

Г. Б. БОКИИ и Э. А. ГИЛИНСКАЯ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНОГО ТИПА $KCo(NO_2)_4(NH_3)_2$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 11 X 1952)

Главной целью исследования являлось определение строения комплексного иона  $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$ . Согласно координационной теории, соединения типа  $MeCo(NO_2)_4(NH_3)_2$  должны были бы существовать в виде двух изомеров, но пока известен лишь один из них. По вопросу о его строении имеются противоречивые данные, свидетельствующие как в пользу цис- (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), так и в пользу транс-строения комплекса (<sup>3-5</sup>). Это заставило И. И. Черняева предположить (<sup>6</sup>), что одни исследователи имели дело с одним изомером, а другие — с другим. Однако это предположение опровергается постоянством гониометрических констант, приводимых авторами обеих групп исследований (<sup>7</sup>, <sup>5</sup>).

В некоторых химических справочниках (<sup>8</sup>) и недавно опубликованных монографиях (<sup>9</sup>, <sup>10</sup>) признана более вероятной цис-конфигурация комплекса.

Кристаллографическому исследованию ранее подвергались четыре соли типа  $MeCo(NO_2)_4(NH_3)_2$ . Выяснилось, что три из них ( $Me = K^+$ ,  $NH_4$ ,  $Tl^+$ ) образуют группу изоморфных соединений. Кристаллы же четвертой — серебряной соли — отличны от них. Соединение  $AgCo(NO_2)_4(NH_3)_2$  исследовалось рентгенографически (<sup>5</sup>). В нем найдена транс-конфигурация комплекса.

Исследование структуры  $KCo(NO_2)_4(NH_3)_2$  должно было ответить на вопрос: чем вызвано различие в строении кристаллов калиевой и серебряной солей? Различием ли в строении внутренней сферы (т. е. цис-строение комплекса в случае  $KCo(NO_2)_4(NH_3)_2$ ) или же влиянием внешнесферного иона? Следует отметить, что все доказательства в пользу цис-строения приводились на примерах именно калиевой и аммониевой солей.

Для получения соединений  $NH_4Co(NO_2)_4(NH_3)_2$ ,  $KCo(NO_2)_4(NH_3)_2$  и  $TlCo(NO_2)_4(NH_3)_2$  была использована обычная в практике лабораторий методика (<sup>11</sup>). Чистота продуктов подтверждена количественными анализами на кобальт и азот.

Кристаллизацией из пересыщенных растворов получены кристаллы всех трех солей. Гониометрические измерения подтвердили их изомор-

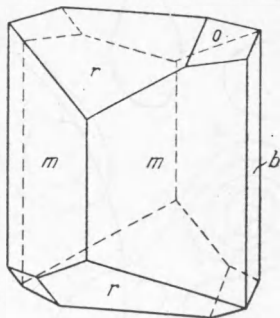


Рис. 1

физм. Наряду с простыми формами, найденными ранее, обнаружена простая форма {111}. Гониометрически трудно установить, является ли она

ромбической дипирамидой или ромбическим тетраэдром. Однако гониометрические измерения заставляют предположить, что симметрия кристаллов не  $mmm$ , как это до сих пор принималось, а  $222$ . Рентгеновские данные подтвердили это предположение и, на основании анализа погашенных интерференций, кристаллы отнесены к ромбо-тетраэдрическому виду симметрии (см. рис. 1).

Измеренные иммерсионным методом показатели преломления в белом и монохроматическом свете использовались для сравнения по методу Г. Б. Бокия (<sup>12</sup>, <sup>13</sup>) с рассчитанными величинами для транс- и цис- конфигурации. Метод до сих пор был апробирован на довольно узком круге соединений известного строения. В настоящей работе впервые для определения строения комплексных соединений используется взаимоконтроль двух методов — рентгенографического и оптического. Необходимые для расчета координатные рефракции определены С. С. Базановым. Результаты расчета (табл. 1) говорят о транс-расположении групп  $\text{NH}_3$ .

