

УДК 541.49+548.736+546.593+546.733

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuX}_4]\text{X}_2$, ГДЕ $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ © 2007 **Е.В. Макотченко***, **И.А. Байдина**, **П.Е. Плюснин***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 6 апреля 2006 г.*

Получены и охарактеризованы методами элементного, рентгеноструктурного и термического анализов, ИК, КР и электронной спектроскопии двойные комплексные соли состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuX}_4]\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{Cl}^-$ (I) и Br^- (II). Соединения изоструктурны. Структурными единицами являются комплексные катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, комплексные анионы $[\text{AuX}_4]^-$ и анионы X^- . Плоско-квадратная координация атома золота дополняется до вытянутой бипирамиды двумя галогенид-ионами на расстояниях $\text{Au}\dots\text{Cl}$ 3,245 Å для I и $\text{Au}\dots\text{Br}$ 3,362 Å для II. Показано, что продуктами термоллиза I и II в атмосфере водорода являются металлические порошки чистых золота и кобальта, а в инертной атмосфере — смесь металлического золота и галогенида кобальта.

Ключевые слова: двойные комплексные соли, гексааммиакаткобальта(III), тетрагалогениды золота(III), синтез, кристаллическая структура, термоллиз.

Для золота(III) известно существование координационного окружения 4+1 и 4+2, образованного путем дополнительной координации к квадрату золота атомов N, O, S, Cl, Br, I, входящих в состав либо самого комплексного иона, либо соседних комплексных ионов, либо противоионов [1–4]. Пятый (и шестой) дополнительный лиганд расположен на расстоянии, большем, чем сумма ковалентных радиусов, и меньшем, чем сумма соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов. Примеры координационного окружения золота(III) 4A+1A или 4A+2A, где A — монодентатный лиганд, довольно редки, один из них — соединение $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \times [\text{AuCl}_4]\text{Cl}$, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа, для одного из двух кристаллографически независимых атомов золота имеются два дополнительных контакта со свободными хлорид-ионами [5].

Ранее нами для выделения из водных растворов высококоординированных галогенидных комплексов золота(III) был использован комплексный катион $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3]^{3+}$ [4]. В настоящей работе для этой цели применили комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Сведения о получении соединений между $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ приведены в работе [6]. Структурные данные для них в литературе не найдены. Комплексные аммиакаты кобальта(III), в частности $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, рекомендовано использовать для микрохимического определения $[\text{AuCl}_4]^-$ [7]. Следует также отметить, что в настоящее время двойные комплексные соли (ДКС, соединения, состоящие из комплексных катионов и комплексных анионов) представляют интерес в качестве предшественников для получения путем термоллиза металлических порошков [8, 9].

Получение и определение строения двойных комплексных солей $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuBr}_4]\text{Br}_2$ явилось целью нашей работы. Интересно также было изучить термическое поведение полученных соединений.

* E-mail: evm@che.nsk.su

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$, полученные по методикам, описанным в литературе [10]. Раствор HAuCl_4 приготовлен растворением металлического золота в "царской водке" с последующим трехкратным выпариванием с концентрированной соляной кислотой. Раствор HAuBr_4 получен из металлического золота действием жидкого брома с последующей отгонкой его избытка и добавлением рассчитанного количества HBr .

Синтез $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$ (I). К раствору 0,3210 г (0,0012 моль) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ в 20 мл 1,0 моль/л HCl добавили порциями при перемешивании 4,0 мл 0,30 моль/л HAuCl_4 (0,0012 моль). Образование осадка происходило от первых капель раствора HAuCl_4 . Полученный осадок отфильтровали, промыли этиловым спиртом, эфиром, высушили на воздухе. Получили 0,58 г поликристаллического желтого порошка (выход ~85 % от теоретического). Найдено, %: (Au + Co) $44,5 \pm 0,4$; Cl 37,0. Для $\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Cl}_6\text{AuCo}$ вычислено, %: (Au + Co) 44,84; Cl 37,27.

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3284, 3105, 1638, 1598, 1350, 845(NH_2), 485(Co—N).

