

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

На правах рукописи

ЛОГИНОВ
СЕРГЕЙ ВИКТОРОВИЧ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПЕРХЛОРАТОВ И ПЕРХЛОРАТОКОМПЛЕКСОВ
КОВАЛЬТА И НИКЕЛЯ

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 1980

Работа выполнена в Институте новых химических проблем
АН СССР.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Росоловский В. Я.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Барановский И. Б.

(Институт общей и неорганической химии
имени Н. С. Курнакова АН СССР),

доктор химических наук Бреусов О. Н.

(Отделение Института химической физики АН СССР,
Черноголовка)

Ведущая организация:

Химический факультет Московского государственного
университета имени М. В. Ломоносова

Защита состоится «19» июня 1980 года в 10 часов
на заседании специализированного Совета К 002.37.02 по химии
и технологии неорганических веществ ордена Ленина Института
общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова АН
СССР по адресу: 117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химичес-
кой литературы АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 31).

Автореферат разослан „16“ мая 1980 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета
кандидат химических наук

Данилов В. П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Синтезированные в последнее время несольватированные перхлораты переходных и многовалентных непереходных металлов $\text{Э}(\text{ClO}_4)_n$ ($n = 2, 3, 4$) образуют новую и пока еще немногочисленную группу производных хлорной кислоты. От перхлоратов щелочных и щелочноземельных элементов они отличаются способностью к присоединению перхлорат-ионов с образованием перхлоратоккомплексов анионного типа $\text{M}_k[\text{Э}(\text{ClO}_4)_{n+k}]$. Группа ClO_4 в этих соединениях координационно связана с центральным атомом, что отражается на их термической стабильности, реакционной способности, колебательных спектрах и других физических и химических свойствах.

Высокая концентрация энергетически активного кислорода делает перспективным использование этих веществ в качестве компонентов топлив и пиротехнических составов, в твердых источниках кислорода. Кроме практической полезности, разработка методов синтеза и исследование несольватированных перхлоратов и перхлоратоккомплексов представляет интерес для развития химии хлорной кислоты и ее производных.

До начала этой работы были известны несольватированные перхлоратные соединения четырех элементов: меди, алюминия, бора и бериллия, — отличавшиеся друг от друга не только свойствами, но и способами получения. Это определяет актуальность вопроса о возможности существования и разработке путей синтеза простых и комплексных перхлоратов таких типичных элементов-комплексобразователей как кобальт и никель. Исследование строения и свойств этих соединений позволит углубить и расширить существующие представления о перхлорат-ионе как лиганде, а также наметить области применения перхлоратных соединений переходных металлов.

Цель работы:

- 1) Поиск методов синтеза несольватированных перхлоратов кобальта и никеля и оценка их химической стабильности.
- 2) Выяснение возможности существования и разработка спо-

способов получения перхлоратокобальтатов и перхлоратоникелатов щелочных металлов.

3) Исследование строения полученных безводных перхлоратных соединений кобальта и никеля.

4) Исследование термической стабильности и других свойств перхлоратов кобальта и никеля и их производных.

Научная новизна. Впервые получены безводный перхлорат кобальта(II) и перхлоратоккомплексы $M[Co(ClO_4)_3]$, $M - Cs, Rb, NH_4$, и $M[Ni(ClO_4)_3]$, $M - Cs, Rb$. Методы синтеза, разработанные для $Co(ClO_4)_2$, не применялись ранее при получении безводных перхлоратов. Обнаружена зависимость реакционной способности хлоридов и хлорокомплексов кобальта(II) и никеля(II) по отношению к хлорной кислоте от центрального атома, внешнесферного катиона, состава исходного хлоридного соединения и от концентрации ионов ClO_4^- в растворе. В $Co(ClO_4)_2$ и $Ni(ClO_4)_2$ впервые для перхлоратных соединений обнаружена тридентатная координация группы ClO_4 . Найдены закономерности в изменении термической стабильности перхлоратов и перхлоратоккомплексов кобальта и никеля.

Практическая значимость. Разработанные методы получения $Co(ClO_4)_2$ могут быть использованы для синтеза недоступных ранее безводных перхлоратов многовалентных металлов. Перхлораты кобальта и никеля отличаются высоким содержанием кислорода, экзотермичностью распада, прохождением термического разложения в твердой фазе, каталитической активностью образующихся при распаде окислов, что позволяет использовать их в качестве компонентов твердых источников кислорода.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на XII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Новосибирск, 1975 г.), III Всесоюзной конференции "Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах" (Ростов-на-Дону, 1976 г.), У Всесо-

ювной конференции по химии редких щелочных элементов (Москва-Звенигород, 1977 г.), XIII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Москва, 1978 г.), IV Всесоюзной конференции "Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах" (Иваново, 1980 г.), а также на конкурсах научных работ ИОНХ АН СССР (1977 г.) и ИНХП АН СССР (1976 и 1978 гг.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи и 5 тезисов в сборниках трудов Всесоюзных конференций и совещаний.

Объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, дополнения, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 152 страницах, содержит 19 таблиц, 14 рисунков и 149 наименований источников литературы.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы и ставится цель исследования.

В литературном обзоре (первая глава) рассматриваются методы получения и свойства соединений с координированной перхлоратогруппой. Приводятся результаты исследования комплексных перхлоратов методами ИК спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и ЯМР. Особое внимание уделено несольватированным перхлоратам $Z(ClO_4)_n$ и перхлоратоккомплексам анионного типа $M_k[Z(ClO_4)_{n+k}]$.

Во второй главе описаны методики получения исходных веществ, проведения химического анализа и исследования свойств синтезированных соединений.

Синтез несольватированных перхлоратов
и перхлоратоккомплексов кобальта и никеля
 (третья глава)

В настоящей работе исследовано 8 методов синтеза перхлоратных соединений кобальта и никеля (табл. I).

Таблица I
 Методы получения несольватированных
 перхлоратных соединений кобальта и никеля

№ п/п	Метод получения	Полученные соединения	
		Co	Ni
1.	Термическая дегидратация $Э(СlO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$Co(СlO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$Ni(СlO_4)_2$
2.	Реакция $ЭСl_2$ с безводной хлорной кислотой	$CoCl_2^+$ $+ Co(СlO_4)_2 \cdot 2H_2O$	реакция не идет
3.	Реакция $ЭСl_2$ с растворами $МСlO_4$ в $НСlO_4$	$Cs [Co(СlO_4)_3]$ $Rb [Co(СlO_4)_3]$ $NH_4 [Co(СlO_4)_3]$	реакция не идет
4.	Реакция $МЭСl_3$ с $НСlO_4$	$Cs [Co(СlO_4)_3]$ $Rb [Co(СlO_4)_3]$	$Cs [Ni(СlO_4)_3]$ $Rb [Ni(СlO_4)_3]$
5.	Диссоциация $М [Э(СlO_4)_3]$ в хлорной кислоте	$Co(СlO_4)_2$	реакция не идет
6.	Дегидратация $Э(СlO_4)_2 \cdot 2H_2O$ хлорной кислотой	$Co(СlO_4)_2$	реакция не идет
7.	Реакция $Э(СlO_4)_2$ с $МСlO_4$ в хлорной кислоте	$М [Co(СlO_4)_3]$	$М [Ni(СlO_4)_3]$
8.	Взаимодействие $ЭСl_2$ с $NO_2СlO_4$ без растворителя	$CoCl_2^+$ $+ NO_2 [Co(СlO_4)_3]$	$NiCl_2^+$ $+ NO_2 [Ni(СlO_4)_3]$

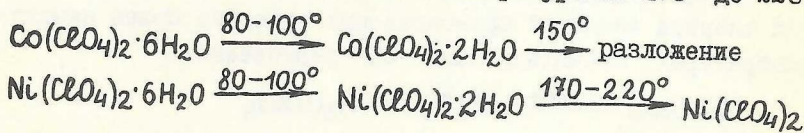
Лишь один метод привел к получению безводного перхлората никеля. Перхлорат кобальта синтезирован двумя способами. Ни один из методов синтеза не оказался общим для перхлоратов

кобальта и никеля.

Три метода пригодны для синтеза перхлораткобальтатов. Двумя из них можно получить комплексные перхлораты никеля.

Способы синтеза перхлоратных соединений термической дегидратацией, взаимодействием хлоридов с NO_2ClO_4 , сольволизом хлоридов и хлорокомплексов в хлорной кислоте, а также реакцией $3(\text{ClO}_4)_n$ с MClO_4 в HClO_4 уже применялись ранее. Методы получения безводного перхлората кобальта диссоциацией $\text{M}[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$ в HClO_4 и дегидратацией $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ под действием хлорной кислоты предложены впервые.

Термическая дегидратация. Дегидратацию $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводили ступенчатым нагреванием в вакууме. При $80-100^\circ$ обезвоживание идет до дигидратов. Безводный перхлорат кобальта при дальнейшем нагревании не образуется: при 150° начинается гидролитическое разложение $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Безводный перхлорат никеля, напротив, может быть получен термической дегидратацией. Отщепление оставшихся молекул воды в $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит в результате постепенного повышения температуры от 170° до 220°



Сольволиз хлоридных соединений Co^{II} и Ni^{II} в HClO_4 .
Исследовано взаимодействие хлоридов CoCl_2 , NiCl_2 и хлорокомплексов CsCoCl_3 , Cs_2CoCl_4 , Cs_3CoCl_5 , RbCoCl_3 , Rb_2CoCl_4 , CsNiCl_3 , Cs_3NiCl_5 , RbNiCl_3 с безводной хлорной кислотой и с растворами перхлоратов цезия, рубидия и аммония в HClO_4 .

