

## Комплексные соединения бромистого амил- пиридиния и хлористого бензилпиридиния с солями тяжелых металлов.

(Лаборатория общей химии).

В аналитической химии в последнее время все большее значение приобретают органические производные различных металлов. Образование подобного производного, если последнее отличается трудной растворимостью или особенной окраской, иногда служит лучшей реакцией для качественного открытия и количественного определения соответствующего металла.

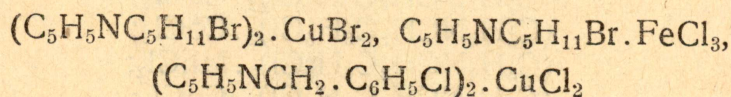
Так, для определения никкеля уже давно применяют указанный Л. И. Чу-гаевым реагент—диметилглиоксим<sup>1)</sup>, магний обнаруживается с помощью ортооксихинолина<sup>2)</sup>, хинализарина<sup>3)</sup> или дифенилкарбазида<sup>4)</sup>; для меди есть характерный реактив 5,7—дибром-о-оксихинолин<sup>5)</sup>; дифенилкарбазид<sup>6)</sup> дает возможность открывать кадмий при надлежащих условиях; для качественного определения кобальта применяют  $\alpha$ -аминопиридин<sup>7)</sup> и т. д.

Распространяющиеся теперь в производственных лабораториях быстрые и тонкие методы анализа (напр., капельный анализ) основаны по преимуществу как раз на применении органических реактивов. Образующиеся с солями металлов производные органических веществ очень часто имеют, хотя бы отчасти, комплексный характер. Таковыми являются вышеприведенные солеобразные соединения никкеля с диметилглиоксимом или с дициандиамидинсульфатом<sup>8)</sup>, меди с 5,7-дибром-о-оксихинолином, кобальта с  $\alpha$ -аминопиридином и целый ряд других.

Нельзя сомневаться, что и в дальнейшем развитии аналитической химии изучение металлических соединений, образуемых теми или иными органическими веществами, будет иметь не меньшее, а, вероятно, еще большее значение. Эти соображения заставили меня продолжать начатое под руководством проф. Я. И. Михайленко исследование комплексов четырехзамещенных аммониевых солей с галогенидами некоторых тяжелых металлов.

Амины и соли четырехзамещенных аммониев, как показывают литературные данные, легко образуют с рядом солей тяжелых металлов соединения, которые по их свойствам можно отнести с одинаковым правом как к комплексным, так и двойным солям.

Полученные мною вещества:



1) Tschugaeff. B. 38, 2520. ЖРФХО-ва т. 41.

2) Hanh. Chem. Ztg 50,754. Ztschr. ang Ch. 39, 1198. Ztschr. anal. Ch. 71, 122.

3) Jäger. Ber. Deuts. Chem. Ges 57, 1394.

4) Feigl. Ztschr. anal. Ch. 72, 1934.

5) Berg. Ztschr. anal. Ch. 70, 347.

6) Feigl. Ztschr. anal. Ch. 62, 370.

7) Chim. et Ind. 32, № 2, 295.

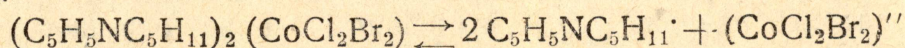
8) Grossmann u. Schück. B. 39, 3356.

и ряд других, являются соединениями типа  $R_2 | MeX''_4$ , где комплексным катионом будет — катион типа аммония, именно:  $(C_5H_5NC_5H_{11})'$  или  $(C_5H_5NCH_2C_6H_5)'$ , а анион образован ионом тяжелого металла с 4 одновалентными ионами галогена  $MeX_4''$ . Таким образом, исследуемые соединения имеют координационное число 4, что соответствует вычислениям Косселя, согласно которым энергия образования комплекса при присоединении одновалентных ионов будет наибольшей в случаях, когда координационным числом является 4 при заряде центрального атома, равном 2 или 3.