Синтез $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuBr}_4]\text{Br}_2$ (II). К раствору 0,0786 г (0,196 ммоль) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ в 15 мл 0,05 моль/л HBr добавили порциями при перемешивании 2,0 мл 0,0984 моль/л HAuBr_4 (0,196 ммоль). Образовавшийся осадок отделили на фильтре, промыли этиловым спиртом, эфиром, высушили на воздухе. Получили 0,1320 г поликристаллического темно-вишневого порошка (выход ~80 %). Найдено, %: (Au + Co) $30,3 \pm 0,3$; Br 57,1. Для $\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Br}_6\text{AuCo}$ вычислено, %: (Au + Co) 30,56; Br 57,24.

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3262, 3087, 1620, 1580, 1347, 835 (NH_2), 481 (Co—N).

Анализ на сумму металлов проводили при восстановлении образца, помещенного в кварцевую лодочку, в реакторе в токе водорода. Содержание галогенид-ионов определяли меркуриметрически после предварительного восстановления серноокислым гидразином золота(III) до металла и удаления последнего из раствора.

Монокристаллы, пригодные для РСА, выращены медленным испарением разбавленных растворов I и II в 1,0 моль/л HCl и 0,1 моль/л HBr соответственно. Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллической структуры измерены при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры экспериментов приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы стандартным методом тяжелого атома и уточнены в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода заданы геометрически. Координаты базисных атомов приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [11]. Дифрактограммы полученных соединений полностью проиндексированы по результатам исследования монокристаллов и свидетельствуют об однофазности полученных продуктов.

ИК спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре SPECORD-75 IR в области $3800\text{—}400\text{ cm}^{-1}$ и на спектрофотометре M-80 в области $600\text{—}200\text{ cm}^{-1}$. Спектры комбинационного рассеяния записывали на приборе Triplemate, SPEX, снабженном CCD детектором и микроскопом для регистрации спектров в геометрии обратного рассеяния с возбуждением лазерной линией 632 нм.

Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q-1000, модифицированном для съемки в различной газовой атмосфере (воздух, гелий). Навеску вещества (~100 мг) помещали в кварцевый тигель и нагревали со скоростью 10 град./мин в токе гелия 150 мл/мин.

Рентгенодифрактометрическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, сцинтилляционный детектор с амплитудной дискриминацией). Образцы готовили нанесением спиртовой суспензии на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ($a = 5,4309\text{ \AA}$), приготовленный аналогичным образом. Регистрацию дифрактограмм продуктов термолитиза проводили в пошаговом ре-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$ (I)
и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuBr}_4]\text{Br}_2$ (II)

Характеристика	I	II
Стехиометрическая формула	$\text{H}_{18}\text{AuCl}_6\text{CoN}_6$	$\text{H}_{18}\text{AuBr}_6\text{CoN}_6$
Молекулярный вес	570,80	837,56
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	$P2(1)/n$	$P2(1)/n$
Параметры ячейки:		
a, b, c , Å	9,3024(2), 7,0472(2), 11,6476(3)	9,6208(3), 7,2422(2), 12,0475(4)
α, β, γ , град.	90, 104,0660(10), 90	90, 103,3070(10), 90
Объем, Å ³	740,67(3)	816,88(4)
Z	2	2
Плотность (расчетная), г/см ³	2,559	3,405
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	12,072	24,640
$F(000)$	536	752
Размер кристалла, мм	0,16×0,15×0,12	0,24×0,20×0,15
Диапазон сбора данных по θ , град.	от 2,52 до 27,48	от 2,45 до 28,27
Диапазон h, k, l	$-12 \leq h \leq 10, -7 \leq k \leq 9, -15 \leq l \leq 14$	$-9 \leq h \leq 12, -9 \leq k \leq 8, -16 \leq l \leq 16$
Число измер. / независ. рефлексов	5511 / 1690 [$R(\text{int}) = 0,0207$]	6445 / 2025 [$R(\text{int}) = 0,0283$]
Полнота сбора данных	по $\theta = 27,48^\circ$ 99,8 %	по $\theta = 25,00^\circ$ 100,0 %
Макс. и мин. пропускание	0,3252 и 0,2483	0,1194 и 0,0666
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	Полноматричный МНК по F^2
Число рефлексов / огр. / параметров	1690 / 0 / 70	2025 / 0 / 70
S -фактор по F^2	1,065	1,088
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0157, wR_2 = 0,0387$ $N_{hkl} = 1491$	$R_1 = 0,0198, wR_2 = 0,0467$ $N_{hkl} = 1888$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0,0186, wR_2 = 0,0397$	$R_1 = 0,0219, wR_2 = 0,0472$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности	0,450 и -0,754 е/Å ³	1,272 и -1,624 е/Å ³

