

Г. С. ЖДАНОВ и З. В. ЗВОНКОВА

**СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ КОМПЛЕКСНОГО РОДАНИДА  
КОБАЛЬТА\***

Применение метода рентгенографического анализа позволяет исследовать строение сложных химических соединений. Данное исследование принадлежит к серии работ по кристаллическому строению роданидов, выполняемому в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. Наличие в ионе родана  $\text{SCN}^-$  атомов серы и азота с различной рассеивающей способностью позволяет успешно применить метод рентгеноструктурного анализа к исследованию проблем структурной химии комплексных роданидов металлов. Вследствие различия в химической природе атомов азота и серы возникает вопрос о характере связей металл — азот и металл — сера и о физико-химических свойствах комплексных соединений.

При исследовании строения простых роданидов обнаружилась структурная неэквивалентность атомов серы и азота иона родана. Строение иона родана было наиболее точно определено при исследовании кристаллической структуры роданида аммония [1]. Межатомные расстояния в ионе  $\text{SCN}^-$ , равные для  $\text{S} - \text{C}$   $1,58 \pm 0,01$  Å и  $\text{C} - \text{N}$   $1,24 \pm 0,02$  Å, лучше всего согласуются со структурной формулой  $\text{S} = \text{C} = \bar{\text{N}}$ .

В кристаллической решетке роданида аммония атомы азота в отличие от атомов серы образуют водородные связи  $\text{N} \dots \text{HN}$  с атомами азота иона аммония.

Природа ионного взаимодействия трехатомного асимметричного иона  $\text{SCN}^-$  с ионами металла была установлена при исследовании кристаллической структуры дигидрата роданида бария. Межатомные расстояния  $\text{Ba} - \text{N}$   $2,82$  Å и  $\text{Ba} - \text{S}$   $3,36$  Å указывают на более сильное электростатическое взаимодействие ионов бария с атомами азота, чем с атомами серы.

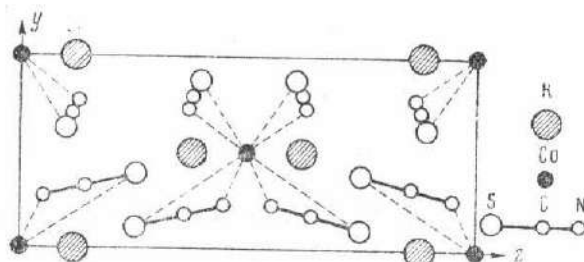
Эти явления показывают большую степень электроотрицательности атомов азота иона родана по сравнению с атомами серы. Проявления химической связи не учитываются теорией плотных упаковок, которая соответствует картине взаимодействия твердых шаров, являющейся приближенным представлением закона реальных сил взаимодействия атомов твердого тела.

В результате исследования строения ряда комплексных соединений роданидов типа  $\text{A}_2\text{B}$  (где  $\text{A} = \text{K}^+$ ;  $\text{B} = [\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ) впервые установлено наличие двух изомерных форм для комплексных соединений с координированными трехатомными линейными группами. Природа структурной изомерии определена из сопоставления данных по строению комплексных

\* Доложено на V Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений в Киеве 26 мая 1950 г. на вечернем заседании.

соединений металлов с четверной координацией групп родана вокруг типичных комплексообразователей — кобальта, никеля, платины, кадмия и ртути.

Для определения кристаллической структуры тетрароданокобальтоата калия произведено построение рядов электронной плотности кристалла



Фиг. 1. Проекция структуры  $K_2[Co(NCS)_4]$  на плоскость (010)

с использованием изоморфного замещения ионов калия на ионы аммония. Подробно метод расшифровки структуры дан ранее [2].

Строение ромбического кристалла тетрароданокобальтоата калия видно из проекций на плоскости (010) и (100) (фиг. 1 и 2). Структура  $K_2[Co(NCS)_4]$  состоит из октаэдров ионов калия, связанных двумя противоположными ребрами, внутри которых помещены тетраэдрические ионы  $[Co(NCS)_4]^{2-}$ , образующие объемноцентрированную решетку.

Как видно из межатомных расстояний  $Co - N$  2,15 Å, в комплексе кобальта  $[Co(NCS)_4]^{2-}$  преобладает ионный характер связей кобальт — азот. Из сопоставления рентгеновских данных по межатомным расстояниям и величин магнитных моментов для кристаллов  $A_2[Co(NCS)_4] \cdot 4H_2O$  и трех кубических кристаллов, в которых

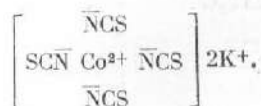
Фиг. 2. Проекция структуры  $K_2[Co(NCS)_4]$  на плоскость (100)

атом кобальта связан с атомами азота, следует, что природа связи в соединениях двухвалентного и трехвалентного кобальта различна (табл. 1).