Исходные соединения кобальта и никеля нерастворимы в хлорной кислоте, поэтому реакция сольволиза протекает очень медленно. При -30° хлорид кобальта не взаимодействует с хлорной кислотой. При комнатной температуре за 1 час около 5% исходного вещества превращается в дигидрат перхлората ко-

бальта. Хлорид никеля не реагирует с хлорной кислотой даже при комнатной температуре.

Полное замещение хлорид-иона на перхлорат происходит при взаимодействии $CoCl_2$ с растворами $MClO_4$, $M-Cs$, Rb , NH_4 , в $HClO_4$



а также хлорокомплексов кобальта и никеля с хлорной кислотой

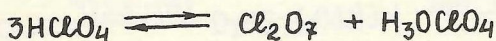


Хлорид никеля с растворами перхлоратов цезия и рубидия в хлорной кислоте не реагирует.

Состав полученных веществ зависит от отношения $M : Co$ или $M : Ni$ в реакционной смеси и не зависит от природы соединений, в виде которых эти элементы вводятся в реакцию.

При исходном мольном отношении $M : \text{Э} = 1$ получены индивидуальные перхлоратоккомплексы $M[\text{Э}(ClO_4)_3]$. При отношении $M : \text{Э} > 1$ продукты реакций всегда представляют собой смеси $M[\text{Э}(ClO_4)_3]$ и $MClO_4$.

Реакцию между хлоридными соединениями кобальта и никеля и хлорной кислотой проводили при возможно более низких температурах, поскольку выше -30° равновесие



устанавливается достаточно быстро и образующийся перхлорат оксония гидратирует комплексы.

Проведение реакции сольволиза при -25° и ниже (взаимодействие $CoCl_2$ с раствором NH_4ClO_4 в $HClO_4$, а также Cs_2CoCl_4 , Cs_3CoCl_5 , $RbCoCl_3$, Rb_2CoCl_4 и Cs_3NiCl_5 с $HClO_4$) приводит к образованию безводных продуктов. В остальных случаях получаются вещества, содержащие примесь перхлората оксония, от которой можно избавиться после непродолжительного выдерживания в вакууме при 150° (соединения кобальта) или 180° (соединения никеля).

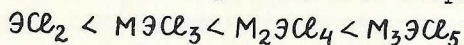
Сопоставляя температуру проведения реакции, время взаи-

модействия и количество замещаемого хлорид-иона можно заключить, что реакционная способность хлоридов и хлорокомплексов кобальта и никеля по отношению к хлорной кислоте зависит от центрального атома, внешнесферного катиона, состава исходного хлоридного соединения и наличия или отсутствия в растворе ионного перхлората. В ходе исследования были выявлены следующие закономерности:

1) хлоридные соединения кобальта более активны по отношению к хлорной кислоте, чем соответствующие соединения никеля;

2) замещение хлорид-иона на перхлорат в хлоридных соединениях кобальта и никеля происходит быстрее в растворах $M\text{CeO}_4$ в HClO_4 , чем в чистой кислоте;

3) химическая активность хлоридных соединений по отношению к безводной хлорной кислоте возрастает в ряду

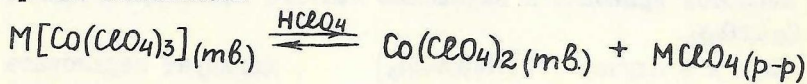


4) при взаимодействии CoCe_2 и NiCe_2 с растворами $M\text{CeO}_4$ в HClO_4 реакционная способность увеличивается в ряду $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{NH}_4^+$, тот же порядок сохраняется и в случае хлорокомплексов $\text{M}_n\text{ЭCe}_{2+n}$.

Диссоциация $\text{M}[\text{Э}(\text{CeO}_4)_3]$ в HClO_4 . Исследование взаимодействия $\text{M}[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$, $\text{M} - \text{Cs}$, Rb , NH_4 , с хлорной кислотой проводили при -30° . Исходные реагенты перемешивали в течение заданного времени, после чего отфильтровывали нерастворившийся осадок и анализировали состав твердой фазы и фильтрата.