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений (Å²) в структурах I и II.
 U_{eq} определяется как одна треть следа ортогонализованного U_{ij} тензора

Атом	x	y	z	U_{eq}	Атом	x	y	z	U_{eq}
I					II				
Au(1)	0,5000	0,5000	0,0000	0,02744(6)	Au(1)	0,5000	0,0000	0,0000	0,01288(6)
Co(1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,01924(10)	Co(1)	0,0000	0,5000	0,0000	0,00906(12)
Cl(1)	0,57112(8)	0,21422(11)	0,08958(7)	0,04435(18)	Br(1)	0,57098(3)	0,29378(5)	0,09434(3)	0,02000(8)
Cl(2)	0,65572(9)	0,65167(13)	0,15429(6)	0,0523(2)	Br(2)	0,65746(4)	-0,16002(5)	0,15735(3)	0,02384(9)
Cl(3)	0,23840(8)	0,51476(8)	0,14020(7)	0,03284(15)	Br(3)	0,26200(4)	0,48462(4)	0,35751(3)	0,01559(8)
N(1)	-0,0447(2)	0,2242(3)	0,08578(19)	0,0304(5)	N(1)	-0,0115(3)	0,6506(4)	0,1330(2)	0,0145(5)
N(2)	0,2133(2)	0,0346(3)	0,0689(2)	0,0297(5)	N(2)	-0,0459(3)	0,2794(4)	0,0800(2)	0,0142(5)
N(3)	-0,0128(2)	-0,1599(3)	0,13486(19)	0,0300(5)	N(3)	0,2058(3)	0,4616(4)	0,0644(2)	0,0144(5)

жиме в диапазоне углов 2θ от 5 до 135° . Индифференцирование дифрактограмм продуктов термолитиза проводили по данным для чистых металлов и соединений, приведенным в картотеке PDF [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При получении **I** и **II** варьирование мольного соотношения исходных комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ и $\text{H}[\text{AuX}_4]$ от 1:5 до 5:1, а также порядка смешивания реагентов не влияло на состав образующихся соединений. Во всех случаях, согласно данным химического и рентгенофазового анализов, получали соединения состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuX}_4]\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$. Отметим, что ранее при использовании комплексного катиона $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3]^{3+}$ в близких концентрационных условиях получили двойную комплексную соль другого стехиометрического состава $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3][\text{AuCl}_4]_2\text{Cl}$ [4].

Полученные соединения устойчивы при хранении на воздухе, растворяются в диметилсульфоксиде, не растворяются в ацетоне, этиловом спирте, хлороформе.

По данным РСА соединения **I** и **II** изоструктурны. Структурными единицами соединений являются комплексные катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, комплексные анионы $[\text{AuX}_4]^-$ и анионы X^- . Комплексные ионы обладают центром симметрии, их строение с нумерацией атомов приведено на рис. 1 (здесь и далее на рисунках представлены результаты для соединения **I**). Катион кобальта имеет слегка искаженную октаэдрическую координацию, образованную шестью атомами азота. Среднее значение расстояний $\text{Co}-\text{N}$ равно $1,965 \text{ \AA}$ для **I** и $1,967 \text{ \AA}$ для **II**, отклонения валентных углов от 90° на атоме кобальта не превышают $0,6^\circ$. Полученные характеристики для комплексного катиона согласуются с литературными данными для соединений, в состав которых входит комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, например, для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MCl}_5]$ ($\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$) [13] или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Tl}(\text{III}), \text{Sb}(\text{III}), \text{Ir}(\text{III})$) [13—15].

