

В.А. Потаскалов, Н.И. Потаскалова, А.О. Зульфигаров

СТРОЕНИЕ ТЕТРААКВАДИКАРБОНАТОКОБАЛЬТАТА (II) КАЛИЯ

Рентгеноструктурным методом установлена кристаллическая структура комплекса $K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$. Определены особенности его пространственного строения и основные кристаллографические параметры: $a=6.826(3)$, $b=6.196(2)$, $c=11.463(3)$, $\beta=99.45(3)^\circ$, $V=478.3(3) \text{ \AA}^3$, $M=329.1$, $Z=2$, $d_{\text{выч}}=2.29 \text{ г/см}^3$, пространственная группа $P2_1/n$ ($N=14$), $\mu=26.97 \text{ см}^{-1}$.

Ранее [1] нами был получен семиядерный комплекс кобальта с диэтаноломином состава $[Co(CoDetm_2)_3 \cdot (CoCO_3)_3] \cdot 17H_2O$, содержащий Co(III) и Co(II) в соотношении 4:3. По результатам рентгеноструктурного исследования определено, что каждый из трёх атомов Co(II) находится в окружении шести атомов кислорода (CoO_6), два из которых принадлежат атомам кислорода бидентатно-координированных карбонат-ионов, а остальные по два от двух комплексных анионов $[CoDetm_2]^-$, образованных Co(III) с диэтаноломином.

Настоящее соединение было выделено из фильтрата, после отделения $[Co(CoDetm_2)_3 \cdot (CoCO_3)_3] \cdot 17H_2O$. Темно-красные, хорошо сформированные кристаллы соединения промывали спиртом и сушили на воздухе. Содержание карбонат-иона определяли объёмным методом [2]. Содержание кобальта определяли потенциометрическим титрованием по известной методике [3]. Показано наличие только двухвалентного кобальта. Исследования потери массы, которые проводили в температурном интервале 23—240 °C на дериватографе Паулик-Эрдей Q-1500 D MOM, позволили сделать вывод о наличии четырех молекул координированной воды. Таким образом, нами была установлена формула комплекса $K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$.

Представлялось интересным определить способ координации карбонат-иона, положение молекул воды и оценить прочность связей Co—O.

С этой целью было проведено рентгеноструктурное исследование полученного комплекса. Обкатанный до сферической формы ($d=0.47 \text{ мм}$) монокристалл соединения был изучен при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoK_α -излучение, отношение скоростей сканирования $2\theta/\omega=1.2$, $\theta_{\text{макс}}=27^\circ$, сегмент сферы $0 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 7$, $-14 \leq l \leq 14$). Всего было собрано 1233 отражения, из которых 1037 являются симметрически незави-

симыми ($R_{\text{int}}=0.031$). Кристаллы соединения моноклинные, $a=6.826(3)$, $b=6.196(2)$, $c=11.463(3) \text{ \AA}$, $\beta=99.45(3)^\circ$, $V=478.3(3) \text{ \AA}^3$, $M=329.21$, $Z=2$, $d_{\text{выч}}=2.29 \text{ г/см}^3$, $\mu=26.97 \text{ см}^{-1}$, $F(000)=331.5$, пространственная группа $P2_1/n$ ($N=14$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [4]. В уточнении использовано 882 отражения с $I > 3(I)$ (86 уточняемых параметров, число отражений на параметр 10.3). Все атомы водорода в комплексе были выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно. Учет поглощения в кристалле был выполнен с помощью метода азимутального сканирования [5]. При уточнении использована весовая схема Чебышева [6] с тремя параметрами: 2.06, -0.10 и 1.72. Окончательные значения факторов расходимости $R=0.028$ и $R_w=0.031$, $GOF=1.108$. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0.66 и -0.54 e/\AA^3 . Координаты атомов приведены в табл. 1. Общий вид структуры комплекса представлен на рис. 1, 2. Основные длины связей и валентные углы представлены в табл. 2.

В комплексном анионе $[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]^{2-}$ атом кобальта образует четыре эквивалентных связи с атомами кислорода координированных молекул воды и две — с атомами кислорода мондентатнокоординированных карбонат-ионов, образуя октаэдрическое окружение типа CoO_6 . При этом отклонения валентных углов от идеальных значений 90.00 и 180.0° не превышают 1.1° . Длины связей кобальт-кислород координированного карбонат-иона составляют 2.0747 \AA , а связь Co—O координированной воды — 2.1355 \AA .