При взаимодействии двух солей образуется или комплексное соединение, или двойная соль в зависимости от соотношения силового поля центрального атома, дающего комплексный ион, и другого иона, заряд которого одинаков с центральным атомом. Образование молекулы комплексного соединения должно сопровождаться выделением энергии  $E$ , которая составляет: 1) из энергии образования комплексного аниона  $E_A$ , 2) энергии образования молекул данного комплекса  $E_M$  и 3) затраты энергии на диссоциацию молекул исходных веществ  $E_D$ , т. е.:

$$E = E_A + E_M - E_D.$$

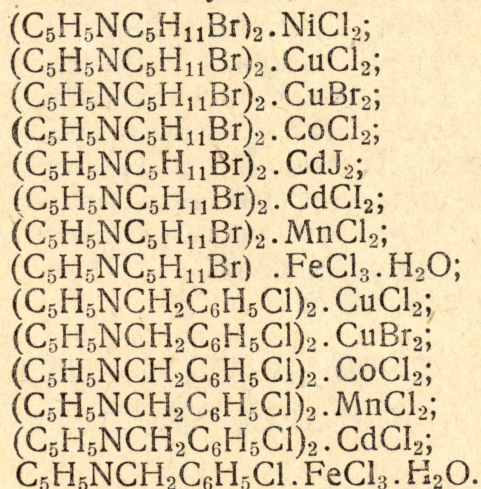
В случае образования изучаемых комплексов мы имеем большую энергию диссоциации молекул взятых веществ на ионы  $E_D$  и мало превышающую ее по величине сумму энергии образования комплексного аниона  $MeX''_4$  и молекул самого комплекса  $R_2MeX_4$ , т. е.  $E_A + E_M$ . Об этом можно судить по поведению вещества в растворах, что особенно ясно видно при наличии окрашенных ионов. Так, синий цвет концентрированных растворов комплекса  $(C_5H_5NC_5H_{11})_2(CoCl_2Br_2)$ , зависит от присутствия синего иона  $(CoCl_2Br_2)''$ :



При последующем разбавлении раствора комплексный анион  $(CoCl_2Br_2)''$  диссоциирует на ионы  $Co$  и  $2Br'$ ,  $2Cl'$ , что вызывает изменение синего цвета в розовый, принадлежащий иону  $Co$ .

Это обстоятельство дает возможность без затруднений определять состав полученных веществ. Явление изменения цвета с разбавлением раствора можно наблюдать во всех случаях, когда имеются окрашенные ионы.

В настоящей работе описаны следующие комплексные соли<sup>1)</sup>:



<sup>1)</sup> Описание подобного типа соединений имеются в литературе: ЖРФХО, т. LXI, вып. 10, 2254. Pincussohn, L. an. Ch. 14, 386. Haves, Am. Soc. 24, 362. Tombeck, An. Ch. 21, 434; Lang, Ber. 21, 1580. Lippert, A. 276, 182; Ramey, C. R. 104, 300; Pfeiffer u. Pimmer, Zts. anorg. Ch. 48, 98. Grossmann und Hünseler, Zts. anorg. Ch. 46, 380 и 49, 379. Grossmann, Ber. 37, 1256. Gmelin-Kraut. Handbch d. anorg. Ch. Reitzenstein, Zts. anorg. Chem. 18, 267. Edinger, J. pr. Ch. 41, 345; Bailly, Ber. 21, 1773; Hofmann, Ber. 14, 1505 и т. д.

## Метод работы.

Метод работы состоял в том, что для получения комплексов сливались концентрированные водные растворы исходных веществ, смесь нагревалась на водяной бане до начала кристаллизации.

Кристаллический продукт отфильтровывался на воронке Бюхнера и промывался спиртом. В случаях получения продукта сомнительной чистоты он подвергался перекристаллизации. Точки плавления определялись в капиллярах.

### Часть экспериментальная.

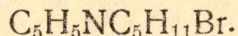
#### I.

### Комплексные соединения бромистого амилпиридиния с солями тяжелых металлов.

Для проведения данной части работы исходным веществом является бромистый амилпиридиний, который и был приготовлен из свежеперегнанных пиридина и бромистого амила. Синтез этого соединения по способу Рейхлера<sup>1)</sup> проведен в склянке с притертой пробкой, в которую были введены исходные вещества в эквимолекулярных количествах с прибавлением винного спирта.

Склянка со смесью нагревалась в кипящей водяной бане в течение 3-х часов. Через 1½ ч. от начала опыта стали появляться белые кристаллы, которые к концу 3-го часа заняли почти всю склянку. Вещество было отделено от жидкости на Бюхнеровской воронке с отсасыванием и двукратно промыто спиртом. Оно оказалось состоящим из легких, серебристо-белых пластинок, легко растворимых в воде, труднее в спирте и почти нерастворимых в эфире. Имеет высокую  $t$  пл. 265°, кристаллизуется из воды.

