

А. В. АБЛОВ и Г. П. СЫРЦОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА
С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

Сообщение II

БРОМОПРОИЗВОДНЫЕ*

С целью изучения видов изомерии, которые дают комплексные соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом, в настоящей работе изучались производные типа



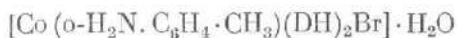
Соединение $[\text{CoNH}_3(\text{DH})_2\text{Br}]$ было описано Л. А. Чугаевым в 1906 г. [1,2]. Оно представляет собой блестящие иглы темнубурого цвета.

Производные с анилином и п-нитроанилином были описаны ранее [3].

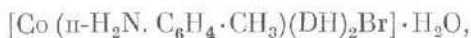
Нами был синтезирован ряд соединений типа (I), где в качестве аминов были взяты производные анилина в бензольном ядре. Синтез проводился по общему способу получения соединений типа $[\text{Co Амин}(\text{DH})_2\text{X}]$, предложенному Л. А. Чугаевым [2].

Все полученные нами соединения типа (I) являются кристаллическими веществами коричневого цвета, трудно растворимыми в воде.

Среди этих веществ имеются соединения



и



которые показывают изомерию, обусловленную различным положением заместителя в бензольном ядре.

Для изучения координационной полимерии нами были получены сложные комплексные соли типа



В литературе описано соединение интенсивно зеленого цвета, получающееся при выпаривании спиртового раствора бромистого кобальта с двумя молями диметилглиоксима.

* Доложено на VI Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений 3 декабря 1953 г.

Фейгль и Рубинштейн [4], получившие это соединение, рассматривали его как продукт присоединения двух молекул диметилглиоксима к бромистому кобальту $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{DH}_2$.

Позже Тило и Гейльборн [5], выпаривая ацетоновый раствор безводного бромистого кобальта с диметилглиоксимом, получили красную соль того же состава, что и предыдущая зеленая соль. Камби и Коризели [6] показали, что этой предполагаемой изомерии не существует и что красная соль является производным двухвалентного кобальта, а зеленая соль — производное трехвалентного кобальта и находится в генетической связи с диоксимидами кобальта Л. А. Чугаева.

Зеленой соли приписывается строение неэлектролита $[\text{Co}(\text{DH}_2\text{DHBr}_2)]$. По аналогии с динитро-бис-диметилглиоксимокобальтиксислотой $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$, описанной Л. А. Чугаевым [7], следует ожидать, что зеленая соль в растворе должна вести себя как кислота $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$.

Получить простые соли этой кислоты не удастся, так как при действии щелочей и даже уксуснокислого натрия протекает далеко идущая гидратация. Так, при действии едкого кали образуется соль дигидроксикислоты $\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{OH})_2]$ [6].

Лишь при действии вторичных аминов, например, дибензиламина, удается получить легко растворимое соединение, окрашенное в коричнево-зеленый цвет.

Это соединение Камби рассматривает, как соль дибромокислоты $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$.

Нам удалось получить соли дибромо-бис-диметилглиоксимокобальтиксислоты с комплексными катионами $[\text{Co} \text{Амин}_2(\text{DH})_2]^+$ по реакции:



Для того чтобы уменьшить гидратацию дибромокислоты, в реакцию брали бромиды. С той же целью реакцию проводили в спиртовой или спирто-водной среде. В тех случаях, когда бромиды $[\text{Co} \text{Амин}_2(\text{DH})_2]\text{Br}$ очень трудно растворимы, в реакцию брали соответствующие нитраты.

Соли типа (II) — это кристаллические вещества темнокоричневого цвета, трудно растворимые в воде и спирте за исключением аммиачного соединения. Некоторые из них кристаллизуются с водой, которая удаляется при нагревании до 105° . Аммиачное производное теряет частично воду в вакууме над хлористым кальцием.

Ввиду трудной растворимости неэлектролитов типа (I) и сложных солей типа (II), определить их молекулярный вес не удалось.

