

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 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{CuK}\alpha$ -излучении. ИК-спектр записан на спектрофотометре Specord-751R в области частот 4000–400 cm^{-1} , образец го-

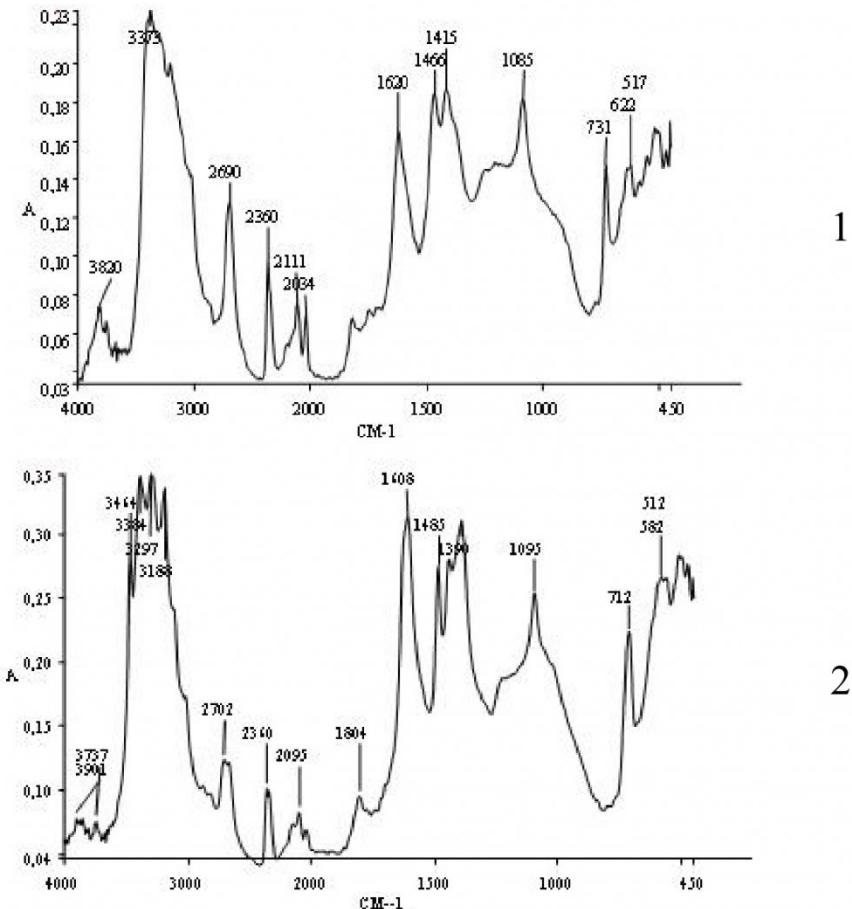
товили в виде таблетки с KBr. Дифференциальный термический анализ соединений выполнен на дивертографе типа Q-1500D в интервале температур 20–700 °C на воздухе при использовании оксида алюминия в качестве эталона. Плотность определена пикнometрическим методом, удельная магнитная восприимчивость – методом Фарадея.