Анализ дает формулу:



1. Кристаллизационной воды нет.
2. Содержание брома:

Найдено . . . . . Br = 34,55%  
 Вычислено . . . . . Br = 34,74%

Навеска 0,5822 г.; AgBr = 0,4726 г.; Br = 0,2011 г.

3. Содержание углерода и водорода:

Вычислено . . . . . C = 52,17%      H = 7,01%  
 Найдено . . . . . C = 51,52%      H = 7,2%

Навеска 0,2315 г.

Вес CO<sub>2</sub> = 0,4374 г.; отсюда: C = 0,1193 г.

Вес H<sub>2</sub>O = 0,1501 г.; H = 0,01667 г.

Комплекс (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br)<sub>2</sub> · CuCl<sub>2</sub>

получен сливанием водных растворов бромистого амилпиридиния и хлорной меди из расчета на две молекулы первого, одна второй. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане до начала кристаллизации. Выделившиеся кристаллы черно-коричневого цвета, в тонких краях просвечивают темно-красным. Температура плавления 247,5°.

1) Bull. Soc. chim. (3) 29. 13 5.

Анализ дал следующие цифры:

1. Кристаллизационной воды нет.
2. Содержание Си:

Найдено . . . . . Си = 10,5%  
 Вычислено . . . . . Си = 10,69%

Навеска 0,5942 г.;  $\text{Cu}_2\text{S} = 0,0782$  г. <sup>1)</sup>; Си = 0,06238 г.

3. Содержание хлора и брома в комплексе:

Найдено . . . . . Cl = 12,05%      Br = 26,70%  
 Вычислено . . . . . Cl = 11,92%      Br = 26,88%

Навеска 0,5638 г.; вес  $\text{AgCl} + \text{AgBr} = 0,6283$  г.  
 переведено в  $\text{AgCl} = 0,5492$  г.

$\text{AgCl} = 0,2746$  г.; Cl = 0,06792 г. или 12,05%  
 $\text{AgBr} = 0,3537$  г.; Br = 0,1504 г. или 26,7%

4. Определение углерода и водорода сжиганием дало:

Навеска 0,2884 г.

Вес  $\text{CO}_2 = 0,4135$  г.; C = 39,1%;  
 Вес  $\text{H}_2\text{O} = 0,1365$  г.; H = 5,3%.

Вычислено . . . . . C = 40,36%      H = 5,42%  
 Найдено . . . . . C = 39,1%      H = 5,3%

Комплекс  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_5\text{H}_{11}\text{Br})_2 \cdot \text{CuBr}_2$

получен взаимодействием двух молекул бромистого амилпиридиния с одной молекулой бромной меди. Избыток растворителя (воды) удалялся нагреванием на водяной бане. При кристаллизации выпадают черные блестящие кристаллы, растертые в ступке дают порошок темнофиолетового цвета. Темп. пл.  $252,5^\circ$ . Очень легко растворим в воде, труднее в спирте и нерастворим в эфире.

Данные анализа комплекса:

1. Кристаллизационной воды нет.
2. Содержание меди в комплексе:

Найдено . . . . . Си = 9,18%  
 Вычислено . . . . . Си = 9,3%

Навеска 0,5284 г.

$\text{Cu}_2\text{S} = 0,06074$  г.

Си = 0,0485 г. или 9,18%

3. Содержание брома:

Найдено . . . . . Br = 46,86%  
 Вычислено . . . . . Br = 46,77%

Навеска 0,4502 г.

Вес  $\text{AgBr} = 0,4956$  г.; Br = 0,2109 г. или 46,86%.

Комплекс  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_5\text{H}_{11}\text{Br})_2 \cdot \text{NiCl}_2$

яблочнозеленого цвета. Получен так же, как и предыдущие.

Чрезвычайно легко растворим в воде. Кристаллизуется с большим трудом.

<sup>1)</sup> Определение Си сделано по способу Вальтера. Вер. 22, 3246.

Данные анализа:

1. Кристаллизационной воды нет.

2. Содержание Ni в комплексе:

Найдено . . . . . Ni = 10,1%

Вычислено . . . . . Ni = 9,85%

Навеска 0,5464 г.

Вес NiO = 0,0558 г. Вес Ni = 0,05518 г. или 10,1%.