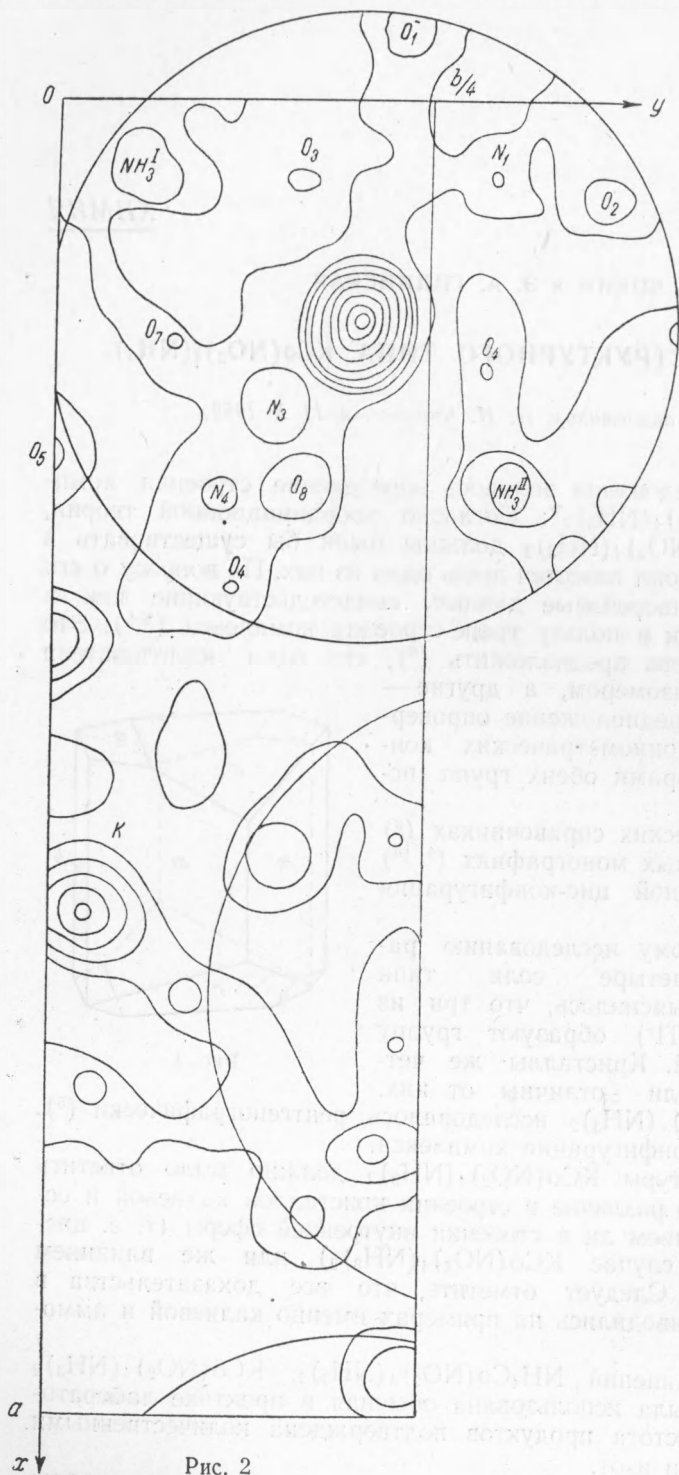


Рис. 2

При помощи рентгенограмм качания определены размеры элементарной ячейки и тип решетки Бравэ. Решетка оказалась примитивной.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i>	$\rho$
$\text{KCo}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2$	11,27	12,76	6,72	964	2,08
$\text{NH}_4\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2$	11,43	12,92	6,73	986	1,93

Пространственная группа  $D_2^4 = P 2_1 2_1 2_1$ .

Путем построения проекций функции межатомных векторов на все координатные плоскости для соединений  $\text{NH}_4\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2$  и

Таблица 1

	$n_D^2$	$n_D^2$ расчит.	$\Delta n_D^2$	$n_\infty^2$	$n_\infty^2$ расчит.	$\Delta n_\infty^2$
$\text{KCo}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2$	2,975	цис 3,039	0,064	2,873	цис 2,922	0,040
		транс 3,027	0,052		транс 2,899	0,025

$\text{KCo}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2$  и их сопоставления были определены положения тяжелых атомов — кобальта и калия (аммония). Уточнение координат

