

Н. И. ЛОБАНОВ

ПОДАТЫ КОБАЛЬТИАМИНОВ

Открытая в 1926 г. И. И. Черняевым закономерность трансвлияния играет весьма важную роль при изучении комплексных соединений. Эта закономерность применима при изучении комплексных соединений Pt^{II} , Pt^{IV} и Pd^{II} [1, 2, 3, 4]. Что же касается соединений Co^{III} , то изучение трансвлияния требует накопления экспериментальных данных. Поэтому углубление знаний о взаимодействии координированных групп как между собой, так и с центральным ионом-комплексообразователем, а также получение и изучение новых соединений, весьма желательно.

Среди известных комплексных соединений Co^{III} совершенно отсутствуют соединения, содержащие группы (ClO_3) , (BrO_3) и (JO_3) во внутренней сфере. Ввиду того, что наиболее прочно должна удерживаться более слабая кислота — иодноватая, она была выбрана для синтеза неизвестных еще комплексов. Кроме того, было интересно проверить поведение иодноватой кислоты, которая легко образует кислые соли.

Иодатов кобальтИАМИНОВ известно лишь небольшое количество — это податы различных комплексных катионов Co^{III} с группой (JO_3) во внешней сфере [5, 6, 7].

В настоящей работе изучалось взаимодействие иодноватой кислоты со следующими кобальтИАМИНАМИ: $[Co(NH_3)_6]^{+++}$, $[Co(NH_3)_5Cl]^{++}$, $[Co(NH_3)_5H_2O]^{+++}$, $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$, $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{+++}$, $[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]^+$, $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]^+$. Исходные соединения выбраны так, чтобы количество молекул NH_3 во внутренней сфере изменялось от 6 до 2. Хотя главной целью настоящей работы было введение группы (JO_3) во внутреннюю сферу, получены также простые, еще не описанные податы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кислый гексаминкобальтиодат

Принимая во внимание легкость, с которой иодноватая кислота образует кислые соли, синтез этого соединения произведен действием избытка кислоты. К раствору 3,5 г $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ в 500 мл воды, нагретой до кипения, был прибавлен раствор 12 г HJO_3 ($Co : JO_3 = 1 : 7$) в 50 мл воды, также нагретый до кипения. При охлаждении выделились блестящие светлооранжевые моноклинные кристаллы (пластинки), трудно растворимые в холодной воде; выход практически количественный. Кристаллы промыты дважды водой, а затем спиртом и эфиром, и высушены на

воздухе; кристаллизационной воды не содержат. Соединение можно перекристаллизовать из 2—3% раствора иодноватой кислоты.

Найдено: J — 63,13; 63,32%; NH₃ — 6,86; 6,80%; Co — 5,51; 5,49%
Вычислено для [Co(NH₃)₆](JO₃)₃·3HJO₃: J — 63,21%; NH₃ — 6,77%; Co — 5,87%

Кислый аквопентамминкобальтинодат (с HJO₃)

Реакция между иодноватой кислотой или соответственно KJO₃ и [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ на холоду приводит к образованию уже описанного [7] соединения [Co(NH₃)₅Cl](JO₃)₂. Нагревание раствора [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ с растворами KJO₃ или недостаточным количеством HJO₃ приводит к частичному или полному гидролизу. Поэтому синтез проводили при избытке иодноватой кислоты; в этом случае получают лишь кислые соли. При нагревании реакция идет с образующимся [Co(NH₃)₅H₂O]⁺⁺⁺; аналогичный результат получается с пентаминами [Co(NH₃)₅H₂O]X₃ и [Co(NH₃)₅CO₃]X.

К раствору 5 г [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ в 200 мл воды прибавляем раствор 20 г HJO₃ в 50 мл воды и смесь нагреваем 20—30 мин. на водяной бане. После охлаждения отфильтровываем кристаллы (смесь различных кислых податов) и перекристаллизуем из воды. Получаем рубиново-красные кристаллы, не содержащие кристаллизационной воды; выход 80%. Соединение трудно растворимо в холодной подкисленной HJO₃ воде. Рентгенографическое исследование, произведенное С. С. Кабалкиной (Молдавский филиал АН СССР), дало следующие результаты: сингония моноклинная; $a = 9,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $b = 15,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$, $c = 11,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$; $\beta = 66^\circ$; $z = 4$; C_{2H}⁵.