Данные по изучению растворимости перхлоратокомплексов кобальта в безводной хлорной кислоте показывают, что

$\text{M}[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$ при контакте с HClO_4 частично распадается на MCeO_4 , переходящий в раствор, и нерастворимый в хлорной кислоте $\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$, т.е. происходит инконгруэнтное растворение комплексов

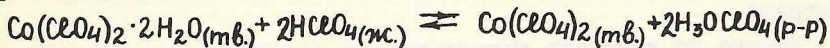


Повторные обработки нерастворившегося осадка хлорной кислотой сопровождаются дальнейшим "вымыванием" ионного перхлората из комплекса. Если провести достаточное число обработок осадка хлорной кислотой, то образуется продукт, свободный от ионов щелочного металла или аммония и отвечающий по составу безводному $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$.

В отличие от $\text{M}[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$ перхлоратоникелаты не подвергаются диссоциации в среде хлорной кислоты на MClO_4 и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$.

Процесс диссоциации перхлоратокобальтатов в хлорной кислоте происходит медленно, и равновесие в системе $\text{Cs}[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3] - \text{HClO}_4$ не достигается даже через 8 часов. Обратная реакция, т.е. взаимодействие между перхлоратом кобальта и раствором ионного перхлората в HClO_4 с образованием перхлоратоккомплекса, протекает достаточно быстро (за 1-2 часа) при -30° . Аналогичная реакция происходит между $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ и растворами CsClO_4 и RbClO_4 в HClO_4 . Продукты взаимодействия - $\text{M}[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_3]$. Эта реакция, наряду с сольволизом хлоридных соединений в хлорной кислоте, также может быть использована для получения комплексных перхлоратов кобальта и никеля.

Дегидратация $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ хлорной кислотой. Исследование взаимодействия $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с HClO_4 проводили при -30 и -15° . Полученные результаты показывают, что хлорная кислота способна отнимать воду от дигидрата перхлората кобальта



с образованием безводного перхлората и раствора перхлората оксония в HClO_4 . Существенного различия в эффективности дегидратации при повышении температуры от -30 до -15° не наблюдается. Фильтрация и повторные обработки осадка хлорной кислотой приводят к выделению чистого несольватированного $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$.

Как и в случае $\text{M}[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_3]$, дигидрат перхлората

никеля не взаимодействует с безводной хлорной кислотой. Причины, очевидно, кинетические.

По-видимому, разложение перхлоратоккомплексов и обезвоживание гидратов перхлоратов металлов в безводной хлорной кислоте представляет собой общее явление. В тех случаях, когда степень и скорость диссоциации исходных соединений достаточно велики, а образующиеся перхлораты металлов нерастворимы в хлорной кислоте, эти процессы могут быть использованы для их получения.

Взаимодействие 9CoCl_2 с NO_2ClO_4 . Реакция между CoCl_2 и NO_2ClO_4 при $120-130^\circ$ и отношении реагентов 1:4 до конца не идет: через 7 часов в хлориде кобальта на ClO_4^- замещается 34% Cl^- . Повторные обработки продукта реакции избытком NO_2ClO_4 не приводят к существенному снижению содержания хлорид-иона. В ИК спектре имеются полосы поглощения катиона NO_2^+ и координированной ClO_4^- -группы, близкие по положению полосам в $\text{M}[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$. Предполагаемый состав продукта реакции - $\text{NO}_2[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$.

Нагревание смеси NiCl_2 и NO_2ClO_4 в отношении 1:10 от 100 до 150° в течение 5 часов приводит к замещению в исходном соединении 31% Cl^- на ClO_4^- . Повторные обработки перхлоратом нитрила также почти не снижают содержания хлорида в продукте реакции. ИК спектр твёрдого остатка практически не отличается от спектра $\text{NO}_2[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$.

Все полученные перхлораты и перхлоратоккомплексы - гигроскопичные кристаллические вещества розового (соединения Co^{II}) или желтого (соединения Ni^{II}) цвета. С вазелиновым маслом не взаимодействуют. Перхлораты кобальта и никеля нерастворимы в хлорной кислоте и не возгоняются в вакууме вплоть до температуры разложения.

Строение безводных перхлоратов и перхлорато-
комплексов Co^{II} и Ni^{II}
(четвертая глава)

ИК спектры поглощения перхлоратокобальтатов цезия, рубидия и аммония близки между собой и не содержат полос ионного перхлората. Присутствие в спектре $\text{Cs}[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$ в области валентных $850\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и деформационных $450\text{--}700\text{ см}^{-1}$ колебаний перхлоратогруппы восьми хорошо разрешенных полос поглощения указывает на бидентатную координацию ClO_4 . Отсутствие других полос позволяет предположить, что группы ClO_4 в этом соединении эквивалентны, а связи $\text{Cl}-\text{O}^*$ во фрагменте $\text{Co} \begin{matrix} \text{O}^* \\ \diagdown \\ \text{O}^* \end{matrix} \text{ClO}_2$ в случае хелатной или $\text{Co}-\text{O}^*-\text{ClO}_2-\text{O}^*-\text{Co}$ в случае мостиковой ClO_4 -группы равноценны. Сделать выбор между хелатной и мостиковой координацией перхлоратогруппы в $\text{Cs}[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$ на основании ИК спектров не представляется возможным.