Для дибромо-бис-диметилглиоксимокобальтиата бис-диметилглиоксимодиаминокобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2] \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ была измерена молекулярная электропроводность

$$\mu_{2000}^{25} = 113,10 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Это значение резко отличается от значения $\mu_{2000}^{25} = 0,8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, определенного Л. А. Чугаевым для бромо-бис-диметилглиоксимоамминокобальта [1], что является подтверждением того, что сложная соль несомненно двойной электролит.

Завышенное значение молекулярной электропроводности по сравнению с другими, аналогично построенными солями [8,9]:

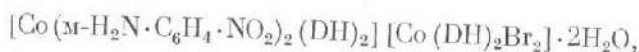
$$1,2 - [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2], \text{ где } \mu_{2000}^{25} = 72,44 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

II

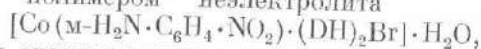
$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2], \text{ где } \mu_{2000}^{25} = 62 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

указывает на то, что даже во время растворения происходит заметная гидратация аниона $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]^-$.

Полученная нами сложная соль



представляющая темнокоричневые кристаллы в виде октаэдров, является координационным полимером неэлектролита



который имеет вид оранжево-коричневого порошка.

Оба соединения дают различные дебаеграммы (табл. 1).

Таблица 1

[Co(m-H ₂ NC ₆ H ₄ NO ₂)(DH) ₂ Br] · H ₂ O						[Co(m-H ₂ NC ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (DH) ₂][Co(DH) ₂ Br ₂ ·2H ₂ O]					
№ п/п	I	d	№ п/п	I	d	№ п/п	I	d	№ п/п	I	d
1	6	11,2	12	2	3,06	1	10	8,05	11	5	2,84
2	10	7,56	13	2	2,98	2	10	6,56	12	5	2,66
3	10	6,43	14	4	2,84	3	5	5,90	13	6	2,55
4	8	5,50	15	4	2,66	4	5	5,31	14	6	2,34
5	5	4,60	16	6	2,55	5	6	4,65	15	4	2,13
6	7	4,23	17	4	2,46	6	7	4,27	16	5	2,02
7	3	3,83	18	5	2,33	7	7	3,62	17	3	1,90
8	5	3,62	19	2	2,24	8	10	3,27	18	5	1,70
9	8	3,41	20	5	2,02	9	4	3,06	19	3	1,58
10	8	3,33	21	5	1,89	10	4	2,98			
11	9	3,24									

Все полученные нами неэлектролиты кристаллизуются с водой и не имеют половинного молекулярного веса соответствующей сложной соли.

Конечно, в обезвоженном состоянии все сложные соли по отношению к неэлектролитам относятся как димеры к мономерам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Дибромо-бис-диметилглиоксимокобальтиат бис-диметилглиоксимодиамминкобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]\cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Для получения данного соединения 1,3 г (немного более $\frac{1}{400}$ моля зеленого бромида $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ растворяют при нагревании с обратным холодильником в смеси 30 мл спирта с 10 мл воды. К горячему профильтрованному раствору добавляют также горячий раствор 1 г ($\frac{1}{400}$ моля) бромистого бис-диметилглиоксимодиамминкобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{DH})_2]\text{Br}$ в 40 мл воды. По охлаждении медленно выпадают крупные, хорошо образованные кристаллы темнокоричневого цвета. Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством спирта и высушивают на воздухе. Выход 87% от теоретического.

Под микроскопом кристаллы имеют форму призм. В воде растворяются трудно. В вакууме над хлористым кальцием при обыкновенной температуре вещество частично теряет воду. При нагревании до 105° вещество теряет воду полностью.