3. Определение хлора и брома:

Найдено . . . . . Cl = 12,15%      Br = 27,02%

Вычислено . . . . . Cl = 12,02%      Br = 27,11%

Навеска 0,6324 г.

Вес AgCl + AgBr = 0,7121 г.

Переведено в AgCl = 0,6212 г.

AgCl = 0,3106 г.; Cl = 0,07683 г. или 12,15%.

AgBr = 0,4015 г.; Br = 0,1709 г. или 27,02%.

Комплекс  $(C_5H_5NC_5H_{11}Br)_2 \cdot CoCl_2$

получен взаимодействием водных растворов бромистого амилпиридиния (2 мол) и хлористого кобальта (1 мол) Комплекс красивого василькового цвета. Т пл. = 264°. Легко растворим в воде, мало в спирте и нерастворим в эфире.

Данные анализа:

1. Кристаллизационной воды нет.

2. Количество кобальта в комплексе:

Найдено . . . . . Co = 9,82%

Вычислено . . . . . Co = 9,99%

Навеска 0,6534 г.

Вес Co = 0,0643 г. % Co = 9,82%.

3. Определение хлора и брома:

Найдено . . . . . Cl = 12,2%      Br = 26,8%

Вычислено . . . . . Cl = 12,01%      Br = 27,09%

Навеска 0,6348 г.

Вес AgCl + AgBr = 0,7127 г.; переведено в AgCl = 0,6262 г.

AgCl = 0,3131 г.; Cl = 0,07745 г. или 12,2%.

AgBr = 0,3996 г.; Br = 0,1701 г. или 26,8%.

Комплекс  $(C_5H_5NC_5H_{11}Br)_2 \cdot MnCl_2$

получен таким же образом, как и предыдущие. Для начала кристаллизации приходится удалить почти всю воду. Кристаллы довольно крупные, желтого цвета, с t пл. = 272°.

Чрезвычайно легко растворим в воде.

Анализ этого комплекса дал:

1. Кристаллизационной воды нет.

2. Содержание марганца:

Найдено . . . . . Mn = 9,46%

Вычислено . . . . . Mn = 9,37%

Навеска 0,6834 г.

Найдено  $Mn_3O_4$  = 0,0899 г.

Mn = 0,06466 г. или 9,46%.

## 3. Содержание хлора и брома: в комплексе:

Найдено . . . . .	Cl = 12,25%	Br = 27,21%
Вычислено . . . . .	Cl = 12,1%	Br = 27,29%

Навеска = 0,5386 г.

Вес AgCl + AgBr = 0,6004 г.;

переведено в AgCl = 0,5336 г.

AgCl = 0,2668 г.; Cl = 0,06598 г. или 12,25%.

AgBr = 0,4336 г.; Br = 0,1466 г. или 27,21%.

Комплекс  $C_5H_5NC_5H_{11}Br.FeCl_3.H_2O$ 

получен при нагревании растворов бромистого амилпиридиния (1 мол.) с хлорным железом (1 мол.).

Для начала кристаллизации требуется почти полное удаление воды. Кристаллы коричневого цвета с  $t_{пл.} = 176,5^\circ$ . Очень хорошо растворим в воде.

Анализ комплекса дал следующие результаты:

## 1. Кристаллизационной воды

Найдено . . . . .	4,16%
Вычислено . . . . .	4,38%

## 2. Количество железа:

Найдено . . . . .	14,07%
Вычислено . . . . .	14,23%

Навеска 0,5142 г.

Получено:  $Fe_2O_3 = 0,1035$  г.

Fe = 0,07236 г. или 14,07%.

## 3. Содержание хлора и брома в комплексе:

Навеска 0,5038 г.

Вес AgCl + AgBr = 0,7940 г.

Переведено в AgCl = 0,7370 г.

AgCl = 0,5526 г.;	Cl = 0,1365 г.
AgBr = 0,2414 г.;	Br = 0,1026 г.
Найдено . . . Cl = 27,13%	Br = 20,35%
Вычислено . . Cl = 27,11%	Br = 20,37%

Комплекс  $(C_5H_5NC_5H_{11}Br)_2.CdJ_2$ 

выделяется на холоду в виде белого осадка при сливании растворов бромистого амилпиридиния с иодистым кадмием. Комплекс почти нерастворим в воде. Темп. плавления =  $260^\circ$ .