В табл.2 приведено отнесение полос поглощения $\text{Cs}[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$, $\text{Rb}[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$ и $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$. Спектры поглощения перхлоратокобальтатов рубидия и аммония отличаются от спектра

$\text{Cs}[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$ небольшим расщеплением некоторых полос валентных колебаний. Подобное усложнение спектра вызвано, очевидно, понижением локальной симметрии ClO_4^- -иона в кристаллической решетке вследствие уменьшения размеров M^+ .

Степень расщепления трижды вырожденного колебания $\nu_3(\text{F}_2)$ перхлорат-иона в $\text{M}[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$ ($200\text{--}230\text{ см}^{-1}$) меньше, чем в $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{ClO}_4)_4$ и $\text{Hf}(\text{ClO}_4)_4$ (400 см^{-1}), что свидетельствует о более сильном искажении перхлоратогруппы в этих соединениях по сравнению с перхлоратокобальтатами.

Электронный спектр диффузного отражения и эффективный магнитный момент $\text{Cs}[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$ (табл.3) указывают на октаэдрическое окружение иона кобальта в этом соединении, что находится в соответствии с предположенной на основании ИК спектров бидентатной координацией ClO_4 -группы.

Таблица 2

Колебательные частоты (см^{-1}) в ИК спектрах
 $\text{M}[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$, $\text{M} - \text{Cs, Rb, NH}_4$

$\text{Cs}[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$	$\text{Rb}[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$	$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$	Отнесение
1214 ср.	1228 с. 1199 пл. } 1145 с. 1125 с. 1115 с. } 1025 пл. 1000 с. } 943 ср. 930 ср. } 673 ср. 622 ср. 612 ср. 490 о.сл.	1220 с. 1182 пл. } 1140 с. 1119 с. 1108 с. } 1030 пл. 995 с. } 943 ср. 930 ср. } 668 ср. 623 ср. 612 ср. 497 о.сл. 480 о.сл. 463 сл.	$\nu_{\text{as}}(\text{CeO}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{CeO}_2)$ $\nu_{\text{as}}(\text{CeO}_2^*)$ $\nu_{\text{s}}(\text{CeO}_2^*)$ $\delta(\text{O-Ce-O})$ $\delta(\text{O-Ce-O}^*)$

Таблица 3

Видимые спектры и магнитные моменты
 $\text{Cs}[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$ и $\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$

Соединение	$\lambda_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	μ эфф., В.М.
$\text{Cs}[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$	18500 с 20400 пл.	5,02
$\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$	18700 с. 20400 пл. 21500 пл.	5,12

ИК спектры $Cs[Ni(SeO_4)_3]$ и $Rb[Ni(SeO_4)_3]$ (табл.4) близки между собой и почти тождественны спектрам соответствующих перхлоратокобальтатов, поэтому все сделанные выше заключения о строении комплексных перхлоратов кобальта можно отнести и к $M[Ni(SeO_4)_3]$.

В ИК спектре $Co(SeO_4)_2$ наблюдается шесть полос, что соответствует симметрии C_{3v} SeO_4 -группы. Симметрию C_{3v} обычно приписывают монодентатной перхлоратогруппе. Другим способом связи группы SeO_4 симметрии C_{3v} с ионом металла может быть тридентатная координация перхлората. В литературе отсутствуют сведения о подобном способе связи.

Таблица 4
Колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК спектрах
 $Cs[Ni(SeO_4)_3]$ и $Rb[Ni(SeO_4)_3]$

$Cs [Ni(SeO_4)_3]$	$Rb [Ni(SeO_4)_3]$	Отнесение
1219 с.	1228 с. } 1195 пл. }	$\nu_{as}(SeO_2)$
1129 с.	1145 с. } 1125 с. } 1115 с. }	$\nu_s(SeO_2)$
1010 с.ш.	1000 с.ш.	$\nu_{as}(SeO_2^*)$
932 ср.	935 ср.	$\nu_s(SeO_2^*)$
674 ср.	682 ср. } 673 пл. }	} $\delta(OSeO)$ $\delta(OSeO^*)$
623 ср.	623 ср.	
610 ср.	609 ср.	
496 о.сл.	503 сл.	
	463 сл.	

Электронный спектр и магнитный момент $Co(SeO_4)_2$ (табл.3) свидетельствуют об октаэдрическом окружении иона кобальта в этом соединении атомами кислорода, что возможно в случае тридентатной координации SeO_4 -групп.