Анализ воздушного сухого вещества дал следующие результаты:

0,3339 г	вещества	дали	0,3920 г	$\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,2764 г	»	»	0,3237 г	$\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,2254 г	»	»	0,1020 г	AgBr
0,1268 г	»	»	0,0570 г	AgBr
0,2209 г	»	потеряли	0,0173 г	H_2O при нагревании до 105°
0,2997 г	»	»	0,0199 г	H_2O » » 105°
0,2805 г	»	»	0,0207 г	H_2O » » 105°
0,03812 г	»	дали	5,66 мл	N_2 при $p = 746,8$ мм и $t = 17^\circ$

Найдено: Со — 14,09; 14,06%; Br — 19,13; 19,25%; H_2O — 7,38; 7,83; 6,65%; N — 16,89%

Вычислено для $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}_2] \cdot 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:

Со — 14,11%; Br — 19,14%; H_2O — 7,54%; N — 16,77%

Молекулярная электропроводность этого соединения через 15 мин. после растворения при $t = 25^\circ$ равняется:

c , л/моль μ_1	$\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	μ_2 , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	$\mu_{\text{ср}}$, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$
2000	114,20	111,96	113,08
4000	141,36	141,36	141,36

2. Дибромо-бис-диметилглиоксимокобальтнат бис-диметилглиоксимодиаанилилкобальта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5)_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2] \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

Для получения данного соединения к горячему спиртовому раствору зеленого бромида $[\text{CoDH}_2\text{DHBBr}_2]$ прибавляют спиртовый раствор бромистого бис-диметилглиоксимодиаанилилкобальта.

По охлаждении выпадают мелкие кристаллы коричневого цвета. Под микроскопом кристаллы имеют форму сплюснутых призм. Выход 65%.

Анализ воздушно-сухого вещества дал следующие результаты:

0,1726 г	вещества	дали	0,1739 г	$\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,1950 г	»	»	0,1999 г	$\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,2485 г	»	»	0,0959 г	AgBr
0,2624 г	»	потеряли	0,0116 г	H_2O при нагревании до 105°
0,2288 г	»	»	0,0109 г	H_2O » » 105°

Найдено: Со — 12,09; 12,30%; Br — 16,42%; H_2O — 4,42; 4,76%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2][\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}_2] \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:

Со — 12,16%; Br — 16,50%; H_2O — 4,64%

3. Дибромо-бис-диметилглиоксимокобальтнат бис-диметилглиоксимодипара-толуидинкобальта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$

Мелкий темнокоричневый кристаллический осадок.

Под микроскопом видны сростки коричневых кристаллов в виде вытянутых палочек

0,2444 г	вещества	дали	0,2505 г	$\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,1751 г	»	»	0,1798 г	$\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,2183 г	»	»	0,0853 г	AgBr
0,1453 г	»	»	0,0569 г	AgBr
0,1805 г	»	потеряли	0,0014 г	H_2O при нагревании до 105°

Найдено: Со — 12,30; 12,32%; Br — 16,63; 16,66%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2][\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}_2]$:

Со — 12,37%; Br — 16,78%

4. Дибромо-бис-диметилглиоксимокобальтиат бис-диметилглиоксимоди-орто-толуидинкобальта $[\text{Co}(\text{o-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$

Коричневые блестящие кристаллы. Под микроскопом желтые призмы правильной формы. В воде почти не растворяются.

0,2087 г вещества дали	0,2139 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,3328 г » »	0,3422 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,2252 г » »	0,0888 г AgBr
0,3090 г » »	0,1218 г AgBr
0,04431 г » »	5,5 мл N_2 при $p = 755,8$ мм и $t = 15,9^\circ$
Найдено: Co — 12,30; 12,34%; Br — 16,78; 16,77%; N — 14,36%	
Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}_2]$:	
Co — 12,38%; Br — 16,78%; N — 14,63%	

5. Дибромо-бис-диметилглиоксимокобальтиат бис-диметилглиоксимодипара-анизидинкобальта $[\text{Co}(\text{p-H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$

Красивые блестящие коричневые кристаллы. Под микроскопом желтые пластинки. В воде растворяются трудно.

0,2005 г вещества дали	0,1990 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,2385 г » »	0,2375 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,1514 г » »	0,0578 г AgBr
0,1881 г » »	0,0718 г AgBr
0,04396 г » »	5,24 мл N_2 при $p = 748,8$ мм и $t = 18,4^\circ$
Найдено: Co — 11,91; 11,95%; Br — 16,24; 16,25%; N — 14,54%	
Вычислено для $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2][\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}_2]$:	
Co — 11,98%; Br — 16,26%; N — 14,23%	

6. Бромистый бис-диметилглиоксимодипара-анизидинкобальт $\text{Co}(\text{p-H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2(\text{DH})_2\text{Br}$

Бромид в литературе еще не описан. Он был нами синтезирован по общему способу получения солей типа $[\text{Co} \text{Амин}_2(\text{DH})_2] \text{X}$, предложенному Л. А. Чугаевым [10].