Положение карбонат-иона в пространстве по отношению к координационному октаэдру Co(II) нельзя указать однозначно, вероятнее всего, он

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов и эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{ЭКВ}}$ (\AA^2) в структуре кристалла

Атом	x	y	z	$U_{\text{ЭКВ}}$
Co(1)	0.5000	0.000	0.5000	0.0164
K(1)	0.58462(6)	0.14794(7)	0.81457(4)	0.0250
O(1)	0.7031(2)	0.2279(3)	0.59265(13)	0.0243
O(2)	0.2579(2)	0.1690(3)	0.55270(15)	0.0287
O(3)	0.52992(19)	-0.1916(2)	0.65033(12)	0.0215
O(4)	0.4675(2)	-0.4371(3)	0.77955(13)	0.0252
O(5)	0.2689(2)	-0.4122(3)	0.60591(13)	0.0246
C(1)	0.4221(3)	-0.3466(3)	0.67858(17)	0.0179
H(11)	0.720(5)	0.288(6)	0.525(3)	0.044(8)
H(12)	0.808(7)	0.182(7)	0.624(4)	0.057(11)
H(21)	0.275(5)	0.305(6)	0.574(3)	0.038(8)
H(22)	0.198(5)	0.113(6)	0.597(3)	0.035(8)

Атом	$u(11)$	$u(22)$	$u(33)$	$u(23)$	$u(13)$	$u(12)$
Co(1)	0.0172(2)	0.0162(2)	0.0161(2)	0.00031(12)	0.00349(13)	-0.00204(12)
K(1)	0.0238(2)	0.0231(3)	0.0292(2)	-0.00092(16)	0.00744(17)	-0.00121(15)
O(1)	0.0260(8)	0.0246(8)	0.0215(7)	-0.0006(6)	0.0018(6)	-0.0035(6)
O(2)	0.0307(7)	0.0242(8)	0.0350(8)	-0.0026(6)	0.0168(7)	-0.0018(6)
O(3)	0.0209(6)	0.0221(7)	0.0212(6)	0.0042(5)	0.0028(5)	-0.0050(5)
O(4)	0.0296(7)	0.0233(7)	0.0235(7)	0.0055(6)	0.0071(6)	0.0008(6)
O(5)	0.0199(6)	0.0227(7)	0.0308(8)	0.0018(6)	0.0026(5)	-0.0034(5)
C(1)	0.0191(8)	0.0148(9)	0.0209(8)	-0.0008(6)	0.0065(7)	0.0039(6)

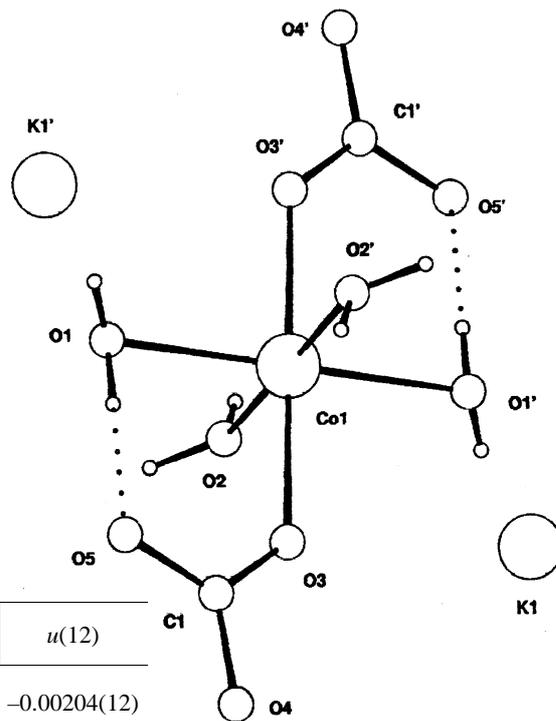


Рис. 1. Общий вид комплекса $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ с нумерацией неводородных атомов. Штрихом отмечены атомы, связанные с исходным центром инверсии.

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей d (\AA) и валентные углы ω (град.) в структуре комплекса

Связь	d	Связь	d	Угол	ω
Co(1)–O(1)	2.1355(17)	O(2)–H(21)	0.88(4)	O(1)–Co(1)–O(1')	179.99
Co(1)–O(2)	2.1263(18)	O(2)–H(22)	0.78(4)	O(1)–Co(1)–O(2)	90.27(8)
Co(1)–O(3)	2.0747(15)	O(3)–C(1)	1.284(2)	O(1)–Co(1)–O(2')	89.73(8)
O(1)–H(11)	0.89(4)	O(4)–C(1)	1.278(2)	O(2)–Co(1)–O(2')	179.99
O(1)–H(12)	0.80(5)	O(5)–C(1)	1.291(2)		

находится в плоскости, проходящей через вершину октаэдра и диагональ, соединяющую кислород молекул воды.

Известно, что карбонат-ион может быть координирован как бидентатный лиганд [1], так и

монодентатный [7, 8]. При сравнении длин связей Co–O в комплексе [1] и рассматриваемом соединении заметно увеличение длины связи кобальт–координированный кислород карбонат-иона при бидентатной координации 2.12 против 2.0747 для монодентатной.

