УДК 54-386:546[732+742]:547.398.4

А. В. Тихомирова, Э. С. Татаринова

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХОРИДОВ КОБАЛЬТА (II) И НИКЕЛЯ (II) С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Комплексные соединения кобальта (II) и никеля (II) с тиомочевиной недостаточно изучены, однако известно, что в зависимости от соотношения компонентов образуются соединения разного состава.

Экспериментальная часть

Синтез координационных соединений хлоридов кобальта (II) и никеля (II) с тиомочевиной проводили кристаллизацией из водных растворов, а также при механическом смешивании твердых исходных веществ. В качестве исходных веществ использованы $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и тиомочевина. Исходные соли брали в количественном соотношении с тиомочевиной 1÷2, 1÷4 и 1÷6. К водному раствору соответствующей соли приливали водный раствор тиомочевины. Кристаллизация происходила при комнатной температуре. Содержание кобальта в соединениях определяли гравиметрическим методом в виде оксида [1].

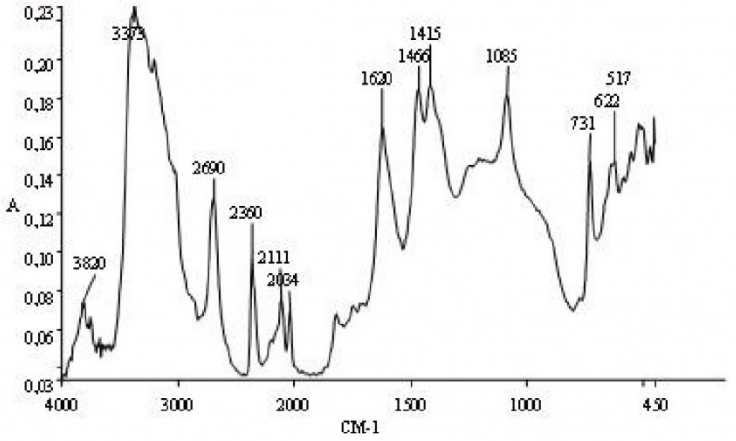
Рентгенофазовый анализ комплексов проведен на дифрактометре ДРОН-2.0 на CuK_α-излучении. ИК-спектр записан на спектрофотометре Specord-751R в области частот 4000–400 см$^{-1}$, образец готовили в виде таблетки с KBr. Дифференциальный термический анализ соединений выполнен на дериватографе типа Q-1500Д в интервале температур 20–700 °С на воздухе при использовании оксида алюминия в качестве эталона. Плотность определена пикнометрическим методом, удельная магнитная восприимчивость – методом Фарадея.

Результаты и их обсуждение

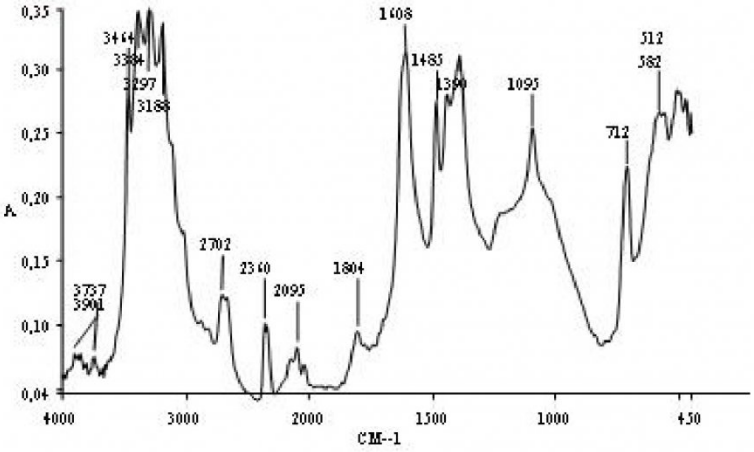
Соединения хлоридов никеля с тиомочевиной представляют собой устойчивые на воздухе желтые кристаллы, хлоридов кобальта с тиомочевиной – устойчивые на воздухе синие кристаллы. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что кобальт (II) образует соединения состава $CoCl_2 \cdot 4$Thio (1), $CoCl_2 \cdot 6$Thio (2), а никель (II) $NiCl_2 \cdot 2$Thio (3).

По данным гравиметрического исследования координационных соединений хлоридов кобальта с тиомочевиной найдено – ω(Co), % для соединения (1) – 10,74; вычислено – 10,01. Для соединения (2) найдено ω(Co), % – 10,65; вычислено – 13,56 [1].