Таблица 1

Соединение	Расстоя- ние $Co-N$ (в Å)	Магнитный момент (в $\mu_B$ )
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	1,9	0
$[Co(NH_3)_6]Cl_2$	2,5	4,96
$A_3[Co(NO_2)_6]$	2,04	0
$A_2[Co(NCS)_4] \cdot 4H_2O$	2,15	4,16

Исходя из строения электронной оболочки иона  $\text{Co}^{2+}$ , содержащей три неспаренных электрона на 3d-орбите, следует написать формулу комплексного роданида кобальта в виде



Возникновение ионной связи в комплексах кобальта зависит от валентного состояния атома кобальта и степени электроотрицательности координированных групп. Эти условия соблюдаются в комплексе  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ , где имеются двухвалентный кобальт  $\text{Co}^{2+}$  и электроотрицательный атом азота иона родана  $\text{SCN}^-$ .

Из химии платины и ртути известно, что эти элементы проявляют стремление к неполюсному сочетанию с роданидной группой вследствие электроотрицательного характера самих элементов.

Подтверждением этого обстоятельства в кристалле  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  является расстояние  $\text{Hg} - \text{S}$  2,5 Å, соответствующее ковалентной связи между атомами ртути и атомами серы иона родана [3].

В структурах  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$  также установлен преобладающе ковалентный характер связей металл — сера для комплексов  $[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ . В монографии А. А. Гринберга [4] приведены интересные данные по нитронитритоизомерии ксантосолей. Кроме того, он указывает, что «одно время Вернер полагал, что ему удалось обнаружить солевую изомерию также для комплексов, заключающих координированную родано-группу. Однако позднейшие исследования не подтвердили этого предположения. Таким образом, нитронитритоизомерия является пока единственным известным примером солевой изомерии комплексов».

Применение рентгенографического метода для исследования комплексных роданидов позволило расширить область структурной изомерии.

При рассмотрении строения комплексных роданидов следует отметить также следующие кристаллохимические закономерности. Как показывает межатомное расстояние  $\text{K} - \text{N}_1$ , равное 2,62 Å, в координационной решетке тетраэдророданокобальтата можно выделить молекулярную структуру  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ . Это объясняется тем, что большое различие в радиусах катионов и комплексных анионов препятствует образованию простой структуры с высокой координацией вокруг ионов калия.

К комплексным соединениям с координированными роданогруппами относится комплекс  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Переход от связи металл — азот к связи металл — сера сопровождается понижением симметрии кристалла от ромбической до моноклинной вследствие более плотной упаковки структурных элементов в кристаллической решетке.

Тетраэдрические комплексы состава  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  и  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  обладают оба тетрагональной симметрией; пониженная симметрия кристаллов  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , повидимому, связана с молекулярной структурой комплексного соединения в кристаллической решетке. Достаточно вспомнить, что в первом случае при стереохимическом составе АВ возможно равномерно окружить ион кобальта  $\text{Co}^{2+}$  тетраэдром атомов азота и во втором случае тетраэдрическая конфигурация молекул воды вокруг иона  $\text{Na}^+$  позволит устранить резкое различие в размерах катионов и анионов. В кристаллохимическом отношении роль воды как структурного элемента различна в этих кристаллах.

В кристалле  $K_2[Co(NCS)_4] \cdot 4H_2O$  молекулы воды, размещенные в октаэдрических пустотах, могут быть удалены без нарушения структуры кристалла. Дегидратация кристалла  $K_2[Cd(SCN)_4] \cdot 2H_2O$ , вероятно, невозможна. Выяснение этого вопроса требует более подробного рассмотрения структуры  $K_2[Cd(SCN)_4] \cdot 2H_2O$ .

Физико-химический институт  
имени Л. Я. Карпова.  
Рентгеновская лаборатория  
Москва

## ЛИТЕРАТУРА

1. З. В. Звонкова и Г. С. Жданов. ЖФХ, 1949, 12, 1945.
2. Г. С. Жданов и З. В. Звонкова. ЖФХ, 1950, 11, 1339.
3. J. W. Jefferey. Nature, 1947, 159, 610.
4. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, Л., 1945.

*инв. 6161*



*Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Академии Наук СССР*

\*

Редактор издательства *О. И. Адрианова*  
Технический редактор *Е. Н. Симкина*  
Корректор *В. Т. Макаров*

\*

РИСО АН СССР № 4757. Т-08966.  
Издат. № 3209. Тип. заказ № 1309.  
Подп. к печ. 17/XI 1951 г.  
Формат бум. 70×108<sup>3</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 20,55.  
Уч.-издат. 16,2. Тираж 1000.

2-я тип. Издательства Академии  
Наук СССР, Москва, Шубинский пер. д. 10