

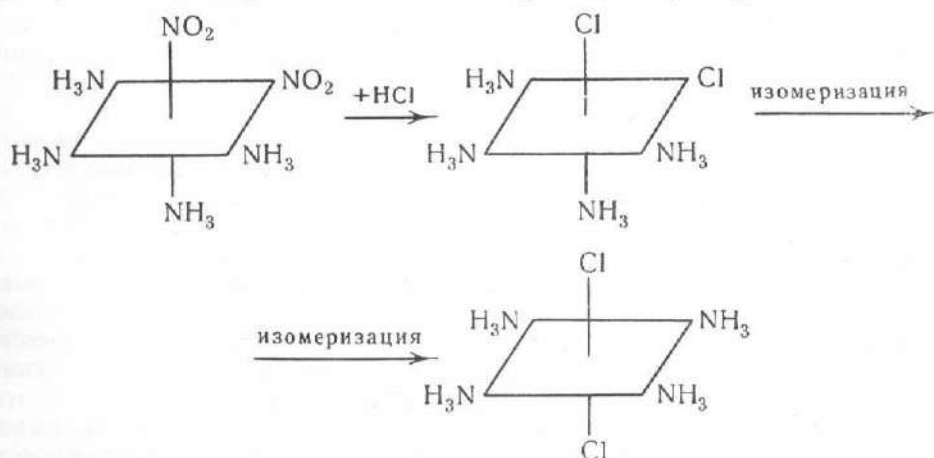
А. В. АБЛОВ и Н. И. ЛЮБАНОВ

**О РАЗЛИЧИИ В ПОВЕДЕНИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ
КОБАЛЬТАМИНОВ**

**1. Взаимодействие солей цис- и транс-динитротетраммин-
кобальта с галогеноводородными кислотами**

Известно, что при действии концентрированной соляной кислоты на изомерные соли динитротетрамминкобальта получаются разные продукты [1]. Цис-изомер (флаво) дает при этом хлористый транс-дихлоротетрамминкобальт, в зависимости от условий чистый или в смеси с частичным продуктом гидратации — хлористым хлороаквотетрамминкобальтом [2]. Транс-изомер (кроцео) в тех же условиях замещает только одну нитрогруппу на хлор и дает хлористый хлоронитротетрамминкобальт.

Различие в поведении двух нитрогрупп, находящихся в цис- и транс-положениях друг к другу, было объяснено И. И. Черняевым [3] сильным трансвлиянием нитрогрупп. Так как у солей транс-динитротетрамминкобальта одна из нитрогрупп лабилизируется другой, то соляная кислота легко замещает на хлор одну из нитрогрупп с образованием солей транс-хлоронитротетрамминкобальта. У цис-динитросолей (флаво) обе нитрогруппы находятся в одинаковых условиях: в транс-положении к обеим группам находятся молекулы аммиака, обладающие слабым трансвлиянием. Опыт показывает, что при действии концентрированной соляной кислоты на эти соли замещаются одновременно обе нитрогруппы. Результатом реакции является катион цис-дихлоротетрамминкобальта, который в кислой среде претерпевает изомеризацию в катион транс-дихлоротетрамминкобальта:



Так как обе нитрогруппы не могут замещаться одновременно на хлор, а реакция протекает последовательно, то необходимо предположить, что в качестве промежуточного продукта образуется катион *цис*-хлоронитротетрамминкобальта, в котором затем и вторая нитрогруппа замещается на хлор. Изолировать, однако, этот промежуточный продукт не удалось.

Совершенно аналогично ведут себя и изомерные соли динитродиаэтилендиаминкобальта [4, 5]. В этом случае при осторожном действии соляной кислоты на *цис*-динитросоли удается изолировать промежуточный продукт — красную соль *цис*-хлоронитродиаэтилендиаминкобальта.

Было интересно выявить поведение изомерных солей динитротетрамминкобальта по отношению к другим кислотам, в первую очередь, галогеноводородным.

Бромистоводородная кислота при нагревании переводит ион *транс*-динитротетрамминкобальта в ион бромонитротетрамминкобальта, т. е. происходит замещение только одной из двух нитрогрупп. Если берется разбавленная бромистоводородная кислота (приблизительно 15%-ная), то выпадает с хорошим выходом бромистый бромонитротетрамминкобальт $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Br}]\text{Br}$. Соединение такого состава описано в литературе [6], однако предложенный нами синтез проще. Если взята более концентрированная кислота (примерно 25%-ная), то в осадок выпадает коричнево-красный трехбромистый бромонитротетрамминкобальт $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Br}] \cdot \text{Br}_3$. За счет окисления бромистого водорода выделяющейся азотистой кислотой в растворе накапливаются ионы Br_3^- , которые выпадают в виде труднорастворимого трехбромистого бромонитротетрамминкобальта.