Комплексные анионы золота $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{AuBr}_4]^-$ имеют плоско-квадратное строение, средние длины связи $\text{Au}-\text{Cl}$ и $\text{Au}-\text{Br}$ составляют $2,286$ и $2,433 \text{ \AA}$ соответственно, валентные углы в пределах $0,3^\circ$ прямые. Эти величины соответствуют аналогичным характеристикам в структурах комплексных анионов, приведенных в литературе [1—5]. Квадратная координация атома Au дополняется до $(4+2)$ анионами галогена на расстоянии $\text{Au}\dots\text{Cl}_{\text{акс}} 3,245 \text{ \AA}$ в соединении **I**

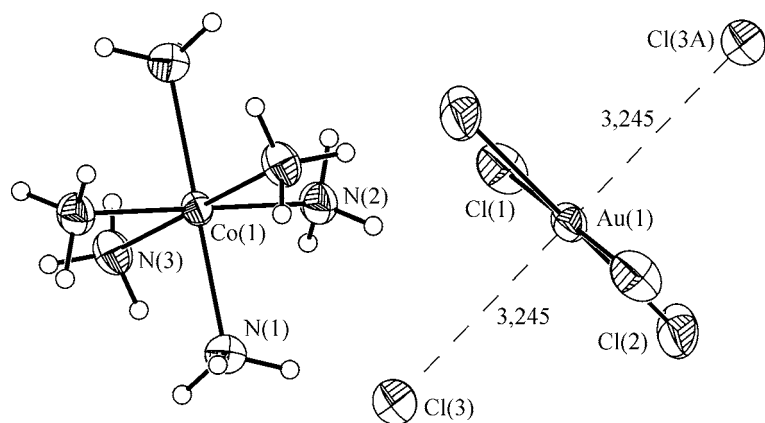


Рис. 1. Строение комплексных ионов с эллипсоидами тепловых колебаний в структуре $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$

Т а б л и ц а 3

Основные длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в структурах **I** и **II**

Связь	d	Угол	ω
I			
Au(1)—Cl(2)	2,2814(7)	Cl(2)—Au(1)—Cl(1)	89,73(3)
Au(1)—Cl(1)	2,2906(7)	N(3)—Co(1)—N(2)	89,77(9)
Co(1)—N(3)	1,960(2)	N(3)—Co(1)—N(1)	89,60(9)
Co(1)—N(2)	1,967(2)	N(2)—Co(1)—N(1)	90,58(9)
Co(1)—N(1)	1,967(2)		
II			
Au(1)—Br(2)	2,4310(3)	Br(2)—Au(1)—Br(1)	89,717(12)
Au(1)—Br(1)	2,4346(3)	N(1)—Co(1)—N(2)	89,43(11)
Co(1)—N(1)	1,962(2)	N(1)—Co(1)—N(3)	89,86(11)
Co(1)—N(2)	1,968(3)	N(2)—Co(1)—N(3)	90,63(11)
Co(1)—N(3)	1,973(3)		

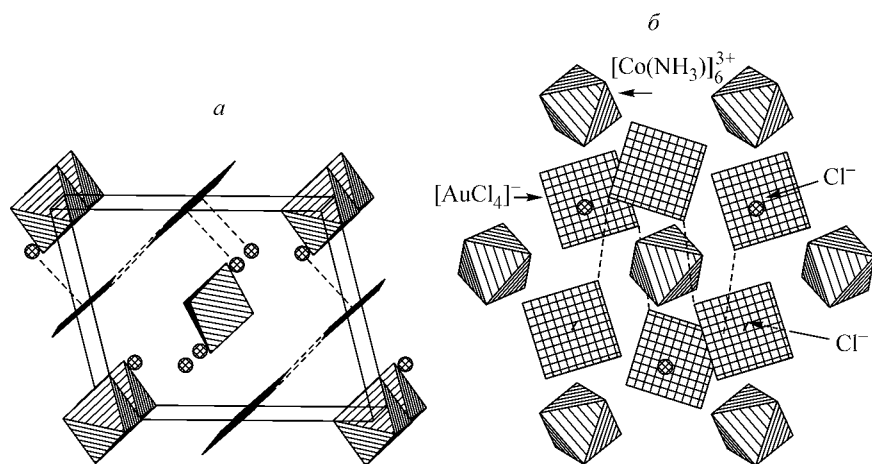


Рис. 2. Общий вид кристаллической структуры $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$ — а, упаковка структурных единиц в кристалле $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$ — б