Данные анализа комплекса:

## 1. Кристаллизационной воды нет.

## 2. Количество брома и иода:

Найдено . . . . .	Br = 19,04%	J = 31,03%
Вычислено . . . . .	Br = 19,34%	J = 30,71%

Навеска 0,5834 г.

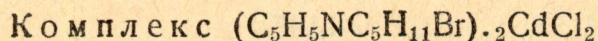
Получено AgJ + AgBr = 0,5960 г.

Переведено в AgCl = 0,4051 г.

AgJ = 0,335 г.;	J = 0,1811 г.
AgBr = 0,2610 г.;	Br = 0,1111 г.

## 3. Содержание кадмия:

Навеска	0,5422 г.	
$CdSO_4$	= 0,1394 г.	$Cd = 0,07516$ г.
Найдено . . . . .		$Cd$ 13,55%
Вычислено . . . . .		13,60%



получен взаимодействием концентрированных растворов бромистого амилпиридиния (2 мол.) и хлористого кадмия (1 мол.). Серебристо-белые чешуйчатые кристаллы выпадают сразу же после сливания водных растворов исходных веществ. Они мало растворимы в воде и имеют  $t^{\circ}$  пл. = 262°.

Данные анализа:

1. Кристаллизационной воды нет.

2. Содержание  $Cd$  в комплексе:

Найдено . . . . .	17,36%
Вычислено . . . . .	17,47%

Навеска 0,4162 г.

Получено:  $CdSO_4 = 0,1340$  г.;  $Cd = 0,0722$  г.

3. Количество хлора и брома:

Найдено . . . . .	$Cl = 11,10\%$	$Br = 24,9\%$
Вычислено . . . . .	$Cl = 11,03\%$	$Br = 24,24\%$

Навеска 0,4341 г.

Получено:  $AgCl + AgBr = 0,4471$  г.; переведено в  $AgCl = 0,3894$  г.

$AgCl = 0,1947$  г.;  $Cl = 0,0482$  г.;

$AgBr = 0,2524$  г.;  $Br = 0,1081$  г.

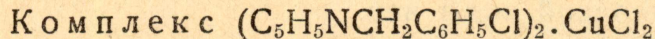
Отсюда:  $Cl = 11,1\%$ ;  $Br = 24,90\%$ .

## II.

### Комплексные соединения хлористого бензилпиридиния с солями тяжелых металлов.

Хлористый бензилпиридиний<sup>1)</sup> был получен при нагревании до 100° эквивалентных количеств свежееотогнанных пиридина и хлористого бензила. Представляет собой белое кристаллическое вещество, чрезвычайно сильно растворимое в воде, горького вкуса.

Горький вкус сохраняют и комплексные соли, получающиеся из этого соединения.



приготавливался взаимодействием водных растворов хлористого бензилпиридиния и хлорной меди из расчета на 2 мол. первого, 1 мол. второй с последующим удалением части растворителя нагреванием на водяной бане до начала кристаллизации. Кристаллы яркого оранжевого цвета, легко растворимы в воде, труднее в спирте и очень мало в эфире.

Раствор изумруднозеленого цвета. Т. пл. 144°

Данные анализа:

1. Кристаллизационной воды нет.

2. Содержание меди в комплексе:

Найдено . . . . .	$Cu = 11,91\%$
Вычислено . . . . .	$Cu = 11,65\%$

Навеска 0,5221 г.

$Cu_2S = 0,0779$  г.;  $Cu = 0,0622$  г.

<sup>1)</sup> Hofmann. В. 14, 1505.

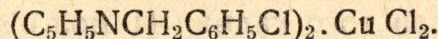
## 3. Содержание хлора:

Найдено: по методу Фольгарда . . . . .	25,62%
осаждением . . . . .	25,83%
Вычислено . . . . .	25,98%

Навеска 0,5640 г.

Получено  $\text{AgCl} = 0,5888$  г.;  $\text{Cl} = 0,1456$  г.

Результаты анализа говорят за справедливость формулы:

Комплекс  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{CuBr}_2$ 

получался так же, как и предыдущий. Комплекс темнокоричневого, почти черного цвета (в порошке темнокрасный). Температура плавления =  $137,5^\circ$ . Легко растворим в воде. Концентрированный раствор окрашен в коричневатый цвет. Слабее растворяется в спирте и незначительно в эфире.