Найдено: J — 58,78; 58,80%; NH₃ — 10,12; 10,19%; Co — 6,76; 6,78%
Вычислено для [Co(NH₃)₅H₂O](JO₃)₃·HJO₃: J — 58,84%; NH₃ — 9,85%; Co — 6,83%

Кислый аквопентамминкобальтинодат (с 3HJO₃)

Если к нагретому до кипения раствору смеси кислых податов (см. выше) прибавить 4—5-кратный избыток 40% раствора HJO₃, нагретый до кипения, то при охлаждении раствора выделяются блестящие темнорозовые моноклинные пластинки. Это же соединение можно получить, нагревая [Co(NH₃)₅H₂O](JO₃)₃·HJO₃ с избытком 20% раствора HJO₃. Отфильтрованные кристаллы промываем дважды 2% раствором HJO₃, спиртом и эфиром. Соединение кристаллизационной воды не содержит. Выход почти количественный, так как соединение почти нерастворимо в холодных растворах HJO₃.

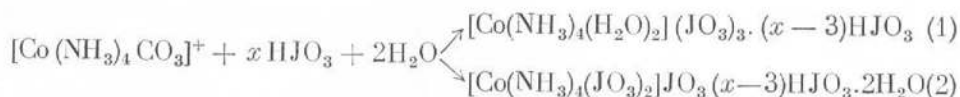
Найдено: J — 62,69; 62,85%; NH₃ — 7,24; 7,22%; Co — 4,88; 4,82%
Вычислено для [Co(NH₃)₅H₂O](JO₃)₃·3HJO₃: J — 62,70%; NH₃ — 7,00%; Co — 4,87%

При перекристаллизации из воды получаем кислый подат с 1HJO₃. Получен был также [Co(NH₃)₅H₂O](JO₃)₃·2HJO₃, однако его следует считать продуктом частичного гидролиза.

Кислый диодатотетрамминкобальтиодат (с 1HJO_3)

При действии избытка раствора иодноватой кислоты на достаточно концентрированный раствор $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ выделяется творожистый розово-фиолетовый осадок; при нагревании или взаимодействии горячих растворов осадок сплавляется в смолообразную массу темнофиолетового цвета, затвердевающую при охлаждении. Если концентрация горячего раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ будет недостаточна для образования осадка, то при охлаждении выделяется темнофиолетовый осадок, состоящий из мельчайших застывших шарообразных капель.

Реакция между HJO_3 и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ может протекать следующим образом:



Присутствие воды в полученных соединениях этого типа заставляет более осторожно интерпретировать результаты анализа, тем более, что продукты реакции (1) и (2) аналитически идентичны. Для однозначной интерпретации результатов анализа анализировались препараты, высушенные при $110-115^\circ$ до постоянного веса, но в этом случае возможен переход:



Однако, принимая во внимание то обстоятельство, что при высушивании препаратов не изменялись ни цвет ни свойства, следует считать, что в данном случае получен комплексный катион состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{JO}_3)_2]^+$.

Комплекс синтезируем следующим образом: к раствору 2,5 г $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ в 200 мл воды, нагретому на водяной бане, прибавляем раствор 14 г HJO_3 ($\text{Co} : \text{JO}_3 = 1 : 8$) в 50 мл воды. Раствор некоторое время нагреваем для растворения образовавшегося небольшого осадка. После охлаждения отфильтровываем осадок, промываем дважды водой, затем спиртом и эфиром, и сушим на воздухе.

Найдено: J — 58,80; 58,76%; Co — 6,90%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{JO}_3)_2]\text{JO}_3 \cdot \text{HJO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: J — 58,79%; Co — 6,82%

То же соединение было получено на холоду, промыто и высушено тем же образом:

Найдено: J — 58,80; 58,72%; H_2O — 4,71%

Вычислено: J — 58,79%; H_2O — 4,17%

Полный анализ сделан после удаления воды при $110-115^\circ$:

Найдено: J — 61,48; 61,40%; NH_3 — 8,17; 8,15%; Co — 7,19; 7,17%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{JO}_3)_2]\text{JO}_3 \cdot \text{HJO}_3$: J — 61,34%; NH_3 — 8,22%; Co — 7,12%

Кислый диодатотетрамминкобальтиодат (с 2HJO_3)

К раствору 2,5 г $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ в 100 мл воды на холоду прибавляем раствор 42 г HJO_3 ($\text{Co} : \text{JO}_3 = 1 : 24$). После 24 час. отфильтровываем розово-фиолетовый творожистый осадок, промываем 2% раствором

HJO_3 , спиртом и эфиром и сушим на воздухе; выход количественный. Кристаллизационную воду определяем высушиванием при $110-115^\circ$.