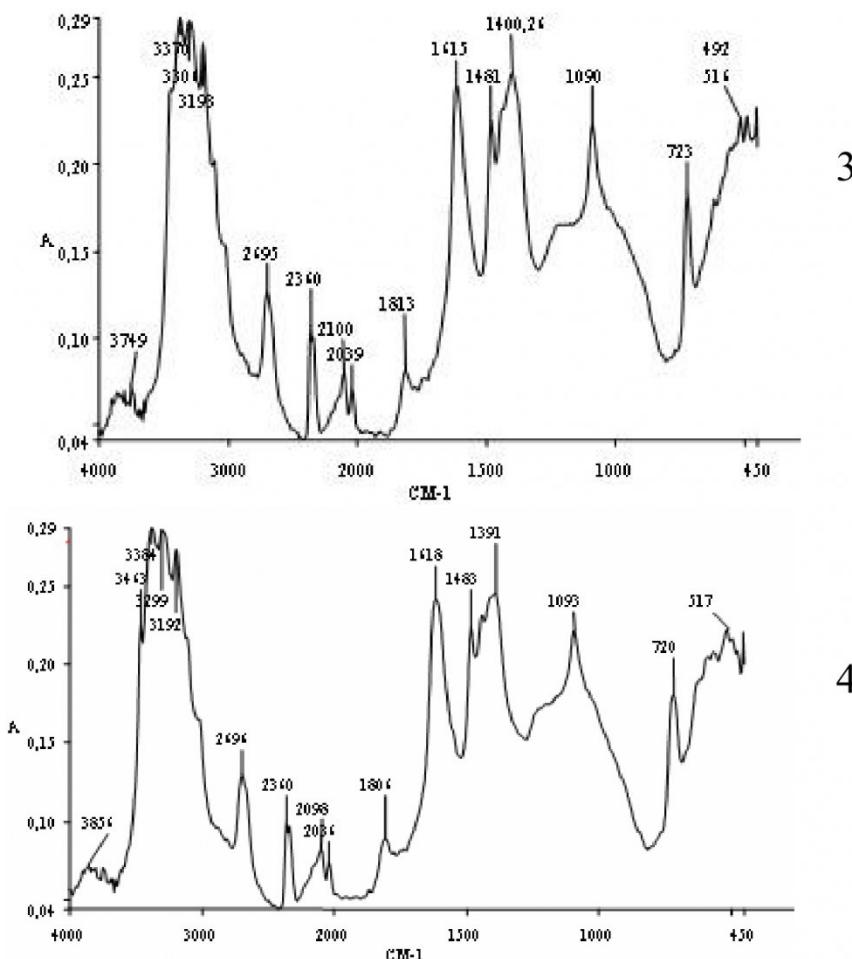
Результаты и их обсуждение

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 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Thio}$ (1), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{Thio}$ (2), а никель (II) $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Thio}$ (3).

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

Строение комплексных соединений ус-





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 cm^{-1} на спектре соединения (1), $\Delta\nu(\text{CS}) = \nu_{\text{своб}} - \nu_{\text{коорд}} = 19\text{ cm}^{-1}$, до 720 cm^{-1} на спектре соединения (2), $\Delta\nu(\text{CS}) = 11\text{ cm}^{-1}$ и 723 cm^{-1} на спектре соединения (3), $\Delta\nu(\text{CS}) = 8\text{ cm}^{-1}$. Полоса поглощения валентных колебаний C–N при образовании комплексов испытывает смещение в высокочастотную область (до 1485 cm^{-1} на спектре соединения (1), $\Delta\nu(\text{CN}) = 19\text{ cm}^{-1}$, до 1483 cm^{-1} на спектре соединения (2), $\Delta\nu(\text{CN}) = 18\text{ cm}^{-1}$ и 1481 cm^{-1} на спектре соединения (3), $\Delta\nu(\text{CN}) = 16\text{ cm}^{-1}$).

Термическое разложение соединений протека-

ет ступенчато в интервале температур $120 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$. В начале происходит отщепление лиганда (приблизительно до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$), 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 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ представляют собой Co_3O_4 и NiO .

Соединения хорошо растворимы в воде, этаноле, диметилсульфоксида, диметилформамиде, ацетоне, ацетонитриле, растворах кислот, нерастворимы в толуоле вещества. Плотность ($\rho \cdot 10^{-3}$, $\text{кг}/\text{м}^3$) для соединения (1) – 1,71, для (2) – 1,27, для (3) – 2,70. Магнитный момент ($M_{\text{эфф}}, \mu_B$) 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. Золотов 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. : Выш. 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 $[Lu(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

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, церевой 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 $[Lu(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

Вещество получено при смешивании водных растворов 0,589 г (0,01 моль) $K_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0,905 г (0,08 моль) $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ в интервале pH 4-6 с последующим добавлением 0,469 г (0,001 моль) водного раствора $Lu(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, концентрации веществ подбирались таким образом, чтобы осадок сразу не выпадал. Полученный раствор помешался 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 $C_{30}\text{H}_{55}\text{CrLuN}_{10}\text{O}_{9,50}\text{S}_6$ вычислено, %: Lu – 15,52; Cr – 4,61; C – 31,96; H – 4,92.

Химический анализ выполнен по следующей методике.

Отделение хрома от лютения 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 $Lu(\text{OH})_3$ отделяли от раствора фильтрованием, растворяли в разбавленной соляной кислоте, раствором аммиака доводили pH до 5, нагревали, осаждали $Lu(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ насыщенным раствором щавелевой кислоты и оставляли на несколько часов для кристаллизации. Затем осадок отфильтровывали, промывали 2%-ным раствором $H_2\text{C}_2\text{O}_4$ и прокаливали при температуре выше 700°C [3]. При этом получали $Lu_2\text{O}_3$.

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