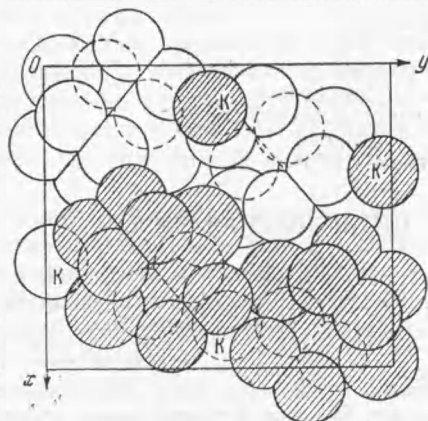


Рис. 3

атомов калия произведено построением проекций распределения электронной плотности на все координатные плоскости для  $\text{KCo}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Найдено: Co	0,161	0,187	0,250
K	0,604	0,021	0,250

Положение легких атомов определялось тремя независимыми путями: методом последовательных приближений, геометрическим анализом; сравнением расположения атомов Co и внешнесферных ионов в решетках  $\text{KCo}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2$  и  $\text{AgCo}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2$ .

Совокупностью этих методов было найдено три варианта структуры: варианты I и II для транс-модели комплекса и вариант III для цис-модели комплекса.

Сравнение вариантов показало преимущество варианта II:

1) Лучшее совпадение с распределением электронной плотности (см. рис. 2). Совпадение будет еще более полным при предположении, что

комплекс обладает искаженной тетраформальной конфигурацией (14) (вариант IIa).

$$2) \text{ Наименьшая величина } \Delta = \frac{\sum |F_{\text{изм}}| - |F_{\text{выч}}|}{\sum F_{\text{изм}}}$$

Вариант структуры:	$F_{\text{Co+K}}$	I	II	IIa	III
$\Delta$	0,6	0,7	0,6	0,4	0,7

( $F_{\text{Co+K}}$  — величины структурных амплитуд рассчитаны с учетом только тяжелых атомов).

3) Изменения, которые произошли в структуре  $\text{AgCo}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2$  при замене атомов Ag на атомы калия, лучше всего объясняются такой ориентацией комплексов, которая соответствует варианту II (IIa).

4) Вариант II вытекает и из рассмотрения оптических свойств кристаллов.

Что касается варианта III (чис-модель), то против него говорят также следующие обстоятельства: 1) в варианте III обязательно осуществляется мало вероятное касание K —  $\text{NH}_3$ . В вариантах II — IIa атомы калия окружены только атомами кислорода; 2) в варианте III атомам слишком «тесно» в отдельных местах ячейки. Следовательно, атомы распределены здесь более неравномерно.

Избранный вариант структуры (рис. 3) объясняет некоторые физические свойства кристаллов: ориентировку оптической индикатрисы и опайность по призме {110}.

Все вышесказанное показывает, что комплекс  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]'$  имеет транс-конфигурацию.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова и  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
8 X 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Shibata, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, **37**, Art. 8, 18 (1916). <sup>2</sup> W. Thomas, J. Chem. Soc., **123**, 617 (1923). <sup>3</sup> E. Riesenfeld, R. Klement, Z. anorg. Chem., **124**, 1 (1922). <sup>4</sup> H. Sueda, Bull. Chem. Soc. Japan, **12**, No. 5, 488 (1937). <sup>5</sup> A. Wells, Z. f. Krist., **95**, 74 (1936). <sup>6</sup> И. И. Черняев, Изв. сектора платины, в. 5, 136 (1927). <sup>7</sup> E. Knaggs, J. Chem. Soc., **121**, 2070 (1922). <sup>8</sup> R. A. Begg, Handb. d. anorg. Chem., **4**, 798 (1934). <sup>9</sup> W. Hüchel, Anorganische Strukturchemie, 1948, стр. 114. <sup>10</sup> А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1951, стр. 166. <sup>11</sup> C. Jørgensen, Z. anorg. Chem., **17**, 478 (1948). <sup>12</sup> Г. Б. Бокий, Вестн. МГУ, № 11, 155 (1948). <sup>13</sup> Г. Б. Бокий, С. С. Баданов, Вестн. МГУ, № 2, 147 (1952). <sup>14</sup> Г. Б. Бокий, Изв. сектора платины, **23**, 90 (1949).