При действии концентрированной бромистоводородной кислоты на соль *цис*-динитротетрамминкобальта (флаво) происходит превращение этого катиона в *транс*-дибромотетрамминкобальт, который выпадает в осадок в виде черно-коричневых кристаллов трибромида $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}_3$.

Этот и предыдущий полибромиды в литературе не описаны. Вообще в просмотренной нами литературе мы не нашли описания полибромидов комплексных катионов кобальта.

При действии разбавленной бромистоводородной кислоты на флаво-соль происходит вытеснение одной только нитрогруппы. Из реакционной смеси выпадают, с сравнительно небольшим выходом, мелкие розово-красные пластинки бромистого бромонитротетрамминкобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Br}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соединение содержит один моль воды, которую легко теряет при 90—100°.

По составу и внешнему виду это соединение похоже на соль, описанную Вернером под названием эзогидрата [7]. Пока не представляется возможным ответить на вопрос: имеют ли полученные из кроцео-соли и из флаво-соли бромиды бромонитротетрамминкобальта одинаковую пространственную конфигурацию или нет.

Действие бромистоводородной кислоты на изомерные соли динитротетрамминкобальта протекает согласно требованию закономерности трансвлияния Черняева. Интересно, что две нитрогруппы во флаво-солях взаимодействуют с кислотами не одновременно, а независимо друг от друга, как этого и требует закономерность трансвлияния [8]. Сравнивая легкость замещения первой нитрогруппы в изомерных солях динитротетрамминкобальта, видно, что эта реакция в кроцео-солях протекает значительно легче, чем во флаво-солях, т. е. связь нитрогруппы с кобальтом в кроцео-солях ослаблена вследствие сильного трансвлияния второй нитрогруппы, находящейся в *транс*-положении к первой.

При действии концентрированной иодистоводородной кислоты на изомерные соли *цис*- и *транс*-динитротетрамминкобальта происходит восста-

новление трехвалентного кобальта в двухвалентный. Действие разбавленной иодистоводородной кислоты приводит к окислению ее выделяющейся азотистой кислотой. Из раствора выпадают труднорастворимые флаво- и соответственно кроцео-полиидиды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Действие бромистоводородной кислоты на соли цис-динитро-тетрамминкобальта

К 5 г цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ приливают 50 мл 47%-ной бромистоводородной кислоты и смесь нагревают на водяной бане. При этом выделяются окислы азота и пары брома. Нагревание продолжают до окончания выделения газов, после чего реакционную смесь охлаждают. Выделившиеся мелкие черно-коричневые кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре, промывают бромистоводородной кислотой (1 объем 47%-ной НВг и 1 объем воды), спиртом, эфиром и сушат на воздухе. Под микроскопом видны призматические кристаллы желто-коричневого цвета.

Результаты анализа, приведенные ниже, показывают, что продуктом взаимодействия является трибромид. Выход около 3,5 г.

Соединение практически нерастворимо в воде, содержащей бромистоводородную кислоту и бром; в воде без добавления НВг и брома медленно разлагается с выделением свободного брома и образует раствор с красной окраской, характерной для солей диаквотетрамминкобальта.

При действии растворов Na_2SO_3 , SO_2 или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на твердый трибромид последний переходит в нормальный бромистый транс-дибромтетрамминкобальт (празео-соль) зеленого цвета.

Анализ воздушно-сухого вещества показал:

0,2904 г	вещества дали	0,2752 г	$[\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2]$
0,3672 г	»	0,3500 г	$[\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2]$
0,4449 г	»	0,0578 г	NH_3
0,4078 г	»	0,0534 г	NH_3
0,4950 г	»	0,3759 г	Вг (общий)
0,5767 г	»	0,4320 г	Вг (общий)
0,4707 г	»	0,1425 г	Br_2 (бром, связанный с ионом брома)

Найдено: Co—11,40; 11,47%; NH_3 —12,99; 13,10%; $\text{Br}_{\text{об}}$ —75,95; 74,90%;

Br_2 —30,21%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}_3$: Co—11,16%; NH_3 —12,92%; $\text{Br}_{\text{об}}$ —75,92%;

Br_2 —30,36%

В растворе иодистого калия трибромид медленно растворяется с выделением иода, на чем основан метод определения Br_3^- . Соединение при хранении на воздухе теряет некоторое количество брома.

Нагревание флавоцитрата с разбавленной бромистоводородной кислотой (1 : 2) приводит к получению промежуточных продуктов. Так вначале, до выделения окислов азота, получается цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$. Дальнейшее нагревание с выделением окислов азота ведет к образованию смеси желтых и красных кристаллов, и только в конце процесса получаются однородные красные кристаллы, но в незначительном количестве.