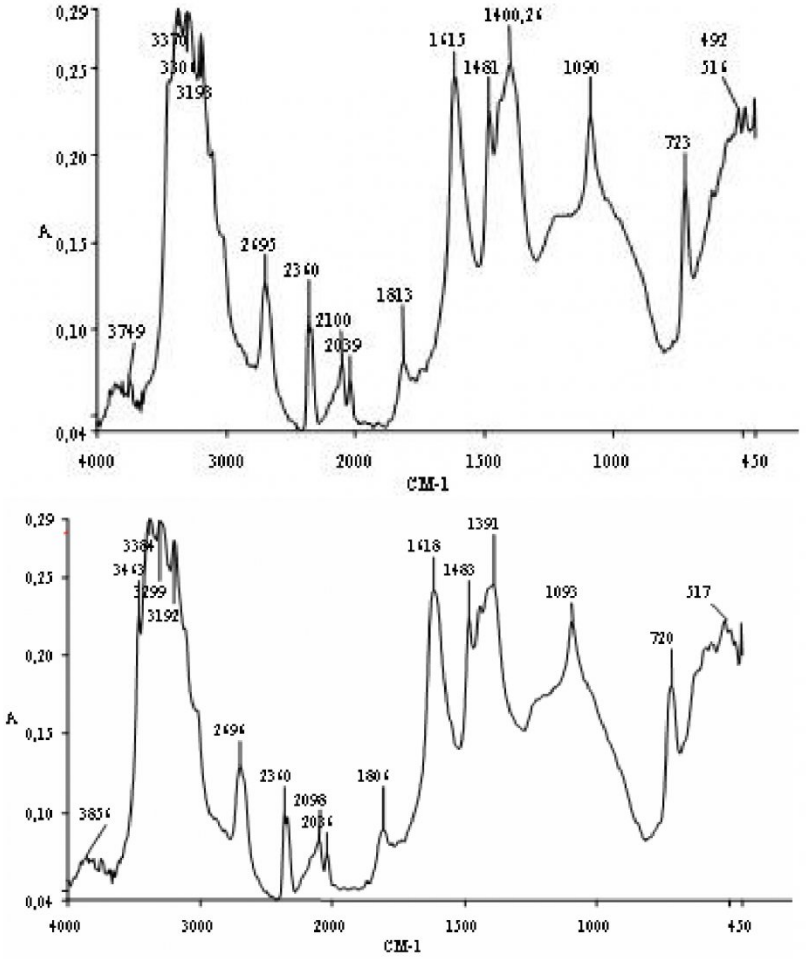
Строение комплексных соединений ус-



1



2



тановлено ИК-спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лиганда [2]. В спектрах соединений (1)–(3) и тиомочевины присутствуют полосы поглощения, характерные для групп C–S, C–N, N–H. На всех спектрах полученных соединений полосы поглощения валентных колебаний C–S, смещены в низкочастотную область до 712 $см^{-1}$ на спектре соединения (1), $\Delta\nu(CS) = \nu_{своб} - \nu_{коорд} = 19$ $см^{-1}$, до 720 $см^{-1}$ на спектре соединения (2), $\Delta\nu(CS) = 11$ $см^{-1}$ и 723 $см^{-1}$ на спектре соединения (3), $\Delta\nu(CS) = 8$ $см^{-1}$. Полоса поглощения валентных колебаний C–N при образовании комплексов испытывает смещение в высокочастотную область (до 1485 $см^{-1}$ на спектре соединения (1), $\Delta\nu(CN) = 19$ $см^{-1}$, до 1483 $см^{-1}$ на спектре соединения (2), $\Delta\nu(CN) = 18$ $см^{-1}$ и 1481 $см^{-1}$ на спектре соединения (3), $\Delta\nu(CN) = 16см^{-1}$).

Термическое разложение соединений протекает ступенчато в интервале температур 120 – 700 °C. В начале происходит отщепление лиганда (приблизительно до 500 °C), потом разложение $CoCl_2$ и $NiCl_2$. Эти процессы сопровождаются эндотермическими и экзотермическими эффектами на кривой ДТА и непрерывной потерей массы в интервале указанных температур.[3].

По данным рентгенофазового анализа продукты термолиза при 800 °C представляют собой Co_3O_4 и NiO.

Соединения хорошо растворимы в воде, этаноле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, ацетоне, ацетонитриле, растворах кислот, нерастворимы в толуоле вещества. Плотность ($\rho \cdot 10^{-3}$, $кг/м^3$) для соединения (1) – 1,71, для (2) – 1,27, для (3) – 2,70. Магнитный момент ($M_{эфф}$, μ_B) для соединения (1) – 5,093, для (2) – 4,804, для (3) – 2,927 [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. – М.–Л. : Химия, 1965.– 975 с.

2. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М. : Мир. 1965.– 233 с.

3. З*олотов Ю. А.* Основы аналитической химии / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеев. – М. : Высш. шк., 2000. – 494 с.

4. *Костромина Н. А.* Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. – М. : Высш. шк., 1990. – 432 с.

Авторы статьи:

Тихомирова
Анастасия Владимировна
- аспирант каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ
Тел: 8(3842) 62-16-56

Татаринова
Эльза Семёновна
– канд. хим. наук, доц. каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ. Тел. 8(3842) 58-05-76
E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

УДК 54-386:[54.669+546.763]:547-318

Е. В. Черкасова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА $[Lu(E\text{-}C_6H_{11}NO)_4(H_2O)_4][Cr(NCS)_6]$

Технологический прогресс невозможен без создания новых поколений функциональных материалов, получаемых на основе синтезированных химических соединений и их композиций. Большие возможности для получения веществ с разнообразными физико-химическими свойствами представляют гетеробиметаллические смешанно-лигандные координационные соединения. Они используются в качестве молекулярных и ионных предшественников, катализаторов, аналитических реагентов, термочувствительных пигментов.

Для получения полифункциональных материалов интерес представляют гекса-(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с ε-капролактамом. Инертный объемный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анион способен из системы лабильных комплексов в растворе выделить в осадок соединения металлов. Амбидентатность аниона NCS– предполагает разнообразие структурных типов тиоцианатов. Выбор ε-капролактама в качестве лиганда определяется его доступностью как крупнотоннажного продукта химической промышленности. Вместе с тем, комплексы металлов, в частности, лантаноидов, с ε-капролактамом весьма немногочисленны, структуры из изучены слабо. Причина, по-видимому, заключается в конформационной гибкости семичленного цикла молекулы ε-капролактама и, как следствие, тенденции к сильной разупорядоченности в кристалле. Кембриджский Банк структурных данных включает сведения о менее чем тридцати кристаллических структурах, содержащих ε-капролактам. Причем только десять из них – комплексы лантаноидов(III), в основном, цериевой группы.

Ранее нами описано получение и рентгеноструктурное исследование гексаизотиоцианатохроматов(III) комплексов неодима [1] и эрбия [2] с ε-капролактамом, содержащих во внутренней координационной сфере иона лантаноида(III) только молекулы ε-капролактама. Цель данной работы заключалась в физико-химическом исследовании биметаллического разнолигандного комплекса состава $[Lu(\varepsilon C_6H_{11}NO)_4(H_2O)_4][Cr(NCS)_6]$.

Вещество получено при смешивании водных растворов 0,589 г (0,01 моль) $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ и 0,905 г (0,08 моль) $\varepsilon\text{-}C_6H_{11}NO$ в интервале pH 4-6 с последующим добавлением 0,469 г (0,001 моль) водного раствора $Lu(NO_3)_3\cdot 6H_2O$, концентрации веществ подбирались таким образом, чтобы осадок сразу не выпадал. Полученный раствор помещался на два месяца в холодильник при температуре 278 К для замедления испарения с целью получения кристаллов.

Синтезировано вещество бледно-сиреневого цвета, имеющее состав:

Найдено, %: Lu – 15,37; Cr – 4,45; C – 31,70; H – 4,81;

Для $C_{30}H_{55}CrLuN_{10}O_{9,50}S_6$ вычислено, %: Lu–15,52; Cr–4,61; C–31,96; H–4,92.

Химический анализ выполнен по следующей методике.

Отделение хрома от лютеция проводили в щелочной среде (pH 8), предварительно окислив Cr(III) до Cr(VI). Для этого водный раствор исследуемой соли (0,2 г в 200 мл воды) нагревали до кипения, небольшими порциями добавляли концентрированные растворы аммиака и пероксида водорода и кипятили до перехода окраски из зеленой в желтую. После этого для полного окисления Cr(III) добавляли еще несколько капель растворов аммиака и пероксида водорода и кипятили 20-30 мин.

Образовавшийся осадок $Lu(OH)_3$ отделяли от раствора фильтрованием, растворяли в разбавленной соляной кислоте, раствором аммиака доводили pH до 5, нагревали, осаждали $Lu(C_2O_4)_3$ насыщенным раствором щавелевой кислоты и оставляли на несколько часов для кристаллизации. Затем осадок отфильтровывали, промывали 2%-ным раствором $H_2C_2O_4$ и прокаливали при температуре выше 700°C [3]. При этом получали Lu_2O_3.

Содержание хрома(VI) определяли спектрофотометрически с помощью калибровочной кри-