В самом ионе CO_3^{2-} связи C–O также неравноценны. Полученные нами данные в случае связи карбон–координированный кислород (1.284) и карбон–некоординированный кислород (1.291–1.278), отличаются от приведенных ранее (1.291[7]–1.292[8] и 1.284[7]–1.289[8] соответственно).

Кристаллическая упаковка соединения $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (рис. 2), показывает, что в кристалле анионы посредством прочных [9] межмолеку-

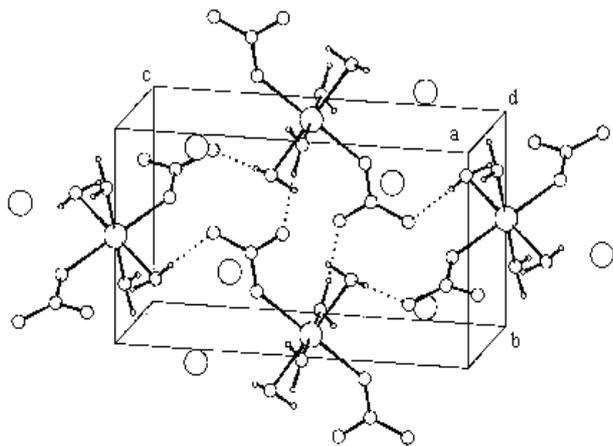


Рис. 2. Кристаллическая упаковка соединения. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные водородные связи.

лярных водородных связей объединены в трехмерную сеть. Каждый из катионов K^+ имеет в своем окружении на расстояниях 2.703—3.082(2) Å семь соседних атомов O (из которых 3 принадлежат H_2O , а 4 — CO_3^{2-}).

РЕЗЮМЕ. Рентгеноструктурным методом встановлено кристалічну структуру комплексу $K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$. Визначено особливості його просторової будови та основні кристалографічні параметри: $a = 6.826(3)$, $b = 6.196(2)$,

$c = 11.463(3)$ Å, $\beta = 99.45(3)^\circ$, $V = 478.3(3)$ Å³, $M = 329.1$, $Z = 2$, $d_{\text{розрах}} = 2.29$ г/см³, просторова група $P2_1/n$ (N14), $\mu = 26.97$ см⁻¹.

SUMMARY. Crystals structure of the complex $K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$ was determined by XRD method. The peculiarities of its structure and the main structural constants are as follows: $a = 6.826(3)$, $b = 6.196(2)$, $c = 11.463(3)$ Å, $\beta = 99.45(3)^\circ$, $V = 478.3(3)$ Å³, $M = 329.1$, $Z = 2$, $d_{\text{розрах}} = 2.29$ г/см³, просторова група $P2_1/n$ (N14), $\mu = 26.97$ см⁻¹.

1. Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Русанов Э.Б. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 9. -С. 9—11.
2. Pieters H.A.J. // Anal. Chem. Acta. -1948. -№ 2. -P. 263—269.
3. Евреев В.Н., Петрунькин В.Е. // Журн. неорган. химии. -1968. -**13**, № 9. -С. 2496—2500.
4. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS. Issue 10. -Chem. Crystallography Laboratory, Univ. Oxford, 1996.
5. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Acta crystallogr. (A). -1968. -**24**. -P. 351—359.
6. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Ibid. -1979. -**35**. -P. 698—699.
7. Harlow R.L., Simonsen S.H. // Acta Crystallogr. (B). -1976. -**32**. -P. 466—470.
8. Zheng Y.Q., Adam A. // Acta Crystallogr. (C). -1994. -**50**. -P. 1422—1424.
9. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // Acta Crystallogr. (B). -1981. -**37**. -P. 1363—1366.

Национальный технический университет Украины “КПИ”, Киев

Поступила 01.12.2010

УДК 541.183:622.693.4

Д.П. Савицкий, К.В. Макарова, А.С. Макаров

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ УГЛЯ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА В ПРИСУТСТВИИ ТРИПОЛИФОСФАТА НАТРИЯ

Изучено влияние триполифосфата натрия на реологические свойства суспензий угля разной степени метаморфизма. Установлено, что триполифосфат натрия обладает сильными разжижающими свойствами в отношении углей низкой степени метаморфизма, а также высокозольных углей. Выяснено, что оптимальная концентрация триполифосфата натрия как разжижающего реагента составляет 0.07—0.1 г в расчете на 100 г угля.

Одним из основных этапов приготовления высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВУС), которые применяются в различных энергогенерирующих установках в качестве жидкого топ-

лива, является оптимальный выбор химических реагентов, обеспечивающих необходимые реологические свойства дисперсной системы [1—3]. Поскольку ВУС должны обладать максимальной степенью

© Д.П. Савицкий, К.В. Макарова, А.С. Макаров, 2011