Принимая во внимание простой вид ИК спектра, следует

считать CeO_4 -группы эквивалентными, а связи Ce-O^* равноценными.

Триденатная CeO_4 -группа в $\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$ может быть связана с одним, двумя или тремя ионами кобальта. Учитывая нелетучесть $\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$ и нерастворимость его в хлорной кислоте, разумнее предположить полимерную структуру, в которой каждая группа CeO_4 действует как мостик между двумя или тремя ионами Co^{II} . Последняя модель кажется предпочтительней.

Безводный $\text{Ni}(\text{CeO}_4)_2$ имеет ИК спектр поглощения, близкий спектру $\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$, на основании чего можно предположить, что и в перхлорате никеля группы CeO_4 связаны с ионами металла через три атома кислорода. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах $\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{CeO}_4)_2$ представлено в табл.5.

Таблица 5
Колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК спектрах
 $\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{CeO}_4)_2$

$\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$	$\text{Ni}(\text{CeO}_4)_2$	Отнесение
1260 с.	1285 с.	$\nu(\text{CeO})$
1025 с.	1022 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{CeO}_3^*)$
948 ср.	958 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{CeO}_3^*)$
648 ср.	652 ср.	} $\delta_{\text{s}}, \delta_{\text{as}}$
612 ср.	607 ср.	
467 ср.	467 ср.	

Термическое разложение несольватированных
перхлоратных соединений кобальта и никеля
(пятая глава)

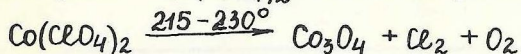
В табл.6 приведены результаты термографического исследования перхлоратов и перхлоратокомплексов кобальта и никеля.

Таблица 6

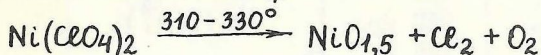
Результаты термографического исследования
 $\text{Э}(\text{CeO}_4)_2$ и $\text{M}[\text{Э}(\text{CeO}_4)_3]$

Соединение	Полиморфное превращение, °C	Первая стадия разложения, °C	Вторая стадия разложения, °C
$\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$	-	215-230	-
$\text{Cs}[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$	-	235-260	310-440
$\text{RB}[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$	150	220-250	315-460
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$	155	220-280	-
$\text{Ni}(\text{CeO}_4)_2$	-	310-330	-
$\text{Cs}[\text{Ni}(\text{CeO}_4)_3]$	-	290-340	360-460
$\text{RB}[\text{Ni}(\text{CeO}_4)_3]$	90	310-340	360-460

Разложение перхлоратов кобальта и никеля происходит экзотермически в одну стадию с образованием окислов металлов, хлора и кислорода. Распад обоих веществ целиком проходит в твердой фазе. $\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$ начинает разлагаться при 215°



Перхлорат никеля распадается почти на 100° выше. Конечным твердым продуктом разложения является окисел никеля приблизительного состава $\text{NiO}_{1,5}$



Около 5% исходного $\text{Ni}(\text{CeO}_4)_2$ распадается до NiCl_2 .

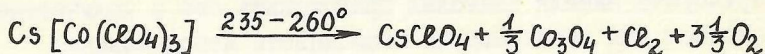
Из всех изученных безводных перхлоратов металлов при более низких температурах, чем $\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$, распадаются только перхлораты бора, алюминия, титана, циркония и гафния. Перхлорат кобальта наименее устойчив из известных перхлоратов двухвалентных металлов.

Неожиданным оказалось столь большое различие в термической стабильности между перхлоратами кобальта и никеля. Безводный $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ также разлагается при более низкой температуре, чем $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 270 и 300°, соответственно, однако в

этом случае разница в устойчивости значительно меньше.

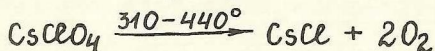
В отличие от $\text{Co}(\text{CeO}_4)_2$ разложение перхлоратокобальтатов цезия и рубидия – двухстадийный процесс. $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$ распадается в одну стадию (табл.6).

На термограмме $\text{Cs}[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$ присутствует сильный экзотермический эффект 245–255°, сопровождающийся быстрым выделением кислорода и хлора, а также слабый эндотермический эффект 425–430°, переходящий затем в небольшой экзотермический эффект 430–435°. На первой стадии происходит разложение комплекса на перхлорат щелочного металла, окисел кобальта, хлор и кислород. Присутствие в остатке ионов Ce^- (3,0 – 3,5 вес.%), а также выделение большого количества кислорода (~4 моля на I моль исходного вещества), чем требуется по уравнению



свидетельствует о распаде около 30% образующегося на этой стадии перхлората цезия до хлорида. Скорее всего, это происходит из-за значительной экзотермичности протекающей реакции. Выделение большого количества энергии за короткий промежуток времени приводит к непродолжительному разогреву вещества до температуры, достаточной для разложения части CsCeO_4 .