Найдено: $\text{H}_2\text{O} - 3,67\%$

Вычислено для $2\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} - 3,46\%$

Полный анализ был сделан после удаления воды:

Найдено: $\text{J} - 63,13; 63,30\%$; $\text{NH}_3 - 6,86; 6,80\%$; $\text{Co} - 5,51; 5,49\%$

Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{JO}_3)_2]\text{JO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$: $\text{J} - 63,26\%$; $\text{NH}_3 - 6,78\%$; $\text{Co} - 5,87\%$

Получены лишь кислые иодаты тетраамминкобальта; реакция с KJO_3 или с недостаточным количеством HJO_3 приводит к гидролизу. Те же соединения получают из $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$.

Триодатотриамминкобальт

К раствору 2 г $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OCl}_2]\text{Cl}$ в 250 мл воды прибавляем раствор 15 г HJO_3 в 50 мл воды и оставляем для полноты осаждения на 24 часа. Отфильтровываем светлый серовато-голубой осадок, промываем его водой, подкисленной HJO_3 , спиртом и эфиром, и сушим в вакуум-эксикаторе.

Выход 5 г.

Найдено: $\text{J} - 58,08; 58,31\%$; $\text{NH}_3 - 7,67; 7,80\%$; $\text{Co} - 8,89; 8,93\%$

Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{JO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{J} - 58,34\%$; $\text{NH}_3 - 7,82\%$; $\text{Co} - 9,03\%$

Соединение не выдерживает нагревания выше $100-105^\circ$ и постепенно разлагается; выше 100° теряет одну молекулу воды:

Найдено: $\text{J} - 59,97; 59,58\%$; $\text{Co} - 9,58; 9,65\%$

Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{JO}_3)_3]$: $\text{J} - 59,99\%$; $\text{Co} - 9,28\%$

Даже при большом избытке HJO_3 ($\text{Co} : \text{JO}_3 = 1 : 24$) кислая соль не образуется.

Триодатодиаминаквокобальт

К раствору 2,5 г $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ в 100 мл воды прибавляем раствор 8,5 г подноватой кислоты в 50 мл воды. После 24 час. отфильтровываем творожистый светлоголубой осадок, промываем подкисленной HJO_3 водой, спиртом и эфиром и сушим на воздухе; выход около 6 г.

Найдено: $\text{J} - 58,38; 58,28\%$; $\text{NH}_3 - 5,11; 5,16\%$; $\text{Co} - 8,84; 8,88\%$

Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}(\text{JO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{J} - 58,26\%$; $\text{NH}_3 - 5,20\%$; $\text{Co} - 9,01\%$

Соединение выдерживает нагревание до 120° , теряя при этом одну молекулу воды; анализ безводного соединения дал:

Найдено: $\text{J} - 60,23; 60,15\%$; $\text{NH}_3 - 5,54; 5,55\%$; $\text{Co} - 9,46; 9,66\%$

Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}(\text{JO}_3)_3]$: $\text{J} - 59,90\%$; $\text{NH}_3 - 5,35\%$; $\text{Co} - 9,27\%$

Последние два комплексных соединения триаммин и диамин при нагревании теряют воду, не изменяя при этом цвета и свойств, что позволяет утверждать, на основании аналитических данных, что реакция между $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OCl}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и подноватой кислотой приводит к образованию неэлектролитов.

При исследовании комплексов, содержащих во внутренней сфере группы (JO_3) , надо принять во внимание то обстоятельство, что в водных растворах они полностью гидратированы.

За ряд ценных указаний приношу благодарность профессору
А. В. Аблову.

Поступило в редакцию
1 ноября 1952 г.

Молдавский филиал
Академии Наук СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1926, вып. 4, 213.
2. И. И. Черняев. Там же, 1927, вып. 5, 118.
3. А. А. Григберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат. М.—Л., 1951.
4. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Изд. восьмое. Госхимиздат. М., 1948.
5. К. Б. Яцимирский. Термохимия комплексных соединений. Изд. АН СССР, М., 1951.
6. Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie, 8 Auf., Kobalt, Teil B. Verlag Chem., Berlin, 1931.
7. K. J. Pedersen. Kgl. Danske Vied. Selskab. Math.-fys. Medd., 1941, 18, № 12, 26.