

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИСТОГО И БРОМИСТОГО ДИНИТРОФЕНИЛПИРИДИНИЯ С МИНЕРАЛЬНЫМИ СОЛЯМИ

И. И. МОЛОДЫХ

При просмотре литературы оказалось, что описания тройных комплексов галогенидов металлов с производными третичных гетероциклических аминов, усложнённых нитросоединениями бензольного ряда, не имеется.

С целью выяснения возможности существования подобного рода соединений были приготовлены хлористый и бромистый динитрофенилпиридиний, вещества достаточно прочные, которые можно было перекристаллизовать из спирта.

Получить аналогичные соединения с хинолином не удалось, так как при перекристаллизации они разложились на составляющие их компоненты.

Хлористый и бромистый динитрофенилпиридиний были приготовлены следующим образом: в нагретый свежеперегнанный пиридин всыпался малыми порциями при перемешивании хлористый (бромистый) динитробензол, причём компоненты были взяты в эквимолекулярных количествах.

После полного растворения остывающая смесь закристаллизовалась при резком встряхивании. Вещества были перекристаллизованы из спирта.

Выделяющиеся в виде тонких иголочек кристаллы хлористого динитрофенилпиридиния отделены от маточного раствора, прожаты через фильтровальную бумагу и высушены в эксикаторе над серной кислотой. Температура плавления их 178—180°.

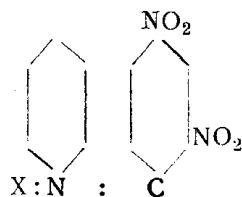
Комплекс легко растворяется в воде, ацетоне, несколько труднее — в спирте.

Определение хлора дало:

Навеска 0,4263 г; AgCl 0,2155 г; Cl 0,0532 г.

Найдено Cl 12,48%; вычислено Cl 12,51%, что указывает на соединение взятых компонентов в отношении 1:1 молю.

Формула строения полученного соединения, согласно взглядам Льюиса-Сиджвика, может быть представлена следующим образом:



Комплексные соединения хлористого динитрофенилпиридиния с галогенидами металлов

Хлористый динитрофенилпиридиний образует комплексные соединения с галогенидами различных металлов. Из них менее растворимые выделяются в виде тягучей массы, которая накручивается на стеклянную палочку. Про-

мытая водой или спиртом, она затвердевает, кристаллизуясь в виде иголок или пластинок, плотно приставая при этом к дну кристаллизатора. С хлористым динитрофенилпиридинием получены нижеследующие комплексы (табл. 1).

Таблица 1

№ п. п.	Формула комплекса	Цвет комплекса	Растворимость в воде
1	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CuCl}_4$	янтарно-жёлтый	легко растворим
2	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{AuCl}_4$	светложёлтый	мало растворим
3	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{ZnCl}_4$	белый	легко растворим
4	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CdCl}_4$	желтоватый	мало растворим
5	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{HgCl}_4$	белый	трудно растворим
6	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	белый	легко растворим
7	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{BiCl}_4$	белый с розов. оттенком	трудно растворим
8	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{SbCl}_4$	белый	происходит гидролиз
9	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	фиолетовый	легко растворим
10	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{MnCl}_4$	светложёлтый	"
11	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{FeCl}_4$	жёлтый	"
12	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CoCl}_4$	темнозелёный	"

1. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CuCl}_4$

получался при сливании водных растворов компонентов из расчёта на два моля хлористого динитрофенилпиридиния один моль хлорида меди.

* При выпаривании смеси до малого объёма образовался густой сироп, из которого в эксикаторе над серной кислотой выделилось твёрдое вещество. Последнее отсасывалось, промывалось холодным спиртом и после высушивания подвергалось анализу. Комплекс янтарно-жёлтого цвета с температурой плавления 52° , легко растворим в воде и ацетоне, слабее — в спирте.

Анализ комплекса

Определение меди

Навеска 0,1506 г; CuO 0,0174 г; Cu 0,0139 г;
найдено Cu 9,23%; вычислено Cu 9,11%.

Определение хлора по Фольгарду

Навеска 0,1032 г; AgNO_3 0,1008 г; Cl 0,2104 г;
найдено Cl 20,38%; вычислено Cl 20,32%.

2. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{AuCl}_4$

Выделялся в виде светложёлтого осадка при сливании водных растворов компонентов, взятых в отношении моля на моль. Температура плавления 156° . Легко растворим в ацетоне, значительно слабее — в спирте и мало — в воде.

Анализ комплекса

Определение золота

Навеска 0,2934 г; Au 0,0981 г;
найденно Au 33,60%; вычислено Au 33,67%.

Определение хлора по Фольгарду

Навеска 0,0736 г; AgNO₃ 0,0852 г; Cl 0,01778 г;
найденно Cl 24,16%; вычислено Cl 24,23%.

3. Комплекс $[C_5H_5NC_6H_3(NO_2)_2]_2 ZnCl_4$

При сливании концентрированных водных растворов хлористого динитрофенилпиридиния (2 моля) с хлоридом цинка (1 моль) образовалась пленка лимонно-жёлтого вещества. Раствор слит в другой кристаллизатор. При стоянии выделилось белое прозрачное вещество с температурой плавления 82°. Комплекс легко растворим в ацетоне, воде и спирте.

Анализ комплекса

Определение цинка

Навеска 0,4208 г; ZnO 0,0496 г; Zn 0,0398 г;
найденно Zn 9,45%; вычислено Zn 9,35%.

Определение хлора по Фольгарду

Навеска 0,0920 г; AgNO₃ 0,0890 г; Cl 0,0186 г;
найденно Cl 20,19%; вычислено Cl 20,23%.

4. Комплекс $[C_5H_5N_6C_6H_3(NO_2)_2]_2 CdCl_4$

При смешивании концентрированных спиртовых растворов компонентов из расчёта 2 моля динитрофенилпиридиния на 1 моль хлорида кадмия выделилась густая, вязкая, желтоватая масса, которая наматывалась на стеклянную палочку.

При промывании водой небольшая доля комплекса растворялась. Полученное вещество плотно прилипало к дну и стенкам кристаллизатора. Высушенное в эксикаторе над серной кислотой, частично кристаллизовалось. При плавлении сначала размягчается (45°), затем плавится при 65°. При дальнейшем нагревании пузырится и при 105° кипит. В воде слабо растворимо, в ацетоне—легко, труднее—в спирте.

Анализ комплекса

Определение кадмия

Навеска 0,2280 г; CdSO₄ 0,0640 г; Cd 0,0346 г;
найденно Cd 15,17%; вычислено Cd 15,06%.

Определение хлора по Фольгарду

Навеска 0,1336 г; AgNO₃ 0,12096 г; Cl 0,02524 г;
найденно Cl 18,86%; вычислено Cl 19,0%.

5. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{HgCl}_4$

При смешивании концентрированных спиртовых растворов компонентов выделялось сначала немного вязкого вещества. С течением времени при стоянии в эксикаторе образовалось белое вещество с температурой плавления 60° , трудно растворимое в горячей воде, легче—в спирте и легко—в ацетоне.

Анализ комплекса

Определение ртути

Навеска 0,2016 г; HgS 0,0546 г; Hg 0,04864 г;
найден Hg 24,12%; вычислено Hg 24,02%.

Определение хлора

Навеска 0,1158 г; AgCl 0,0798 г; Cl 0,01973 г;
найден Cl 17,03%; вычислено Cl 16,99%.

6. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3[(\text{NO}_2)_2] \text{AlCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

получался смешением концентрированных растворов компонентов в отношении 1 моль органической части на 1 моль хлорида алюминия в виде белого, прозрачного, мягкого вещества. Температура плавления 179° . При нагревании в термостате при 110° становилось канареечно-жёлтого цвета. Легко растворим в воде, ацетоне и спирте.

Анализ комплекса

Определение кристаллизационной воды

Навеска 4,1145 г; после высушивания—3,7865 г; потеря воды 0,3280 г.
На 414,9 г приходится 35,94 г воды, что соответствует 2 молекулам кристаллизационной воды.

Определение алюминия

Навеска 0,2535 г; Al_2O_3 0,0315 г; Al 0,01678 г;
найден Al 6,59%; вычислено Al 6,5%.

Определение хлора

Навеска 0,1245 г; AgCl 0,1722 г; Cl 0,0426 г;
найден Cl 34,22%; вычислено Cl 34,18%.

7. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2] \text{BiCl}_4$

выделился в виде белого с розоватым оттенком порошкового вещества при сливании спиртового раствора хлористого динитрофенилпиридиния с солянокислым раствором хлорида висмута. Промыт подкисленной водой и спиртом. Прожат через фильтровальную бумагу. Высушен в эксикаторе над серной кислотой. Температура плавления его 196° . При дальнейшем нагревании пузырится. В воде почти нерастворим, растворяется в соляной и азотной кислотах, а также в ацетоне.

Анализ комплекса

Определение висмута

Навеска 0,3064 г; Bi_2O_3 0,1192 г; Bi 0,1069 г;
найден Bi 34,89%; вычислено Bi 35,01%.

Определение хлора

Вследствие малой растворимости комплекса в воде для определения хлора была взята содовая вытяжка, полученная длительным кипячением его с карбонатом натрия.

Навеска 0,1602 г; AgCl 0,1548 г; Cl 0,0383 г;
найден Cl 23,9%; вычислено Cl 23,75%.

8. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2] \text{SbCl}_4$

получался смешиванием солянокислого раствора хлорида сурьмы со спиртовым раствором хлористого динитрофенилпиридиния в виде белого вещества. Промыт спиртовым раствором хлороводорода и затем спиртом. Температура плавления 126°. В воде почти нерастворим, но подвергается гидролизу. Растворим в ацетоне и кислотах соляной, значительно слабее — в азотной.

Анализ комплекса

Определение сурьмы

Навеска 0,2039 г; Sb_2S_3 0,0682 г, Sb 0,0489 г;
найден Sb 23,98%; вычислено Sb 23,89%.

Определение хлора по Фольгарду

Навеска 0,1280 г; AgNO_3 0,1479 г; Cl 0,0309 г;
найден Cl 24,14%; вычислено Cl 27,83%.

Пониженный процент хлора объясняется тем, что при промывании комплекса продажным спиртом происходит, хотя и в слабой степени, гидролиз, доходящий до превращения комплекса в $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{ClSbOCl}$, на что указывает определение хлора (11%) в продукте, полученном в результате промывания. При нагревании последнего выше 200° он темнеет, но и при 300° не плавится. Его можно расплавить лишь при внесении капилляра с веществом непосредственно в пламя бунзеновской горелки.

9. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2] \text{CrCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

получился после многодневного стояния в эксикаторе смеси концентрированных растворов компонентов, взятых в отношении 1 моль хлористого динитрофенилпиридиния на моль хлорида хрома в виде фиолетовых пластинок. Очень гигроскопичен. Притягивая влагу из воздуха, превращается в зелёную вязкую массу. Температура плавления высушенного при 110° вещества около 181°. Легко растворим в воде, ацетоне, спирте.

Анализ комплекса

Определение кристаллизационной воды

Навеска 2,3678 г; потеря воды 0,1930 г;
2,3678 0,1930 X = 35,87, т. е. две молекулы.
439,95 X

Определение хрома

Навеска 0,2763 г; Cr_2O_3 0,0480 г; Cr 0,03285 г;
найден Cr 11,9%; вычислено Cr 11,82%.

Определение хлора по Фольгарду

Навеска 0,1096 г; AgNO_3 0,1688 г; Cl 0,0352 г;
найден Cl 32,11%; вычислено Cl 32,23%.

10. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2 \text{MnCl}_4$

В нагретый концентрированный водный раствор хлористого динитрофенилпиридиния прибавлялся мелко растёртый хлорид марганца при перемешивании. После непродолжительного нагревания на водяной бане раствор поставлен в эксикатор над серной кислотой. Образовалось светложелтое вещество с температурой плавления 50° . Выше 50° вещество разлагается, выделяя пузырьки газа, и расплавленный комплекс поднимается по капилляру вверх. В воде легко растворим, слабее — в спирте и ацетоне.

Анализ комплекса

Определение марганца

Навеска 0,3124 г; $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,0658 г; Mn 0,02544 г;
найден Mn 8,14%; вычислено Mn 7,97%.

Определение хлора по Фольгарду

Навеска 0,1088 г; AgNO_3 0,1075 г; Cl 0,0224 г;
найден Cl 20,53%; вычислено Cl 20,58%.

11. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_6\text{CH}_3(\text{NO}_2)_2] \text{FeCl}_4$

В концентрированный спиртовой раствор хлористого динитрофенилпиридиния вводился при помешивании малыми порциями измельченный хлорид железа. На дне кристаллизатора образовались пластинки желтого вещества, которые при трении их стеклянной палочкой превратились в порошок. Трение вызвало обильную кристаллизацию. Высушенное в эксикаторе над серной кислотой вещество имело температуру плавления 115° , легко растворимо в спирте, ацетоне и воде.

Анализ комплекса

Определение железа

Навеска 0,3018 г; Fe_2O_3 0,055 г; Fe 0,0385 г;
найден Fe 12,76%; вычислено Fe 12,58%.

Определение хлора по Фольгарду

Навеска 0,1452 г; AgNO_3 0,2258 г; Cl 0,0471 г;
найден Cl 32,43%; вычислено Cl 31,96%.

12. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2 \text{CoCl}_4$

Концентрированные водные растворы компонентов в отношении 2 моля органического вещества на 1 моль хлорида кобальта смешивались и выпаривались на водяной бане до зелёной окраски.

После охлаждения выделилось темнозелёное вещество. Высушенное в эксикаторе над серной кислотой, оно имело температуру плавления 48° . Легко растворимо в спирте, ацетоне с синим окрашиванием, в воде—с розовым, что указывало на разложение комплекса. При действии на комплекс KCNS получался объёмистый яркозелёный осадок.

Анализ комплекса

Определение кобальта

Навеска 0,3115 г; CoSO_4 0,0694 г; Co 0,0264 г;
найден Co 8,47%; вычислено Co 8,41%.

Определение хлора по Фольгарду

Навеска 0,1023 г; AgNO_3 0,1008 г; Cl 0,02103 г;
найден Cl 20,56%; вычислено Cl 20,46%.

Комплексные соединения бромистого динитрофенилпиридиния с минеральными солями

Бромистый динитрофенилпиридиний получен аналогично предыдущему, т. е. в нагретый свежеперегнанный пиридин прибавлялся малыми порциями при перемешивании бромдинитробензол из расчёта 1 моль первого на 1 моль второго.

После охлаждения выделялись бледножёлтые кристаллы в виде иголок. Перекристаллизованное из спирта вещество плавилось при 215° . Растворимо в спирте, ацетоне, воде.

Определение брома

Навеска 0,1080 г; AgNO_3 0,0566 г; Br 0,0266 г;
найден Br 24,62%; вычислено Br 24,52%.

Формула строения для вышеуказанного соединения аналогична приведённой для хлористого динитрофенилпиридиния.

Комплексы с галогенидами металлов

С бромистым динитрофенилпиридинием и галогенидами некоторых металлов получены нижеследующие комплексы (см. табл. 2).

1. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2 [\text{CuCl}_2\text{Br}_2]$

получался при смешивании концентрированных растворов компонентов с последующим выпариванием на водяной бане до образования чернокоричневой плёнки комплекса. После отделения от маточного раствора вещество прожато через фильтровальную бумагу и высушено в эксикаторе над серной кислотой. Температура плавления 67° . Легко растворим в ацетоне, воде и спирте.

Анализ комплекса

Определение меди

Навеска 0,1383 г; CuO 0,0142 г; Cu 0,01134 г;
найдено Cu 8,20%; вычислено Cu 8,08%.

Определение хлора и брома

Навеска 0,1580 г; AgCl + AgBr 0,1324 г; переведено в AgCl 0,1146 г;
AgBr 0,0751 г; Br 0,03196 г; AgCl 0,0573 г; Cl 0,01418 г;
найдено Cl 8,97%; вычислено Cl 9,02%;
найдено Br 20,23%; вычислено Br 20,32%.

Таблица 2

№ п. п.	Формула комплекса	Цвет комплекса	Растворимость в воде
1	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$	чёрно-коричн.	легко растворим
2	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CuBr}_4$	чёрный с фиолетов. отливом	"
3	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CdI}_2\text{Br}_2$	светложёлтый	слабо растворим
4	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{HgCl}_2\text{Br}_2$	желтоватый	"
5	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{AlCl}_3\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	светложёлтый	легко растворим
6	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{BiCl}_3\text{Br}$	белый	трудно растворим
7	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{SbCl}_3\text{Br}$	белый	"
8	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{MnCl}_2\text{Br}_2$	жёлтый	легко растворим
9	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{FeCl}_3\text{Br}$	коричнево-красный	"
10	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CoCl}_2\text{Br}$	зелёный	"
11	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{NiCl}_2\text{Br}_2$	зелёный	"

2. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CuBr}_4$.

