, Кишинев, 1960.
3. Головня В. А., Кох Л. А., Сокол С. К. — Тезисы Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений кобальта и никеля, Кишинев, 1960 г.

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

T08963 от 18/VII-63 г. тип. Госиздата РСФСР 3193—150