Блестящие коричнево-красные кристаллы, под микроскопом имеющие форму красных игл.

0,1815 г вещества дали	0,1439 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,1117 г » »	0,0898 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,1252 г » »	0,0376 г AgBr
Найдено: Co — 9,51; 9,64%; Br — 12,77%	
Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{Br}$: Co — 9,58%; Br — 12,98%	

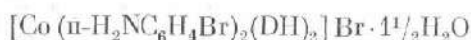
7. Дибромо-бис-диметилглиоксимокобальтиат бис-диметилглиоксимодипара-хлоранилинкобальта $[\text{Co}(\text{p-H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$

Светлокоричневые кристаллы. Под микроскопом желтые пластинки.

0,1933 г вещества дали	0,1886 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,2243 г » »	0,2192 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,1451 г » »	0,0548 г AgBr
0,2503 г » »	0,0940 г AgBr
Найдено: Co — 11,70; 11,73%; Br — 16,07; 15,98%	
Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2][\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}_2]$:	
Co — 11,88%; Br — 16,09%	

8. Дибромо-бис-диметилглиоксимокобальтнат бис-диметилглиоксимодипара-броманилинкобальта $[\text{Co}(\text{п-Н}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$

Бромистый дипара-броманилин-бис-диметилглиоксимокобальт



трудно растворим как в спирте, так и в смеси спирта с водой, поэтому вместо бромида брали нитрат $[\text{Co}(\text{п-Н}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{DH})_2] \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Темнокоричневый осадок. Под микроскопом желтые пластинки.

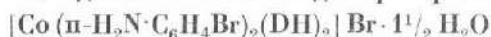
0,3428 г вещества дали	0,3093 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,2736 г » »	0,2456 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,2419 г » »	0,2173 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,2344 г » »	0,0807 г AgBr
0,3128 г » »	0,1090 г AgBr
0,3347 г » »	потеряли 0,0036 г H_2O при нагревании до 105°

Найдено: Co — 10,77; 10,82, 10,78%; Br — 14,65; 14,83%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2][\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}_2]$:

Co — 10,91%; Br — 14,77%

9. Бромистый бис-диметилглиоксимодипара-броманилинкобальт



Этот бромид не описан в литературе. Мы его синтезировали по общему способу получения солей типа $[\text{Co} \text{Амин}_2(\text{DH})_2] \text{X}$ [10].

Блестящие темнокоричневые кристаллы. Под микроскопом красно-желтые пластинки неправильной формы. Очень трудно растворим в воде.

0,2573 г вещества дали	0,1730 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,1971 г » »	0,1279 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,1792 г » »	0,0457 г AgBr
0,5543 г » »	потеряли 0,0209 г H_2O при нагревании до 105°

Найдено: Co — 8,07; 7,79%; Br — 10,85%; H_2O — 3,77%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2] \text{Br} \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:

Co — 7,96%; Br — 10,80%; H_2O — 3,65%

10. Дибромо-бис-диметилглиоксимокобальтнат бис-диметилглиоксимодипара-иоданилинкобальта $[\text{Co}(\text{п-Н}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{I})_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$

Крупные темнокоричневые кристаллы. Под микроскопом желтые удлиненные пластинки.

0,2692 г вещества дали	0,2174 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,2128 г » »	0,1720 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,2887 г » »	0,2326 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$
0,4559 г » »	0,1396 г AgBr
0,4568 г » »	потеряли 0,0069 г H_2O при нагревании до 105°
0,5429 г » »	0,0083 г H_2O » » » 105°

Найдено: Co — 9,69; 9,65; 9,67%; Br — 13,03%; H_2O — 1,51; 1,53%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{I})_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2][\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Co — 9,88%; Br — 13,39%; H_2O — 1,51%

11. Бромистый бис-диметилглиоксимодипара-поданилинкобальт

$$[\text{Co}(\text{п-Н}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{J})_2(\text{DH})_2]\text{Br}$$

Крупные блестящие темнокоричневые кристаллы.