и на расстоянии $\text{Au}\dots\text{Br}_{\text{акс}}$ 3,362 Å в соединении **II**. Эти расстояния сопоставимы с представленными в литературе значениями для соединений, в которых для золота(III) найдено координационное окружение 4+1 или 4+2 [1—5]. Так, например, в двойных комплексных солях $[\text{Co}(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8)_3][\text{AuCl}_4]_2\text{Cl}$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{AuCl}_4]\text{Cl}$ расстояния $\text{Au}\dots\text{Cl}_{\text{акс}}$ равны 3,538 и 3,214 Å соответственно.

Общая упаковка структурных единиц в кристалле приведена на рис. 2. Характер структуры слоистый. Слои комплексных катионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, в которых располагаются также свободные анионы Cl^- , и слои комплексных анионов Au чередуются перпендикулярно направлению [10-1], расстояние между центрами слоев 8,07 Å для **I** и 8,31 Å для **II**. Комплексные катионы и свободные анионы X^- связаны между собой водородными связями типа $\text{X}\dots\text{N}-\text{N}$, имеющими минимальные оценки $\text{Cl}\dots\text{N}$ 3,26—3,35 Å и $\text{Br}\dots\text{N}$ 3,39—3,58 Å. В слоях, образованных комплексными анионами золота, следует отметить кратчайшие межмолекулярные контакты $\text{Cl}\dots\text{Cl}$, равные 3,44 Å, и $\text{Br}\dots\text{Br}$, равные 3,51 Å. Комплексные катионы и анионы в слоях упакованы по гексагональному мотиву, центральные атомы следуют узлам тригонной сетки b^3 с расстояниями в слое $\text{Au}\dots\text{Au}$ и $\text{Co}\dots\text{Co}$ 7,05—7,40 Å для **I** и 7,24—7,69 Å для **II**.

В структуре **I** и **II** каждый комплексный катион кобальта окружен шестью свободными анионами X^- на расстояниях $\text{Co}\dots\text{Cl}$ 4,19—4,36 Å и $\text{Co}\dots\text{Br}$ 4,32—4,51 Å и шестью комплексными анионами золота на расстоянии $\text{Co}\dots\text{Au}$ 5,83 Å для **I** и 6,02 Å для **II**. Упаковку соединений **I** и **II** можно рассматривать как искаженный тип NaCl с пространственной группой симметрии $P2(1)/n$. Следует отметить, что по такому же типу упакованы соединения, содержащие комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и октаэдрический анион $[\text{MX}_6]^{3-}$, где $\text{M} = \text{Tl}(\text{III}), \text{Sb}(\text{IV}), \text{Ir}(\text{III})$ [13—15].

Для выявления характера дополнительной координации атомов золота хлорид-ионами были сняты ИК и КР спектры соединений **I**, **II** и сопоставлены с известными спектрами комплексов, содержащих в своем составе катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ или анион $[\text{AuCl}_4]^-$. ИК спектры соединений **I** и **II** в области 3800—400 cm^{-1} по характеру схожи между собой и со спектром исходного комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ [16]. Для соединения **I** в ИК спектре в области 600—200 cm^{-1} имеются две интенсивные полосы 349,4 и 324,8 cm^{-1} . Однозначное отнесение данных полос затруднительно, так как в эту область попадают, согласно литературным данным, полосы валентного колебания $\text{Au}-\text{Cl}$ (354—360 cm^{-1}) для комплексов, содержащих анион $[\text{AuCl}_4]^-$ и различные катионы [17], и деформационного колебания $\text{Co}-\text{N}$ (331 cm^{-1}) для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ [16]. Для соединения **I** в КР спектре в области 500—100 cm^{-1} присутствуют полосы 484 и 436 cm^{-1} , которые можно соотнести с полосами валентных колебаний $\text{Co}-\text{N}$ 500 и 445 cm^{-1} [16]. Здесь же имеются полосы 340, 317 и 165 cm^{-1} , которые можно соотнести с полосами валентных колебаний $\text{Au}-\text{Cl}$; значения частот лежат в зависимости от вида катиона в интервалах 345—352, 321,6—325,9, 168,7—179 cm^{-1} [17]. Уменьшение частоты валентного колебания ν_1 связи $\text{Au}-\text{Cl}$ в нашем случае незначительно по сравнению с тем смещением, которое наблюдали в спектрах