В концентрированный водный раствор бромистого динитрофенилпиридиния прибавлялась при перемешивании бромная медь из расчёта на 2 моля первого 1 моль второго вещества. Раствор выпаривался на водяной бане до появления на поверхности чёрной с фиолетовым отливом плёнки комплекса. После охлаждения и отделения от маточного раствора комплекс прожимался через фильтровальную бумагу и сушился в эксикаторе.

Анализ комплекса

Определение меди

Навеска 0,1772 г; Cu_2S 0,0158 г; Cu 0,01263 г;
найдено Cu 7,12%; вычислено Cu 7,26%.

Определение брома по Фольгарду

Навеска 0,1237 г; AgNO_3 0,09576 г; Br 0,04504 г;
найдено Br 36,41%; вычислено Br 36,52%.

3. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2 \text{CdJ}_2\text{Br}_2$

выделялся в виде светложёлтого, блестящего, тягучего вещества при сливании насыщенных растворов компонентов. При длительном действии воздуха желтеет с поверхности. Промыт водой и высушен в эксикаторе над серной кислотой. Температура плавления 63° . В воде слабо растворим.

Анализ комплекса

Определение кадмия

Навеска 0,2260 г; CdSO_4 0,0468 г; Cd 0,02522 г;
найден Cd 11,15%; вычислено Cd 11,04%.

Определение брома и иода

Навеска 0,1052 г; AgBr 0,0390 г; Br 0,018275 г;
найден Br 15,78%; вычислено Br 15,75%.
Навеска 0,0960 г; $\text{AgJ} + \text{AgBr}$ 0,0428 г; AgJ 0,0532 г; J 0,02876 г;
найден J 24,87%; вычислено J 24,94%.

4. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2 \text{HgCl}_2\text{Br}_2$

выделялся в виде слегка желтоватого осадка. Температура плавления 85° . Слабо растворим в холодной воде, хорошо—в ацетоне, значительно слабее—в спирте.

Анализ комплекса

Определение ртути

Навеска 0,1186 г; Hg_2Cl_2 0,0300 г; Hg 0,0255 г;
найден Hg 21,50%; вычислено Hg 21,72%.

Определение брома и хлора

Навеска 0,1837 г; $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ 0,1325 г; переведено в AgCl 0,1147 г;
 AgBr 0,0751 г; Br 0,03196 г; AgCl 0,0574 г; Cl 0,0142 г;
найден Cl 7,73%; вычислено Cl 7,68%;
найден Br 17,40%; вычислено Br 17,31%.

5. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2] \text{AlCl}_3\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В концентрированный раствор бромистого динитрофенилпиридиния вводился измельчённый хлорид алюминия при непрерывном перемешивании, раствор нагревался до загустевания и ставился в эксикатор над серной кислотой.

После длительного стояния выделялся комплекс светложёлтого цвета. Очень гигроскопичен. Легко растворим в воде, спирте, значительно труднее—в ацетоне. При 185° размягчается, при 260° белеет, становится порошкообразным и при постукивании капилляра стряхивается на дно. Если серную кислоту предварительно нагреть до 110° , после чего опустить термометр с капилляром, то комплекс плавится при 156° , интенсивно разлагаясь при этом с выделением газа.

Анализ комплекса

Определение кристаллизационной воды

Навеска 1,3710 г; вес высушенного вещества 1,2710 г; потеря воды 0,1000 г;

На 1 моль 36,14 г воды, т. е. 2 молекулы.

Определение алюминия

Навеска 0,0950 г; Al_2O_3 0,0104 г; Al 0,00549 г;
найден Al 5,78%; вычислено Al 5,87%.

Определение брома и хлора

Навеска 0,0914 г; AgCl + AgBr 0,1236 г; AgCl 0,1147 г; AgBr 0,0376 г;
Br 0,0161 г; AgCl 0,0860 г; Cl 0,0212 г;
найден Br 17,56%; вычислено Br 17,40%.
Cl 23,19%; Cl 23,15%.

