

А. В. АБЛОВ и Н. И. ЛОБАНОВ

**О РАЗЛИЧИИ В ПОВЕДЕНИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ  
ИЗОМЕРОВ КОБАЛЬТИАМИНОВ***Сообщение I**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ЦИС- И ТРАНС-ДИНИТРОДИЭТИЛЕН-  
ДИАМИНКОБАЛЬТА С ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫМИ КИСЛОТАМИ*

В предыдущей статье [1] нами было показано, что взаимодействие изомерных солей динитротетрамминкобальта с бромистоводородной кислотой так же, как и при хорошо известной реакции с соляной кислотой, приводит к получению неодинаковых продуктов.

Реакция изомерных динитросолей с бромистоводородной кислотой протекает в согласии с требованиями закономерности трансвлияния И. И. Черняева.

Вместе с тем выяснилось, что в поведении хлористоводородной и бромистоводородной кислот имеется некоторое различие. Наиболее существенным является то, что при действии последней на соли цис-ряда удается получить промежуточный продукт  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{Br}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, было доказано, что две нитрогруппы цис-изомера замещаются на атомы галогена не одновременно, а последовательно, не зависимо друг от друга. Интересным оказалось, что в условиях опыта комплексные катионы выпадали связанными с анионом брома в виде полибромидов кобальтИАМИНОВ.

Действие соляной кислоты на изомерные соли динитродиаэтилендиаминкобальта было изучено Вернером [2]. В отличие от солей динитротетрамминкобальта при осторожном действии соляной кислоты на соли цис-динитродиаэтилендиаминкобальта был получен промежуточный продукт цис- $[\text{Co} \text{En}_2\text{NO}_2\text{Cl}] \text{Cl}$ .

В настоящей работе нами было изучено действие бромистоводородной кислоты на изомерные соли динитродиаэтилендиаминкобальта.

На холоду бромистоводородная кислота как концентрированная, так и разбавленная не действует на эти соли.

При осторожном нагревании транс-динитродиаэтилендиаминкобальт-нитрата с концентрированной бромистоводородной кислотой удается получить темнокрасные кристаллы транс- $[\text{Co} \text{En}_2\text{NO}_2\text{Br}] \text{Br} \cdot \text{Br}_2$ . Более длительное нагревание приводит к образованию оливково-зеленого празеобромидов транс- $[\text{Co} \text{En}_2\text{Br}_2] \text{Br} \cdot \text{Br}_2$ . Последний образуется настолько легко, что выделение транс- $[\text{Co} \text{En}_2\text{NO}_2\text{Br}] \text{Br} \cdot \text{Br}_2$  в чистом виде представляет затруднение, и поэтому лучше для его получения нагревать транс-динитро-нитрат с разбавленной бромистоводородной кислотой.

Следует отметить, что при действии соляной кислоты на транс-динитронитрат замещается только одна нитрогруппа. Такое поведение бромистоводородной кислоты, отличное от соляной, несомненно, надо поставить в связь с ее более сильными восстановительными свойствами.

Осторожным восстановлением транс-[Co En<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>Br] Br·Br<sub>2</sub> раствором двуокиси серы в присутствии бромистоводородной кислоты получается темнокрасный раствор, из которого прибавлением иодистого или роданистого калия выпадают осадки транс-бромонитросолей.

Полученные красные соли бромонитродиаэтилендиаминкобальта имеют транс-конфигурацию, что следует из перехода их с нитритом натрия в транс-динитросоли. Это подтверждается и тем, что роданид бромонитродиаэтилендиаминкобальта при нагревании с концентрированной соляной кислотой не дает празеосоли. Аналогично ведут себя соли транс-хлоронитродиаэтилендиаминкобальта [2, 3].

При нагревании солей цис-динитродиаэтилендиаминкобальта с концентрированной или даже умеренно разбавленной (1:1) бромистоводородной кислотой получается очень легко транс-[Co En<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] Br·Br<sub>2</sub>.

Вернером [3] также было отмечено, что при действии концентрированной соляной кислоты на соли цис-динитродиаэтилендиаминкобальта очень легко образуется транс-дихлоросоль.

При очень осторожном нагревании цис-[Co En<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>2</sub> с разбавленной (1:1) бромистоводородной кислотой выделяются уже из горячего раствора блестящие коричневые кристаллы (призмы). Нагревание надо вести весьма осторожно, так как иначе частично или даже полностью вещество переходит в оливково-зеленый празео-полибромид.