0,2897 г вещества дали 0,1794 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,2165 г » » 0,1293 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,2115 г » » 0,0496 г AgBr

0,2418 г » » 0,0574 г AgBr

Найдено: Co — 7,43; 7,17%; Br — 9,98; 10,09%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{J})_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{Br}$: Co — 7,30%; Br — 9,90%

12. Азотнокислый бис-диметилглиоксимодипара-поданилинкобальт

$$[\text{Co}(\text{п-Н}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{J})_2(\text{DH})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Мелкий желтый порошок

0,1515 г вещества дали 0,0892 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,0771 г вещества потеряли 0,0017 г H_2O при нагревании до 105°

Найдено: Co — 7,07%; H_2O — 2,25%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{J})_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Co — 7,46%; H_2O — 2,28%

13. Дибромо-бис-диметилглиоксимокобальтиат бис-диметилглиоксимодипара-нитроанилинкобальта

$$[\text{Co}(\text{м-Н}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Темнокоричневые кристаллы. Под микроскопом имеют форму октаэдров.

Анализ воздушно-сухого вещества дал следующие результаты:

0,1942 г вещества дали 0,1818 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,1724 г » » 0,0613 г AgBr

0,2683 г » потеряли 0,0080 г H_2O при нагревании до 105°

0,1427 г » » 0,0042 г H_2O » » 105°

0,4123 г » » 0,0134 г H_2O » » 105°

Найдено: Co — 11,24%; Br — 15,15%; H_2O — 2,98; 2,94; 3,24%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2][\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Co — 11,24%; Br — 15,22%; H_2O — 3,42%

Анализ высушенного вещества при 105° дал следующие результаты:

0,1155 г вещества дали 0,1110 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,2618 г » » 0,0964 г AgBr

Найдено: Co — 11,53%; Br — 15,74%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2][\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}_2]$: Co — 11,63%; Br — 15,76%

14. Дибромо-бис-диметилглиоксимокобальтиат бис-диметилглиоксимодипара-нитроанилинкобальта

$$[\text{Co}(\text{п-Н}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Темнокоричневые кристаллы. Под микроскопом имеют форму длинных призм.

0,1316 г вещества дали 0,1210 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,2983 г » » 0,2735 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,2068 г » » 0,0725 г AgBr

0,2890 г » потеряли 0,0184 г H_2O при нагревании до 105°

Найдено: Со — 11,04; 11,01%; Br — 14,91%; H₂O — 6,37%

Вычислено для [Co (H₂NC₆H₄NO₂)₂ (C₄H₇N₂O₂)₂] [Co (C₄H₇N₂O₂)₂ Br₂] · 4H₂O: Со — 10,86%; Br — 14,72%; H₂O — 6,63%

0,2706 г вещества, высушенного при 105°, дали 0,1007 г AgBr

Найдено: Br — 15,52%

Вычислено для [Co (H₂NC₆H₄NO₂)₂ (C₄H₇N₂O₂)₂] [Co (C₄H₇N₂O₂)₂ Br₂]: Br — 15,77%

Для получения этого сложного соединения был взят бромид, впервые описываемый нами ниже.

15. Бромистый бис-диметилглиоксимодинара-нитроанилинкобальт [Co (п-H₂NC₆H₄NO₂)₂ (DH)₂] Br · 2H₂O

Светлокоричневый мелкокристаллический порошок.

0,1266 г вещества дали 0,0890 г CoPy₄(NCS)₂

0,1298 г » » 0,0912 г CoPy₄(NCS)₂

0,3110 г » потеряли 0,0159 г H₂O при нагревании до 105°

Найдено: Со — 8,44; 8,42%; H₂O — 5,12%

Вычислено для [Co (H₂NC₆H₄NO₂)₂ (C₄H₇N₂O₂)₂] Br · 2H₂O: Со — 8,65%; H₂O — 5,28%

16. Бром-бис-диметилглиоксимоорто-толуидинкобальт [Co(o-H₂NC₆H₄CH₃) (DH)₂ Br] · H₂O

Соединения — неэлектролиты состава [Co Амин (DH)₂ Br] — получали по общему способу, предложенному Л. А. Чугаевым [2].