Вторая, более медленная, стадия выделения кислорода связана с разложением перхлората цезия, катализируемым Co_3O_4



Чередование эндо- и экзотермических эффектов 425–435° характерно для процессов распада щелочных перхлоратов и соответствует плавлению эвтектики $\text{CsCl} - \text{CsCeO}_4$ с последующим разложением CsCeO_4 в жидкой фазе. Подобные эффекты на термограмме $\text{Rb}[\text{Co}(\text{CeO}_4)_3]$ отсутствуют, и распад вещества на обеих стадиях происходит в твердой фазе.

Разложение $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{CeO}_4)_3]$ и $\text{Rb}[\text{Ni}(\text{CeO}_4)_3]$ происходит в две стадии аналогично распаду соответствующих перхлоратокобальтатов, но при более высоких температурах (табл.6). Около 15% $\text{M}[\text{Ni}(\text{CeO}_4)_3]$ распадается до NiCl_2 . Образование

хлорида никеля происходит, очевидно, на первой стадии разложения комплекса.

Как видно из табл.6, перхлоратокобальтаты термически стабильнее перхлората кобальта. Устойчивость $M[Co(ClO_4)_3]$ возрастает с увеличением радиуса внешнесферного катиона.

Высокое содержание кислорода в перхлоратах кобальта и никеля, экзотермичность распада, прохождение термического разложения в твердой фазе, каталитическая активность образующихся при распаде окислов делает перспективным применение этих веществ в качестве компонентов твердых источников кислорода.

Используемый в данной работе способ получения безводного перхлората никеля позволил приготовить его в количестве, достаточном для исследования возможности использования

$Ni(ClO_4)_2$ в смеси с надперекисью натрия для получения кислорода.

Термографическое исследование смесей надперекиси натрия и перхлората никеля с отношением $Na: Ni$ от 2,6 до 8,0 показало, что распад таких систем происходит экзотермически, при этом большая часть кислорода выделяется около 200° . Реакцию удалось провести как самораспространяющийся процесс термического разложения в твердой фазе. Чистый кислород в исследуемой системе получен при отношении $Na: Ni > 4,5$ с выходом 280 л/кг.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза безводного перхлората кобальта(II), перхлоратокобальтатов(II) и перхлоратоникелатов(II) однозарядных катионов. Получены и исследованы следующие соединения: $Co(ClO_4)_2$, $Ni(ClO_4)_2$, $Cs[Co(ClO_4)_3]$, $Rb[Co(ClO_4)_3]$, $NH_4[Co(ClO_4)_3]$, $Cs[Ni(ClO_4)_3]$, $Rb[Ni(ClO_4)_3]$. Все перечисленные вещества, кроме $Ni(ClO_4)_2$, синтезированы в данной работе впервые.

2. Исследована термическая дегидратация гексагидратов

перхлоратов кобальта и никеля в вакууме. Показано, что процесс проходит через стадию образования дигидратов. $Ni(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ полностью теряет воду при 220° . $Co(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ устойчив до 150° , а выше этой температуры подвергается необратимому гидролитическому разложению. Метод термической дегидратации оказался непригоден для получения безводного перхлората кобальта.

3. Изучена реакция сольволиза хлоридов и хлорокомплексов кобальта(II) и никеля(II) в среде безводной хлорной кислоты. Хлориды кобальта и никеля практически не взаимодействуют с хлорной кислотой в интервале температур $-30 \div +20^\circ$. Замена хлорид-иона на перхлорат происходит при взаимодействии $CoCl_2$ с растворами $MClO_4$ ($M - Cs, Rb, NH_4$) в $HClO_4$, а также хлорокомплексов $CsCoCl_3$, Cs_2CoCl_4 , Cs_3CoCl_5 , $RbCoCl_3$, Rb_2CoCl_4 , $CsNiCl_3$, Cs_3NiCl_5 , $RbNiCl_3$ с хлорной кислотой. Реакционная способность исходных соединений кобальта и никеля по отношению к $HClO_4$ увеличивается в рядах $Ni^{II} < Co^{II}$; $Cs^+ < Rb^+ < NH_4^+$ и $\text{Э}Cl_2 < M\text{Э}Cl_3 < M_2\text{Э}Cl_4 < M_3\text{Э}Cl_5$, а также в присутствии ионного перхлората в хлорной кислоте. Разработаны условия синтеза и выделены комплексные перхлораты $M[Co(ClO_4)_3]$ ($M - Cs, Rb, NH_4$) и $M[Ni(ClO_4)_3]$ ($M - Cs, Rb$).