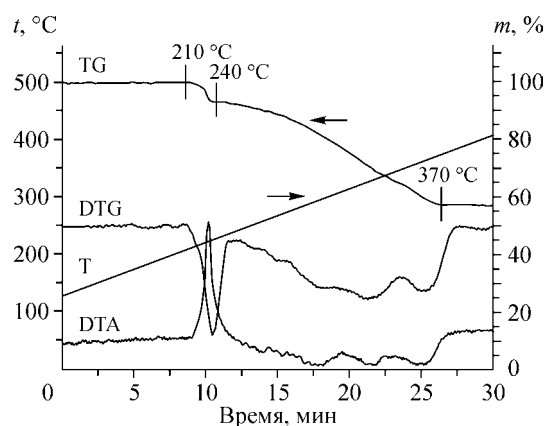


Рис. 3. Термогравиграмма $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$ в атмосфере He, скорость нагрева 10 град./мин

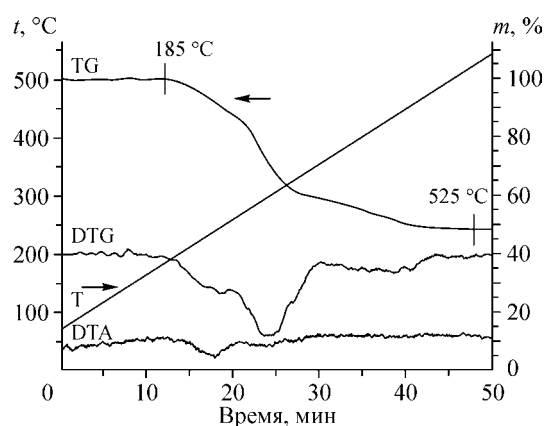


Рис. 4. Термогравиграмма $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuBr}_4]\text{Br}_2$ в атмосфере He, скорость нагрева 10 град./мин

КР при увеличении координационного числа для других центральных атомов [18]. Полученные данные показали, что дополнительная координация двух галогенид-ионов к плоскоквадратному атому золота не имеет ярко выраженного спектроскопического подтверждения. Очевидно, что взаимодействие это очень слабое.

Термическое поведение полученных ДКС изучено в инертной и восстановительной атмосферах. Кривые термического анализа ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$, полученные в атмосфере гелия, представлены на рис. 3. Как видно, соединение разлагается в две стадии. Первая, при температуре 210—240 °С, сопровождается сильным экзоэффектом с температурой максимального развития 225 °С. Изменение массы на первой ступени составляет 6,3 %. Вторая стадия разложения протекает при температурах 240—370 °С и сопровождается потерей еще 36,4 % массы. Общая потеря массы составляет 42,7 %, что соответствует стехиометрии остатка AuCoCl_2 . Конечный продукт представляет собой порошок серого цвета, который при хранении на воздухе окрашивается в розовый цвет, масса его при этом увеличивается. По данным РФА он представляет собой смесь металлического золота и хлорида кобальта(II).