Данные анализа:

1. Кристаллизационной воды нет.
2. Содержание  $\text{Cu}$  в комплексе:

Получено . . . . .	9,98%
Вычислено . . . . .	10,02%

Навеска 0,5284 г.

Найдено:  $\text{Cu}_2\text{S} = 0,0661$  г.;  $\text{Cu} = 0,0528$  г.,  $\text{Cu} = 9,98\%$ .

## 3. Количество хлора и брома в комплексе:

Найдено . . . . .	$\text{Cl} = 11,16\%$	$\text{Br} = 25,15\%$
Вычислено . . . . .	$\text{Cl} = 11,18\%$	$\text{Br} = 25,21\%$

Навеска 0,6245 г.

Сумма  $\text{AgCl} + \text{AgBr} = 0,6513$  г.

Переведено в  $\text{AgCl} = 0,5640$  г.

Отсюда:  $\text{AgCl} = 0,2820$  г.       $\text{Cl} = 0,06974$  г.  
 $\text{AgBr} = 0,3693$  г.       $\text{Br} = 0,1571$  г.

Комплекс  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{CoCl}_2$ 

получен таким же способом, как и предыдущий. Это соединение представляет хорошо образованные кристаллы васильковосинего цвета, в порошке голубого. Легко растворим в воде, слабее в спирте, нерастворим в эфире. Температура плавления  $136^\circ$ .

Данные анализа:

1. Кристаллизационной воды нет.
2. Содержание кобальта:

Найдено . . . . .	$\text{Co} = 10,73\%$
Вычислено . . . . .	$\text{Co} = 10,9\%$

Навеска 0,6891 г.

Найдено  $\text{Co} = 0,0739$  г.

## 3. Количество хлора в комплексе:

Найдено . . . . .	26,18%
Вычислено . . . . .	26,21%

Навеска 0,2934 г.;  $\text{AgCl} = 0,3040$  г.;  $\text{Cl} = 0,007508$  г. или 26,18%.

Комплекс хлористого бензилпиридиния с хлористым никкелем дает густую, сиропообразную жидкость, травянозеленого цвета, плохо кристаллизующуюся. Незначительное количество кристаллов, которое удалось выделить, синеватозеленого цвета, по форме близки с формой кристаллов кобальтового комплекса.  $T^\circ$  пл. =  $142^\circ$ .



Анализ не сделан, так как вещество не закристаллизовалось в течение 6 месяцев.

Комплекс хлористого бензилпиридиния с хлорным железом получился в двух видах: из кипящей смеси растворов исходных веществ выделился сначала порошкообразный осадок светлорыжевого цвета, который был отделен фильтрованием и исследован. Из фильтрата после стояния в течение 2 дней выделились призматические, удлиненного габитуса, прозрачные кристаллы желтозеленого цвета, которые исследованы отдельно.

Анализ порошковатого комплекса:

1. Кристаллизационной воды нет.

2. Содержание железа:

Найдено . . . . . Fe = 15,62%  
Вычислено . . . . . Fe = 15,18%

Навеска 0,6466 г.

Найдено:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,1444$  г.; Fe = 0,10096 г. или 15,62%.

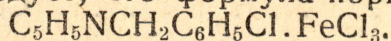
3. Содержание хлора в комплексе:

Найдено . . . . . Cl = 38,61%  
Вычислено . . . . . Cl = 38,56%

Навеска 0,3542 г.

Получено  $\text{AgCl} = 0,5542$  г.; Cl = 0,1368 г.

Из данных анализа следует, что формула коричневого комплекса будет:



Температура плавления его = 127,5°.

Анализ желтозеленого комплекса дал следующие результаты:

1. Кристаллизационной воды: 4,6%.

2. Содержание Fe:

Найдено . . . . . Fe = 14,86%  
Вычислено . . . . . Fe = 14,51%

Навеска 0,6020 г.

Найдено:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,1283$  г.; Fe = 0,0897 г. или 14,86%.

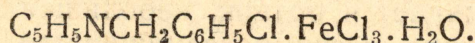
3. Количество хлора в комплексе:

Найдено . . . . . Cl = 36,93%  
Вычислено . . . . . Cl = 36,76%

Навеска 0,3490 г.

Получено:  $\text{AgCl} = 0,5210$  г.; Cl = 0,1288 или 36,93%.

Отсюда следует, что формула исследуемого соединения должна быть:



Температура плавления его = 78°.