4. Исследовано взаимодействие комплексных перхлоратов $M[Co(ClO_4)_3]$ и $M[Ni(ClO_4)_3]$ с безводной хлорной кислотой. Обнаружено, что перхлоратокобальтаты при контакте с $HClO_4$ распадаются на $MClO_4$, переходящий в раствор, и нерастворимый в хлорной кислоте $Co(ClO_4)_2$. Перхлоратоникелаты подобной диссоциации в $HClO_4$ не подвергаются. Разработан метод получения безводного $Co(ClO_4)_2$, основанный на инконгруэнтном растворении перхлоратокобальтатов в хлорной кислоте. Обратная реакция, т.е. взаимодействие $\text{Э}(ClO_4)_2$ с $MClO_4$ в $HClO_4$ приводит к образованию $M[\text{Э}(ClO_4)_3]$.

5. Изучено взаимодействие дигидратов перхлоратов кобальта и никеля с безводной хлорной кислотой. На основании обнаруженного дегидратирующего действия хлорной кислоты на

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ разработан новый метод синтеза безводного $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$. Дигидрат перхлората никеля с HClO_4 не взаимодействует.

6. Исследованы спектры в ИК и видимой областях и измерена магнитная восприимчивость полученных соединений. В перхлоратокомплексах $\text{M}[\text{Co}(\text{ClO}_4)_3]$ и $\text{M}[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_3]$ центральный атом находится в октаэдрическом окружении атомов кислорода трех бидентатных ClO_4 -групп. В перхлоратах кобальта и никеля имеет место неизвестная ранее тридентатная координация перхлоратогруппы.

7. Методом ДТА исследовано термическое разложение перхлоратов и перхлоратокомплексов кобальта и никеля. Распад $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ происходит в одну стадию с образованием окисла металла, хлора и кислорода. Разложение перхлоратокомплексов протекает в две стадии через распад комплексов на MClO_4 и окисел переходного металла и каталитическое разложение MClO_4 . Термическая стабильность перхлоратных соединений никеля выше, чем кобальта. Повышение термической устойчивости наблюдается также при комплексообразовании и с ростом радиуса внешнесферного катиона. Исследована возможность использования $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ как компонента твердых источников кислорода.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Логинов С.В., Никитина З.К., Росоловский В.Я. Синтез перхлоратокобальтатов(II) цезия, рубидия и аммония. - Изв. АН СССР. Сер.хим., 1977, № 7, с.1470-1473.

2. Логинов С.В., Никитина З.К., Росоловский В.Я. Синтез и свойства безводного перхлората кобальта(II). - Ж.неорганической химии, 1978, т.23, № 2, с.319-323.

3. Логинов С.В., Никитина З.К., Росоловский В.Я. Дегидратация $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ под действием безводной хлорной кислоты и некоторые свойства безводного перхлората кобальта. - Ж.неорганической химии, 1980, т.25, № 4, с.914-918.

4. Логинов С.В., Никитина З.К., Росоловский В.Я. Синтез и исследование перхлоратоникелатов $\text{M}[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_3]$ (M - Cs, Rb)

и безводного $Ni(ClO_4)_2$. - Ж.неорган.химии, 1980, т.25, № 4, с.1009-1013.

5. Логинов С.В., Никитина З.К., Росоловский В.Я. Синтез нового перхлоратокомплекса кобальта. - XII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений (7-11 июля 1975 г.): Тез.докл. - Новосибирск, 1975, с.389.

6. Логинов С.В., Никитина З.К., Росоловский В.Я. Синтез перхлоратосоединений кобальта в среде безводной хлорной кислоты. - III Всесоюзная конференция "Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах" (1-4 июня 1976 г.): Тез.докл. - Ростов-на-Дону, 1976, с.140.

7. Никитина З.К., Логинов С.В., Росоловский В.Я. Перхлоратоалюминаты и перхлоратокобальтаты цезия и рубидия. - У Всесоюзная конференция по химии и технологии редких щелочных металлов (23-26 мая 1977 г.): Тез.докл. - Москва-Звенигород, 1977, с.12-13.

8. Логинов С.В., Никитина З.К., Росоловский В.Я. Синтез и свойства соединений кобальта(II) с координированными перхлоратогруппами. - XIII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений (12-15 июня 1978 г.): Тез.докл. - Москва, 1978, с.241.

9. Никитина З.К., Логинов С.В., Росоловский В.Я. Взаимодействие анионных перхлоратокомплексов алюминия, кобальта, никеля и меди с жидкой безводной хлорной кислотой. - IV Всесоюзная конференция "Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах" (15-17 янв. 1980 г.): Тез.докл. - Иваново, 1980, с.97.