2,32 г (¹/₂₀₀ моля) диметилглиоксима растворяют в 50 мл спирта при нагревании с обратным холодильником. К полученному раствору прибавляют 3,27 г (¹/₁₀₀ моля) бромистого кобальта. К профильтрованному раствору прибавляют 1,07 (¹/₁₀₀ моля) ортотолуидина. Постепенно выделяется коричнево-желтый осадок, который промывают горячей водой, а затем спиртом. Выход 70%.

0,1160 г вещества дали 0,1148 г CoPy₄(NCS)₂

0,1371 г » » 0,1364 г CoPy₄(NCS)₂

0,2034 г » » 0,0780 г AgBr

0,2893 г » потеряли 0,0092 г H₂O при нагревании до 105°

0,2507 г » » 0,0088 г H₂O » » 105°

Найдено: Со — 11,88; 11,94%; Br — 16,32%; H₂O — 3,42; 3,51%

Вычислено для [Co (H₂NC₆H₄CH₃) (C₄H₇N₂O₂)₂ Br] · H₂O: Со — 11,92%; Br — 16,17%; H₂O — 3,64%

17. Бром-бис-диметилглиоксимонара-толуидинкобальт [Co (п-H₂NC₆H₄CH₃) (DH)₂ Br] · H₂O

Мелкие коричнево-желтые кристаллы. Под микроскопом — иглчатые пластинки.

0,1472 г вещества дали 0,1473 г CoPy₄(NCS)₂

0,2104 г » » 0,2120 г CoPy₄(NCS)₂

0,2265 г » » 0,0857 г AgBr

0,1629 г » потеряли 0,0050 г H₂O при нагревании до 105°

0,2950 г » » 0,0094 г H₂O » » 105°

Найдено: Со — 12,09; 12,00%; Br — 16,10%; H₂O — 3,19; 3,19%

Вычислено для [Co (H₂NC₆H₄CH₃) (C₄H₇N₂O₂)₂ Br] · H₂O: Со — 11,92%; Br — 16,17%; H₂O — 3,52%

18. Бром-бис-диметилглиоксимонара-анизидинкобальт



Блестящие мелкие коричневые кристаллы. Под микроскопом имеют форму длинных желтых пластинок.

0,4627 г вещества дали 0,1567 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,2641 г » » 0,0980 г AgBr

0,3165 г » потеряли 0,0116 г H_2O при нагревании до 105°

Найдено: Co — 11,55%; Br — 15,79%; H_2O — 3,65%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Co — 11,55%; Br — 15,66%; H_2O — 3,53%

19. Бром-бис-диметилглиоксимонара-хлоранилинкобальт



Порошок желто-коричневого цвета. Под микроскопом видны желтые прямоугольные пластинки.

0,4890 г вещества дали 0,1795 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,2165 г » » 0,0792 г AgBr

0,2969 г » потеряли 0,0110 г H_2O при нагревании до 105°

Найдено: Co — 11,40%; Br — 15,59%; H_2O — 3,71%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Co — 11,45%; Br — 15,52%; H_2O — 3,50%

20. Бром-бис-диметилглиоксимонара-броманилинкобальт



Коричнево-желтые мелкие кристаллы. Под микроскопом светло-коричневые пластинки.

0,2200 г вещества дали 0,1866 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,3938 г » » 0,3330 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,3274 г » » 0,2789 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,2104 г » » 0,0701 г AgBr

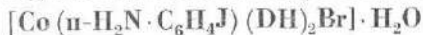
0,1765 г » потеряли 0,0131 г H_2O при нагревании до 105°

0,2589 г » » 0,0193 г H_2O » » » 105°

Найдено: Co — 10,18; 10,15; 10,22%; Br — 14,18%; H_2O — 7,42; 7,45%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br})(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Co — 10,21%; Br — 13,85%; H_2O — 6,23%

21. Бром-бис-диметилглиоксимонара-иоданилинкобальт



Коричнево-желтый порошок.