6. Комплекс $[C_5H_5NC_6H_3(NO_2)_2] BiCl_3Br$

выделялся в виде белого осадка при прибавлении солянокислого раствора хлорида висмута к спиртовому раствору бромистого динитрофенилпиридиния. Промыл спиртом, в который пропускался хлороводород, и чистым спиртом. Сушился в эксикаторе. Температура плавления 122°.

Анализ комплекса

Определение висмута

Навеска 0,0974 г; Bi_2O_3 0,0356 г; Bi 0,03193 г;
найден Bi 32,78%; вычислено Bi 32,58%.

Определение хлора и брома

Навеска 0,2974 г; AgCl + AgBr 0,2848 г; переведено в AgCl 0,2632 г;
AgBr 0,0867 г; Br 0,0369 г; AgCl 0,1981 г; Cl 0,0490 г;
найден Br 12,41%; вычислено Br 12,46%.
Cl 16,47%; Cl 16,58%.

7. Комплекс $[C_5H_5NC_6H_3(NO_2)_2] SbCl_3Br$

выделялся в виде белого осадка при сливании концентрированного спиртового раствора органического компонента с солянокислым раствором хлорида сурьмы. После отсасывания и промывания спиртом, насыщенным хлороводородом и чистым спиртом, сушился в эксикаторе. Температура плавления 112°.

Анализ комплекса

Определение сурьмы

Навеска 0,1057 г; Sb_2S_3 0,0326 г; Sb 0,02337 г;
найден Sb 22,11%; вычислено Sb 21,97%.

Определение брома и хлора

Навеска 0,1132 г; AgCl + AgBr 0,1260 г; переведено в AgCl 0,1171 г;
AgBr 0,03851 г; Br 0,01637 г; AgCl 0,0875 г; Cl 0,02164 г;
найден Br 14,47%; вычислено Br 14,42%;
Cl 19,12%; Cl 19,20%.

8. Комплекс $[C_5H_5NC_6H_3(NO_2)_2]_2 MnCl_2Br_2$

К нагретому насыщенному раствору бромистого динитрофенилпиридиния прибавлялся малыми порциями при перемешивании измельченный хлорид марганца. После длительного стояния в эксикаторе над серной кислотой выделялось желтое вещество с температурой плавления 48°. Комплекс легко растворим в ацетоне и воде, несколько труднее — в спирте.

Анализ комплекса

Определение марганца

Навеска 0,3024 г; $MnSO_4$ 0,0580 г; Mn 0,0211 г;
найден Mn 8,98%; вычислено Mn 7,06%.

Определение хлора и брома

Навеска 0,2314 г; AgCl + AgBr 0,1987 г; переведено в AgCl 0,1720 г;
AgBr 0,1147 г; Br 0,04795 г; AgCl 0,0860 г; Cl 0,02127 г;
найден Br 20,72%; вычислено Br 20,55%;
Cl 9,19%; Cl 9,11%.

9. Комплекс $[C_5H_5NC_6H_3(NO_2)_2] FeCl_2Br$

получался сливанием насыщенных растворов компонентов в отношении 1:1 и последующим нагреванием на водяной бане до появления кристаллов. Выделилось коричнево-красное вещество, имеющее температуру плавления 135°. Легко растворимо в ацетоне, воде и спирте.

Анализ комплекса

Определение железа

Навеска 0,2988 г; Fe_2O_3 0,0494 г; Fe 0,03952 г;
найден Fe 11,55%; вычислено Fe 11,44%.

Определение хлора и брома

Навеска 0,1516 г; AgCl + AgBr 0,1915 г; переведено в AgCl 0,1776 г;
AgBr 0,05856 г; Br 0,02492 г; AgCl 0,1329 г; Cl 0,03287 г;
найден Br 16,44%; вычислено Br 16,37%;
Cl 21,68%; Cl 21,79%.

10. Комплекс $[C_5H_5NC_6H_3(NO_2)_2]_2 CoCl_2Br_2$

В нагретый насыщенный раствор бромистого динитрофенилпиридиния малыми порциями при перемешивании прибавлялся тонкоизмельченный хлорид кобальта. После стояния в эксикаторе над серной кислотой образовался комплекс зеленого цвета с температурой плавления 60°. Хорошо растворяется в ацетоне, воде и спирте.