Исследование коричневого вещества показало, что оно не является однородным. В нем содержится значительное количество не вошедшего в реакцию катиона цис-[Co En<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, наряду с которым находится, весьма вероятно, и катион цис-[Co En<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>Br]<sup>+</sup>\*. За это говорит тот факт, что раствор коричневого вещества, после осаждения динитро-катиона в виде нитрата, при нагревании с соляной кислотой дает зеленое окрашивание. После добавления хлорной кислоты для осаждения празео-катиона раствор полностью обесцвечивается. Приведенные реакции убедительно говорят, что на данном этапе изомеризация цис-конфигурации в транс-бромонитро-катион не имеет места.

Однако получить в чистом состоянии какие-либо соли цис-бромонитродиаэтилендиаминкобальта не удалось.

Следует отметить, что и промежуточный продукт действия соляной кислоты на соль цис-[Co En<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] получается с трудом. Так, Вернер [3] сначала не отмечал его образование и лишь позже [2] нашел условия, при которых можно было из соли цис-динитродиаэтилендиаминкобальта и соляной кислоты получить цис-[Co En<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>Cl] Cl.

Объяснение неодинаковому действию бромистоводородной кислоты, так же как и соляной, на изомерные соли динитродиаэтилендиаминкобальта дает закономерность трансвлияния И. И. Черняева [5].

Если принять, что по способности производить трансвлияние в соединениях трехвалентного кобальта бром располагается между нитрогруппой и хлором в последовательности: NO<sub>2</sub> > Br > Cl, то становится понятной лабилизация нитрогруппы в катионе транс-бромонитродиаэтилендиаминкобальта. Последнее ведет к замещению нитрогруппы на бром и переходу транс-бромонитро-катиона в транс-дибромока-

\* Окраска полученных нами смешанных кристаллов близка к цвету оптически деятельных солей цис-бромонитродиаэтилендиаминкобальта, полученных иным путем О. Дэвилером [4].

тион. Большая транс-активность брома по сравнению с хлором в рассмотренном нами случае полностью подтверждает взгляды А. А. Гринберга, который указал, что чем сильнее выражены восстановительные свойства заместителя, тем он оказывает и более сильное трансвлияние [6].

При действии иодистоводородной кислоты внедрение атомов иода во внутреннюю сферу не происходит.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ\*

#### 1. Действие бромистоводородной кислоты на соли транс-динитродиаэтилдиаминкобальта

К 2 г транс-[CoEt<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> приливают 20 мл концентрированной (47%-ной) бромистоводородной кислоты и нагревают на пламени или водяной бане до начала сильного выделения окислов азота и паров брома. Уже из горячей жидкости начинается выделение темнокрасных кристаллов, однако при охлаждении наряду с ними выпадает также и оливково-зеленое вещество. Дальнейшее нагревание приводит к полному переходу темнокрасных кристаллов в оливково-зеленые. Вещество промывается спиртом, эфиром и сушится на воздухе. Выход около 3 г. Полученное соединение является празеополибромидом.

Найдено: Co — 10,11%; Br<sub>2</sub>\*\* — 27,60; 27,72%

Вычислено для [CoEt<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]Br·Br<sub>2</sub>: Co — 10,19%; Br<sub>2</sub> — 27,63%

При осторожном нагревании транс-[CoEt<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> с концентрированной бромистоводородной кислотой можно получить темнокрасные кристаллы почти в чистом состоянии, лучше, однако, применять более разбавленную кислоту.

К 2 г транс-[CoEt<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> прибавляют 30 мл бромистоводородной кислоты (1 объем концентрированной кислоты + 1 объем воды) и нагревают на пламени до полного растворения соли. Уже к концу растворения, которое сопровождается выделением окислов азота и паров брома, начинают выделяться темнокрасные кристаллы. Кристаллы промываются трижды спиртом и эфиром и сушатся на воздухе. Более длительное промывание ведет к потере брома. Выход около 2,5 г.

Найдено: Co — 10,26; 10,39; 11,14%; Br<sub>2</sub> — 30,66; 30,35; 28,93%

Вычислено для [CoEt<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>Br]Br·Br<sub>2</sub>: Co — 10,82%; Br<sub>2</sub> — 29,35%

Была сделана попытка получения нормального бромида, исходя из полученного полибромида. Из 5 г транс-нитрата было получено около 7 г отжатого на фарфоровой пластине полибромида. К полибромиду было прибавлено 5 мл концентрированной бромистоводородной кислоты и осторожно, для устранения сильного разогревания, насыщенный раствор двуокиси серы до появления сильного запаха. Полученный темнокрасный раствор был отфильтрован от незначительного осадка желтого цвета (не вошедшая в реакцию транс-динитросоль) и к нему был прибавлен большой избыток твердого иодистого калия\*\*\*. Полученный кристаллический кирпично-красный осадок отфильтровывался, промывался 10%-ным рас-

\* В работе принимала участие Т. А. Малькова.