Этот комплекс легко растворим в воде в противоположность светлорыжевому, который труднее растворим.

Комплекс  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{MnCl}_2$

получен таким же путем, как и все предыдущие. Хорошо образованные светложелтые кристаллы начинают выпадать из раствора только тогда, когда почти вся вода улетучится. Темп. плавления = 123,5°.

Данные анализа:

1. Кристаллизационной воды нет.
2. Содержание Mn:

Найдено . . . . . Mn = 10,54%  
 Вычислено . . . . . Mn = 10,23%

Навеска 0,4872 г.

Найдено:  $Mn_3O_4 = 0,0714$  г.; Mn = 0,0514 г.

3. Количество хлора в комплексе:

Найдено . . . . . 26,59%  
 Вычислено . . . . . 26,4%

Навеска 0,4132 г.

Найдено: AgCl = 0,4441 г.; Cl = 0,1098 г. или 26,59%.

Комплекс  $(C_6H_5NCH_2C_6H_5Cl)_2 \cdot CdCl_2$ .

При сливании водных растворов хлористого бензилпиридиния и хлористого кадмия сразу же выпадает белый осадок, что свидетельствует о меньшей растворимости кадмиевого комплекса, чем других вышерассмотренных соединений. Темп. пл. его = 134°.

Данные анализа:

1. Кристаллизационной воды нет.
2. Содержание Cd:

Найдено . . . . . Cd = 18,93%  
 Вычислено . . . . . Cd = 18,90%

Навеска 0,6381 г.

Получено:  $CdSO_4 = 0,2235$  г.; Cd = 0,1205 г. или 18,93%.

При попытке получить комплекс хлористого бензилпиридиния с иодистым кадмием выделялось тяжелое масло, которое потом превращалось в желтоватые кристаллы, чрезвычайно трудно растворимые в воде. При продолжительном кипячении вещество переходит в раствор, откуда при охлаждении кристалзуются желтоватые, чешуйчатые, блестящие, мелкие пластинки с  $t^\circ$  пл. = 155°.

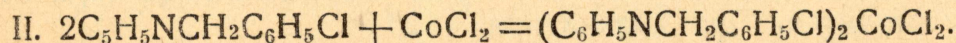
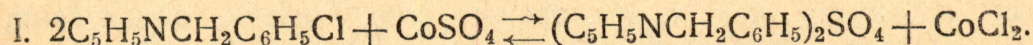
По данным анализа оказалось, что получился иодистый бензилпиридиний, который дает комплексные соединения белого цвета как с иодистым кадмием, так и с хлористым.

Последние не исследовались.

Опыты с получением комплексов другого состава при указанном методе работы дали отрицательный результат.

Комплексных соединений с серноокислыми и азотнокислыми солями тяжелых металлов не удалось приготовить. При выпаривании смеси растворов хлористого бензилпиридиния и сульфата того или другого металла, большая часть сульфата выпадает в осадок, небольшая часть вступает в реакцию обменного разложения с четырехзамещенным аммонием. Образовавшийся вследствие этого хлорид металла дает комплекс с хлористым бензилпиридинием, т. е. получается то или иное из изученных уже соединений. Об этом легко заключить, сравнивая форму, цвет и  $t^\circ$  пл. полученных кристаллов с соответствующим комплексом, приготовленным с хлоридом данного металла.

Т. е. можно предполагать, что реакция идет так:



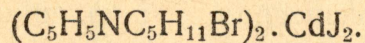
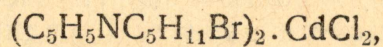
Остаток после выделения кристаллов:

1.  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  мясокрасного цвета,
2.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{CoCl}_2$  синего цвета, представляет густую, желтоватого цвета жидкость, которая не закристаллизовалась в течение 6 месяцев.

#### Выводы.

1. Результаты настоящей работы показывают, что пиридиновые соли, подобно хиолиновым, также могут давать комплексные соединения с галогенидами тяжелых металлов. Можно думать, что эта способность окажется присущей вообще всем или, во всяком случае, многим органическим аммониевым солям.

2. Очень малая растворимость некоторых из полученных комплексов подтверждает мысль о возможности применения четырехзамещенных аммониевых солей в качестве характерных реагентов на соответствующие металлы. Из изученных в настоящей работе комплексных солей трудно растворимыми оказались:



Возможно, что применение какого-либо из этих соединений принесет пользу в определении кадмия.