0,3979 г вещества дали 0,3204 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,1233 г » » 0,0974 г $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$

0,2446 г » » 0,0776 г AgBr

0,2719 г » » 0,0825 г AgBr

0,2248 г » потеряли 0,0072 г H_2O при нагревании до 105°

0,2287 г » » 0,0072 г H_2O » » » 105°

Найдено: Co — 9,66; 9,56%; Br — 13,53; 12,91%; H_2O — 3,20; 3,15%

Вычислено для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{I})(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Co — 9,72%; Br — 3,18%; H_2O — 2,97%

22. Бром-бис-диметилглиоксимомета-нитроанилилкобальт [Co(m-H₂N·C₆H₄NO₂)(DH)₂Br]·H₂O

Оранжево-коричневый кристаллический порошок. Под микроскопом желтые пластинки.

0,2444 г вещества дали	0,2296 г	CoPy ₄ (NCS) ₂
0,2407 г » »	0,2265 г	CoPy ₄ (NCS) ₂
0,2483 г » »	0,0880 г	AgBr
0,3434 г » »	потеряли 0,0121 г	H ₂ O при нагревании до 110°
0,3933 г » »	0,0141 г	H ₂ O » » » 110°

Найдено: Со — 11,27; 11,29%; Br — 15,03%; H₂O — 3,52; 3,58%

Вычислено для [Co(H₂N·C₆H₄·NO₂)(C₄H₇N₂O₂)₂Br]·H₂O: Со — 11,22%; Br — 15,22%; H₂O — 3,43%

ВЫВОДЫ

1. Получены соли с комплексными катионами дибром-бис-диметилглиоксимокобальтикселоты состава [Co Амин₂(DH)₂][Co (DH)₂Br₂]·nH₂O (амин-аммиак, анилин, ортотолуидин, паратолуидин, параанизидин, параклоранилин, параброманилин, параиоданилин, метанитроанилин, паранитроанилин).

2. Получены не описанные ранее в литературе неэлектролиты типа [Co Амин (DH)₂Br], где амин равен ортотолуидину, паратолуидину, параанизидину, параклоранилину, параброманилину, параиоданилину, метанитроанилину.

3. Получены не описанные ранее в литературе соли типа [Co Амин₂ (DH)₂]X:

1. [Co (p-H₂NC₆H₄OCH₃)₂(DH)₂] Br;
2. [Co (p-H₂NC₆H₄Br)₂(DH)₂] Br·1½ H₂O;
3. [Co (p-H₂NC₆H₄J)₂(DH)₂] Br;
4. [Co (p-H₂NC₆H₄J)₂(DH)₂] NO₃·H₂O.
5. [Co (p-H₂NC₆H₄NO₂)₂(DH)₂] Br·2H₂O

4. Для изученных диоксиминов кобальта выявлена изомерия, зависящая от положения заместителя в бензольном ядре, и координационная полимерия.

Поступило в редакцию
3 мая 1954 г.

Кишиневский Государственный
университет

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Чугаев. Исследования в области комплексных соединений. М., 1906; ЖРХО, 1909, 41, 1332.
2. Л. А. Чугаев. Ber., 1907, 40, 3498.
3. А. В. Аблов. Bull. Soc. chim. 1940, [5], 7, 151.
4. F. Feigl, H. Rubinstein. Lieb. Ann., 1923, 433, 183.
5. E. Thilo, H. Heilborn. Ber., 1931, 64, 1441.
6. L. Cambi, C. Coriselli. Gazz. chim. ital., 1936, 66, 81.
7. Л. А. Чугаев. Ber., 1908, 41, 2226; ЖРХО, 1909, 41, 1355.
8. A. Werner, A. Miolatti. Z. phys. Chem., 1894, 14, 514.
9. А. В. Аблов. Настоящий выпуск, стр. 67.
10. Л. А. Чугаев. Ber., 1906, 39, 2692.