\*\* Br<sub>2</sub> — обозначается бром, связанный с ионом брома в Br<sub>2</sub> и титруемый тиосульфатом натрия.

\*\*\* При прибавлении бромистого натрия осадка не образовалось.

твором иодистого калия (в котором он не растворим), затем спиртом, эфиром и высушивался на воздухе.

Найдено: Со — 13,44; 13,53%; Вг — 18,31; 18,31%; J — 29,09; 29,09%  
Вычислено для  $[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Br}] \text{J}$ : Со — 13,69%; Вг — 18,55%; J — 29,47%

Тем же методом был получен красный кристаллический роданид, не растворимый в растворе роданистого калия.

Найдено: Со — 16,09; 15,97%; Вг — 22,26; 22,36%; CNS — 16,17; 16,25%  
Вычислено для  $[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Br}] \text{CNS}$ : Со — 16,19%; Вг — 22,02%; CNS — 16,00%

Доказательством транс-конфигурации полученных бромонитросолей являются следующие реакции:

1) нагревание с концентрированной бромистоводородной кислотой дает праеополибромид;

2) нагревание роданида с концентрированной соляной кислотой не образует праеохлорида  $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ;

3) темнокрасный раствор после добавления раствора двуокиси серы был нагрет с нитритом натрия; к фильтрату был прибавлен по каплям избыток азотной кислоты. Выпавший осадок транс- $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$  при нагревании с концентрированной бромистоводородной кислотой дал сначала красные кристаллы, а при дальнейшем нагревании — праеополибромид. С концентрированной соляной кислотой зеленая соль не получалась.

Более разбавленная бромистоводородная кислота (1:3) не взаимодействует с транс- $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ .

К 2 г транс- $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$  прибавляют 20 мл бромистоводородной кислоты (1:3) и нагревают на пламени до полного выделения газов. Полученный красно-коричневый раствор оставляют на 24 часа. Выделяется незначительное количество темнокоричневых кристаллов, которые промывают спиртом, эфиром и сушат на воздухе. Выход около 0,8 г.

Найдено: Со — 15,53; 15,64%; Вг — 22,54; 22,60%;  $\text{Br}_2$  — 4,16; 4,32%  
Вычислено для  $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$ : Со — 16,79%; Вг — 22,78%

Вычитая из содержания общего брома бром, связанный в ион  $\text{Br}_3^-$  (среднее значение 1,24%), находим отношение Со:Вг = 1:1.

## 2. Действие бромистоводородной кислоты на соли цис-динитродиэтилендиаминкобальта

К 2 г цис- $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$  приливают 40 мл концентрированной бромистоводородной кислоты и смесь нагревают до окончания выделения окислов азота и паров брома. После охлаждения выделяются оливково-зеленые блестящие ромбические пластинки, весьма трудно растворимые в бромистоводородной кислоте. Кристаллы промываются спиртом, эфиром и сушатся на воздухе. Выход около 3 г.

Результаты анализа указывают, что соединение является полибромидом.

Найдено: Со — 10,11; 10,25%;  $\text{Br}_2$  — 27,78; 27,55%  
Вычислено для  $[\text{CoEn}_2\text{Br}_2]\text{Br}\cdot\text{Br}_2$ : Со — 10,19%;  $\text{Br}_2$  — 27,63%

Растворы двуокиси серы, бисульфита натрия переводят полибромид в яркозеленый нормальный праеобромид транс- $[\text{CoEn}_2\text{Br}_2]\text{Br}$ .

Найдено: Со — 14,01; 14,03%  
Вычислено для  $[\text{CoEn}_2\text{Br}_2]\text{Br}$ : Со — 14,07%

Была сделана попытка получения нормального празеобромида из  $\text{cis-}[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{SO}_4$ , однако и в этом случае был получен полибромид.

Осторожное нагревание  $\text{cis-}$ динитронитрита с разбавленной бромистоводородной кислотой приводит к получению смеси, содержащей продукты неполного замещения нитрогрупп во внутренней сфере на атомы брома.

К 2 г  $\text{cis-}[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$  приливают 30 мл бромистоводородной кислоты (1:1) и осторожно нагревают на пламени до полного растворения  $\text{cis-}$ динитронитрита, при этом происходит энергичное выделение окислов азота и паров брома. Уже из горячего раствора выделяются блестящие темнокоричневые призматические кристаллы. Маточный раствор сливают горячим, так как из него при охлаждении выделяется смесь коричневых и оливково-зеленых кристаллов. Кристаллы промываются спиртом, эфиром и сушатся на воздухе. Выход около 1 г. Под микроскопом вещество вполне однородное, кристаллы оранжево-красного цвета.