Анализ комплекса

Определение кобальта

Навеска 0,3147 г; CoSO_4 0,0620 г; Co 0,0235 г;
найдено Co 7,46%; вычислено Co 7,54%.

Определение брома и хлора

Навеска 0,1968 г; $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ 0,1656 г; переведено в AgCl 0,1434 г;
 AgBr 0,0937 г; Br 0,03987 г; AgCl 0,0719 г; Cl 0,0178 г;
найдено Br 20,26%; вычислено Br 20,44%;
 Cl 9,04%; Cl 9,07%.

11. Комплекс $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2 \text{NiCl}_2\text{Br}_2$

При сливании насыщенных растворов компонентов и нагревании на водяной бане образуется сиропообразная масса, которая после длительного стояния в эксикаторе над серной кислотой выделяет зелёные кристаллы. Вещество гигроскопично. Температура плавления 56° . Легко растворимо в воде, спирте, несколько труднее — в ацетоне.

Анализ комплекса

Определение никеля

Перед определением комплекс был разрушен и никель переведён в сульфат.

Навеска 0,2396 г; NiO 0,0224 г; Ni 0,0176 г;
найдено Ni 7,34%; вычислено Ni 7,50%.

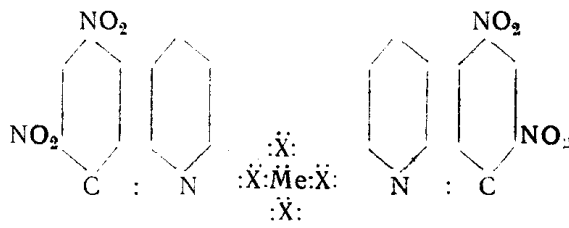
Определение брома и хлора

Навеска 0,1595 г; $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ 0,1327 г; переведено в AgCl 0,1152 г;
 AgBr 0,0752 г; Br 0,0320 г; AgCl 0,0575 г; Cl 0,01422 г;
найдено Br 20,06%; вычислено Br 20,45%;
 Cl 8,91%; Cl 9,07%.

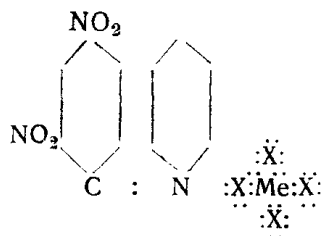
Выводы

1. Получены и исследованы комплексные соединения галогенидов некоторых металлов с хлористым и бромистым динитрофенилпиридинием состава $\text{R}_2 \cdot \text{MeX}'_4$ и $\text{R} \cdot \text{MX}'_4$.

2. Координационным числом полученных веществ является 4. Поэтому на основании взглядов Льюиса-Сиджвика (1,2,5) для комплексов с галогенидами двухвалентных металлов можно принять структурную формулу следующего вида:



Для комплексов с галогенидами трёхвалентных металлов строение их молекул можно представить таким образом:



3. При получении вышеописанных соединений сначала выделяется маслообразная вязкая масса, плотно пристающая к стеклу. Кристаллизация наступает после более или менее длительного стояния в эксикаторе над серной кислотой.

4. Большинство комплексов этой группы легкоплавки. Некоторые — гигроскопичны.

Вязкость и легкоплавкость можно объяснить наличием двух нитрогрупп в составе органической части молекулы, так как при отсутствии нитрогрупп в бензольном кольце аналогичные соединения хорошо кристаллизуются и имеют значительно более высокие температуры плавления [2, 3].

5. Трудно растворимыми в воде являются комплексы с хлоридами висмута и ртути, а также с иодидом кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. Статья Гринберга А. А. "О природе сил комплексообразования", ОНТИ, Л., стр. 385—386, 1936.
2. Михайленко Я. И. (Молодых И. И., Зворыкина Н. А. и др.). ЖРФ-ХО, т. 61, стр. 2257—2267, 1929.
3. Молодых И. И. Известия Томского индустриального ин-та, т. 55, стр. 305—308, 1936.
4. Некрасов Б. Н. Курс общей химии, т. 1, стр. 313, ОНТИ, 1935.
5. Сиджвик Н. В. Природа связей в химических соединениях, ОНТИ, стр. 141, 1936.