Смесь 5 г цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ с 75 мл разбавленной бромистоводородной кислоты (1 : 2) нагревают на водяной бане. Нагревание продолжают до тех пор, пока капля раствора, охлажденная на предметном стекле, не покажет под микроскопом отсутствия больших желтых кристаллов. Можно также время от времени охлаждать раствор и проверять осадок на

содержание желтых кристаллов. Цвет раствора при нагревании постепенно изменяется из желто-коричневого в красный. После охлаждения выделяется незначительное количество темнокрасных кристаллов; под микроскопом это — розово-красные пластинки, собранные в розетки. Кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством разбавленной (1 : 2) бромистоводородной кислоты, спиртом, эфиром и сушат на воздухе. Выход около 1 г.

Это соединение можно получить из предварительно синтезированного флаво-бромиды, применяя меньшее количество бромистоводородной кислоты (1 : 2), что несколько увеличивает выход, также незначительный.

Анализ полученного соединения дал следующие результаты:

0,1911 г	вещества дали	0,2628 г	[CoPy ₄ (NCS) ₂]
0,1415 г	»	»	0,1971 г [CoPy ₄ (NCS) ₂]
0,2054 г	»	»	0,0930 г Br
0,2507 г	»	»	0,2691 г AgBr
0,4339 г	»	»	0,0226 г H ₂ O (при 90—100°)

Найдено: Co — 16,51; 16,72%; Br — 45,29; 45,68%; H₂O — 5,33%

Вычислено для [Co(NH₃)₄(NO₂)Br]Br·H₂O: Co—16,79%; Br—45,57%; H₂O—5,13%

2. Действие бромистоводородной кислоты на соли транс-динитротетрамминкобальта

К 5 г транс-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂] X(X = Cl или 1/2 SO₄) приливают 60 мл бромистоводородной кислоты (1 : 1)* и нагревают на пламени до сильного выделения газов (окислы азота и пары брома), при этом желтый цвет твердой кроцео-соли быстро переходит в темный коричнево-красный. Кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре, промывают бромистоводородной кислотой (1 : 1), спиртом, эфиром и сушат на воздухе. Выход около 7 г.

Соединение практически нерастворимо в воде, содержащей бромистоводородную кислоту и бром, в чистой воде постепенно разлагается с выделением свободного брома. Свойства полученного соединения указывают на то, что оно является полибромидом. При действии растворов SO₂, Na₂SO₃ или Na₂S₂O₃ коричнево-красные кристаллы изменяют свой цвет на более яркий красный цвет нормального бромиды.

Анализ полученного вещества показывает, что образовался трехбромистый бромонитротетрамминкобальт:

0,4734 г	вещества дали	0,4711 г	[CoPy ₄ (NCS) ₂]
0,4623 г	»	»	0,4608 г [CoPy ₄ (NCS) ₂]
0,5080 г	»	»	0,0689 г NH ₃
0,3478 г	»	»	0,0479 г NH ₃
0,8951 г	»	»	0,5768 г Br (общий)
0,4457 г	»	»	0,1425 г Br ₂
0,4252 г	»	»	0,1365 г Br ₂

Найдено: Co — 11,94; 11,97%; NH₃ — 13,55; 13,78%; Br_{об} — 64,45%; Br₂ — 31,97; 32,11%

Вычислено для [Co(NH₃)₄(NO₂)Br]Br₃: Co — 11,96%; NH₃ — 13,80%; Br_{об} — 64,90%; Br₂ — 32,45

Смесь 5 г транс-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]Cl (или сырого хлорида) с 90 мл разбавленной бромистоводородной кислоты (1:2) нагревают до исчезновения кроцео-соли, что хорошо можно наблюдать по изменению цвета вещества: желтая кроцео-соль переходит в светлокрасный бромид. Ввиду того, что по-

* Концентрированная 47%-ная бромистоводородная кислота дает меньший выход.

лученный бромид часто содержит небольшую примесь кроцео-соли, его можно или переосадить из раствора концентрированной бромистоводородной кислотой или лучше еще раз осторожно нагреть полученный бромид на водяной бане с небольшим (примерно $\frac{1}{3}$ первоначально взятого объема) количеством разбавленной бромистоводородной кислоты (1 : 2). Кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством бромистоводородной кислоты (1 : 2), затем спиртом, эфиром и сушат на воздухе. Выход около 6 г.

Анализ соединения, обработанного бромистоводородной кислотой, дал следующие результаты:

0,4009 г	вещества дали	0,5923 г	$[\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2]$
0,4318 г	»	»	0,0864 г NH_3
1,0293 г	»	»	0,4956 г Br

Найдено: Co — 17,73%; NH_3 — 20,05%; Br — 48,17%.

Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Br}]\text{Br}$: Co — 17,70%; NH_3 — 20,44%; Br — 48,06.

3. Действие иодистоводородной кислоты на соли цис- и транс-динитротетрамминкобальта

Действие концентрированной иодистоводородной кислоты (57%-ной) при нагревании на соли цис- и транс-динитротетрамминкобальта приводит к полному разрушению комплекса и восстановлению трехвалентного кобальта в двухвалентный. На основании этого были проведены опыты с разбавленной кислотой (1 : 3) и (1 : 4). Реакция флаво- и кроцео-солей с концентрированной или разбавленной иодистоводородной кислотой на холоду приводит лишь к образованию соответствующих иодидов.

При нагревании цис- и транс-солей с разбавленной иодистоводородной кислотой происходит частичное разрушение комплекса с выделением окислов азота и иода, при этом образуется HJ_3 , что приводит к выпадению в осадок уже известных полииодидов цис- и транс-динитротетрамминкобальта. Внедрения атомов иода во внутреннюю сферу в этом случае не происходит.

5 г цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ нагревают со 100 мл разбавленной иодистоводородной кислоты (1 : 3) на водяной бане. Происходит сравнительно незначительное выделение окислов азота и паров иода, жидкость окрашивается в интенсивный коричневый цвет. Нагревание продолжается около 30 мин. Полноту реакции проверяют, время от времени охлаждая колбу с раствором в холодной воде и наблюдая за исчезновением желтых кристаллов флаво-иодида. В конце реакции при охлаждении выделяются почти черные блестящие кристаллы полииодида. Кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре и не промывая (во избежание разложения) отжимают на фарфоровой пластинке. Выход около 6,5 г.

Анализ соединения, отжатого на фарфоровой пластинке (препараты I и II), следующий:

I 0,3199 г	вещества дали	0,2139 г	$[\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2]$
0,3580 г	»	»	0,0332 г NH_3
0,4884 г	»	»	0,2276 г J_2 , связанного с ионом иода
II 0,3929 г	»	»	0,2817 г $[\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2]$
0,4313 г	»	»	0,0428 г NH_3
0,3374 г	»	»	0,1910 г J_2 , связанного с ионом иода

Найдено: I Co — 8,02%; NH_3 — 9,26%; J_2 — 46,59%;

II Co — 8,60%; NH_3 — 9,93%; J_2 — 44,98%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{J}_3$: Co — 9,82%; NH_3 — 11,34%; J_2 — 42,34%;

Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{J}_5$: Co — 6,90%; NH_3 — 7,95%; J_4 — 59,47%

Отношение $\text{Co} : \text{NH}_3 = 1 : 4$, как в первом, так и во втором случае. Результаты анализа показывают, что действие разбавленной иодистоводородной кислоты при нагревании на флаво-соль приводит к получению смеси известных уже полииодидов в различных соотношениях.

Смесь 5 г транс- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ со 150 мл разбавленной иодистоводородной кислоты (1 : 3) нагревают на водяной бане до полного перехода желтой кроцео-соли в темнокоричневый полииодид. Во время реакции наблюдается выделение иода и незначительного количества окислов азота. Кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством иодистоводородной кислоты (1 : 6), спиртом, эфиром и сушат на воздухе. Выход около 6,5 г.

Анализ дал следующие результаты:

0,2078 г	вещества дали	0,4772 г	$[\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2]$
0,3160 г	»	0,2667 г	$[\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2]$
0,4419 г	»	0,0168 г	NH_3
0,4432 г	»	0,0486 г	NH_3
0,4468 г	»	0,1713 г	I_2
0,4483 г	»	0,1743 г	I_2

Найдено: Co —10,23; 10,13%; NH_3 —11,86; 11,76%; I_2 —41,10; 41,66%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{I}_3$: Co —9,82%; NH_3 —11,34%; I_2 —42,34%

Низкое содержание иода и соответственно завышенное — кобальта и аммиака, объясняется частичным разложением полииодида при хранении.

Поступило в редакцию
1 октября 1953 г.

Молдавский филиал АН СССР,
Кишиневский государственный университет

ЛИТЕРАТУРА

1. S. M. Jørgensen. Z. anorg. Chem., 1894, 5, 159.
2. S. M. Jørgensen. Z. anorg. Chem., 1897, 14, 408.
3. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1927, вып. 5, 141.
4. A. Werner. Ber., 1901, 34, 1706.
5. A. Werner. Lieb. Ann., 1912, 386, 250.
6. A. Werner u. R. Klien. Z. anorg. Chem., 1900, 22, 122.
7. A. Werner. Ber., 1907, 40, 4127.
8. И. И. Черняев. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1954, вып. 28, 14.