Найдено: Co — 13,21; 13,13%; Br — 42,40; 42,56%; Br<sub>2</sub> — 16,67; 16,57%

Отношение Co : Br : Br<sub>2</sub> = 1 : 2,4 : 0,93 лучше всего отвечает формуле  $[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Br}][\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br} \cdot \text{Br}_2$ , для которой Co = 13,17%; Br = 44,65%; Br<sub>2</sub> = 17,86%.

Судя по данным анализов, темнокоричневые кристаллы представляют собой смесь динитро- и бромонитробромидов, к которым примешано некоторое количество полибромидов.

2 г вещества было обработано небольшим количеством раствора двуокиси серы (до слабого запаха), растворено в воде и осаждено избытком твердого азотнокислого аммония. В осадок выпал  $\text{cis-}$ динитронитрат в количестве 0,8 г. Если принять, что коричневые кристаллы соответствуют принятой формуле  $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Br}]\text{Br} \cdot \text{Br}_2$ , то количество  $\text{cis-}$ нитрата должно быть при условиях полного осаждения 0,74 г. Учитывая, однако, результаты анализа, которые показывают, что количество бромонитросоли должно быть меньше половины, численное совпадение следует считать удовлетворительным.

Фильтрат был обработан концентрированной соляной кислотой, причем цвет его стал зеленым. Прибавленная затем хлорная кислота привела к полному осаждению празеосоли, причем раствор обесцветился. В таких условиях образовать празеосоль могла лишь соль  $\text{cis-}$ конфигурации.

При кристаллизации из воды или слабой бромистоводородной кислоты (1:5) соединение теряет бром, связанный в анионе Br<sub>2</sub><sup>-</sup>. Полученный продукт по виду похож на  $\text{cis-}[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$  и не содержит полибромида.

Найдено: Co — 16,18%; Br — 25,19%

Судя по результатам анализа, это  $\text{cis-}$ динитробромид, содержащий некоторое количество бромонитробромида.

Вычислено для  $[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Br}]\text{Br}$ : Co — 15,31%; Br — 41,55%

Вычислено для  $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$ : Co — 16,79%; Br — 22,78%

Нагревание  $\text{cis-}$ динитронитрита с более разбавленной бромистоводородной кислотой (1:2 или 1:3) не вызывает изменения катиона.

К 2 г  $\text{cis-}[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$  прибавляют 20 мл бромистоводородной кислоты (1:2) и нагревают до полного растворения  $\text{cis-}$ динитронитрита.

При охлаждении выделяются оранжево-коричневые, блестящие кристаллы (шестиугольные пластинки), которые промывают спиртом, эфиром и сушат на воздухе. Выход около 1,5 г.

Найдено: Co — 16,40; 16,05; 15,45%; Br — 23,94; 27,39; 28,69%  
Вычислено для  $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}] \cdot \text{Co}$  — 16,79%; Br — 22,78%

Несмотря на то, что вещество под микроскопом кажется однородным, оно содержит некоторое количество *цис*- $[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Br}] \cdot \text{Br}$ . Следует отметить, что образцы вещества, более богатые бромом, имеют коричневый оттенок, хотя форма кристаллов сохраняется без изменения.

### 3. Действие подистоводородной кислоты на соли *цис*- и *транс*-динитродиаэтилендиаминкобальта

При действии подистоводородной кислоты на соли *цис*- и *транс*-динитродиаэтилендиаминкобальта внедрение атома иода во внутреннюю сферу не происходит. Осторожное нагревание с этой кислотой как концентрированной, так и разбавленной приводит к образованию уже известных *цис*- и *транс*-полииодидов  $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{I}_2$  [7].

### ВЫВОДЫ

1. При нагревании изомерных солей *цис*- и *транс*-динитродиаэтилендиаминкобальта с концентрированной бромистоводородной кислотой получается *транс*- $[\text{CoEn}_2\text{Br}_2] \cdot \text{Br}$ .

2. При умеренном действии бромистоводородной кислоты на соли *транс*-динитроряда получается полибромид *транс*-бромонитродиаэтилендиаминкобальта. Изолирование в чистом виде промежуточного соединения, получающегося при действии бромистоводородной кислоты на *цис*-динитро-соль, не удается.

Поступило в редакцию  
7 мая 1955 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Аблов, Н. И. Лобанов. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, вып. 29, 127.
2. A. Werner. Ann., 1912, 386, 250.
3. A. Werner. Ber., 1901, 34, 1705.
4. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8 Aufl., Kobalt B. 1930, p. 264.
5. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1927, вып. 5, 141.
6. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Л.—М., Госхимиздат, 1951, 310.
7. G. Spacu, P. Spacu. Bull. soc. Ştiinţe Cluj, 1934, 7, 367.