Разложение ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuBr}_4]\text{Br}_2$ в инертной атмосфере протекает несколько иначе (рис. 4). Соединение разлагается в температурном диапазоне 185—525 °С. Общая потеря массы составляет 51,8 %, что соответствует стехиометрии остатка AuCoBr_2 . Конечный продукт представляет собой порошок зеленого цвета с включениями желтого, масса порошка при хранении на воздухе также увеличивается. По данным РФА, он представляет собой смесь металлического золота и бромиды кобальта(II). Ход термического разложения и состав конечных продуктов разложения ДКС хорошо согласуются с литературными данными [5, 20]. Таким образом, основными отличиями процесса термического разложения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuBr}_4]\text{Br}_2$ являются более низкая температура начала деструкции и более высокая температура окончания процесса, а также отсутствие первой экзотермической стадии, характерной для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$.

При восстановлении ДКС в токе водорода общая потеря массы составляет 55,5 % для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$ и 69,5 % для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuBr}_4]\text{Br}_2$, что соответствует стехиометрии остатков AuCo в обоих случаях. Конечными продуктами при этом являются двухфазные системы металлических порошков, содержащие, по данным РФА, в своем составе чистые золото и кобальт.

Таким образом, в настоящей работе определены кристаллические структуры двойных комплексных солей $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuCl}_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuBr}_4]\text{Br}_2$ и установлена их изоструктурность. Найдено, что в окружении атома золота содержатся два дополнительных атома галогена, находящихся на расстоянии, допускающем образование координационной связи. Изучены термические свойства полученных соединений. Обнаружено, что продуктами термоллиза I и II в атмосфере водорода являются двухфазные металлические порошки чистых золота и кобальта, а в инертной атмосфере — смесь металлического золота и галогенида кобальта(II).

Авторы выражают благодарность Н.В. Куратьевой за помощь при проведении рентгено-структурного анализа, Ю.В. Шубину за помощь при проведении рентгенофазного анализа, Б.А. Колесову и Л.А. Шелудяковой за снятие КР и ИК спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adams H.-N., Strahle J. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1982. – **B485**. – S. 65 – 80.
2. Marangoni G., Pitteri B., Bertolasi V. et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1987. – P. 2235 – 2240.
3. Миначева Л.Х., Гладкая А.Ш., Сахарова В.Г. и др. // *Журн. неорганической химии.* – 1988. – **33**, № 3. – С. 683 – 687.
4. Макотченко Е.В., Байдина И.А. // *Журн. структур. химии.* – 2006. – **47**, № 3. – С. 515 – 519.
5. Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Коренев С.В. // *Журн. неорганической химии.* – 2005. – **50**, № 12. – С. 1959 – 1965.
6. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Cobalt.* – Berlin: Verlag Chemie GMBH, 1930. – S. 70.
7. Рязанов И.П., Капкова Е.И. // *Тр. Магнитогорского горно-металлург. ин-та.* – 1958. – Вып. 16. – С. 161 – 168.
8. Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2003. – **44**, № 1. – С. 58 – 73.
9. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кадырова Г.И. и др. // *Координац. химия.* – 2005. – **12**. – С. 912 – 917.
10. *Неорганические синтезы. Сборник II.* – М.: ИЛ, 1951. – С. 211 – 213.
11. *Sheldrick G.M. SHELX-97.* – University of Göttingen, Germany, 1997.
12. JCPDS—PDF database. International Centre for Diffraction Data, 1999, PCPDFWIN v. 2.02.
13. Bernal I., Korp J.D. // *Polyhedron.* – 1982. – **1**, N 4. – P. 365 – 369.
14. Watanabe T., Atoji M., Okazaki C. // *Acta Crystallogr.* – 1950. – **3**. – P. 405 – 408.
15. Schroeder D.R., Jacobson R.A. // *Inorg. Chem.* – 1973. – **12**, N 1. – P. 210 – 213.
16. Rankin D.A., Penfold B.R., Fergusson J.E. // *Aust. J. Chem.* – 1983. – **36**. – P. 871 – 883.
17. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
18. Goggin P.L., Mink J. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1974. – N 14. – P. 1479 – 1483.
19. Финч Ф., Гейтс П., Редклиф К., Диксон Ф., Бентли Ф. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. – М.: Мир, 1973.
20. Wendlandt W.W., Smith J.P. The thermal properties of transition metal ammine complexes. – Amsterdam, L., N. Y.: ELSEVIER publ., 1976.