

А. В. БАБАЕВА и И. Е. БУКОЛОВ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ С ГИДРОКСИЛАМИНОМ

Комплексные соединения, содержащие гидроксилламин, известны для многих металлов. Уже к концу прошлого столетия были получены гидроксилламинные комплексы двухвалентной платины, кобальта, никеля, марганца, меди, магния, кальция, стронция, ртути и др. металлов [1]. Благодаря работам Л. А. Чугаева и И. И. Черныева [2] и их учеников [3] значительно расширены данные по гидроксилламинным соединениям палладия и платины.

Взаимодействие солей никеля с гидроксилламином изучалось в 1899 г. Уленгутом [4]. Обработывая насыщенный водный раствор сернокислого никеля избытком свободного гидроксилламина, он получил вишнево-красный раствор, из которого этиловый спирт высадил блестящие красного цвета кристаллы $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_6] \text{SO}_4$. При нагревании выше 90° это соединение отщепляет гидроксилламин, и окраска становится голубой, затем зеленой и, наконец, белой. Вода и большое количество спирта также разлагают комплекс с образованием соединения белого цвета.

Воздействуя на иодистый никель избытком гидроксилламина, мы выделили гексагидроксилламинникеллоидид $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_6] \text{I}_2$, в виде длинных фиолетово-красных игольчатых кристаллов, легко разлагающихся водой. В этом соединении было определено содержание никеля при помощи диметилглиоксима.

Навеска, г	Найдено Ni, г	Найдено Ni, %	Вычислено Ni, %
0,0832	0,0097	11,65	11,49
0,1171	0,0138	11,78	

$[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_6] \text{Cl}_2$ менее устойчив, чем сульфат и иодид. Уже при высушивании в эксикаторе над хлористым кальцием он теряет гидроксилламин. Для синтеза упомянутых гексаминов можно применять и соли гидроксилламина, освобождая из них основание рассчитанным количеством щелочи. Во всех случаях при прибавлении гидроксилламина сначала наблюдается появление синей окраски, переходящей при избытке гидроксилламина в розовую, а затем в красную. Это изменение цвета заставляет предполагать образование в растворе промежуточных соединений с меньшим содержанием гидроксилламина. Вопросу выделения и изучения этих соединений и посвящено настоящее исследование.

Наши опыты показали, что при соотношении $\text{NiCl}_2 : \text{NH}_2\text{OH} = 1 : 4$ на холоду получают водные растворы синего цвета с одновременным образованием плохо растворимого мелкокристаллического осадка голубовато-зеленого цвета. Упаривание синего раствора при комнатной температуре в эксикаторе над хлористым кальцием приводит к выделению красивых блестящих кристаллов интенсивно синего цвета, моноклинной системы с показателями преломления: $N_g = 1,698$; $N_m = 1,664$; $N_p = 1,606$ (определено С. С. Бацановым).

Данные анализа этих кристаллов соответствуют тетрагидроксиламиновому соединению никеля $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Cl}_2$.

Навеска, г	Найдено Ni, г	Найдено Ni, %	Вычислено Ni, %
0,1105	0,0237	21,44	22,31
0,1614	0,0351	21,74	
0,1104	0,0241	21,83	

Навеска, г	Найдено Cl, г	Найдено Cl, %	Вычислено Cl, %
0,1009	0,0282	27,94	27,51
0,1019	0,0277	27,18	
0,1564	0,0428	27,36	

0,00769 г вещества дали 1,49 мл N_2 при $t = 23^\circ$; $p = 760$ мм рт. ст.

Найдено: N — 21,44%

Вычислено: N — 21,45%

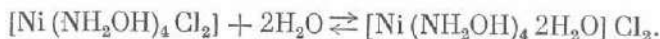
Кристаллы $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Cl}_2$ на воздухе со временем теряют блеск. Соединение не растворимо в органических растворителях, но хорошо растворимо в воде. Перекристаллизацию из воды следует вести в присутствии небольшого количества солей гидроксиламина, так как в противном случае при концентрировании раствора имеет место образование зеленовато-голубого осадка.

Водный раствор $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Cl}_2$ восстанавливает соли серебра. Концентрированная азотная кислота и перекись водорода разлагают комплекс, так как идет окисление гидроксиламина.

В соединении $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Cl}_2$ координационное число никеля равно шести, но известны также комплексные соединения никеля, где последний проявляет координационное число четыре, например, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2]$ и др. Наряду с этим существует соединение $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$, в котором координационное число можно принять и за четыре, и за шесть, так как необходимых химических или физико-химических данных для выбора того или другого координационного числа не имеется. Рентгеноструктурное исследование $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2$, проведенное М. А. Порай-Кошицем [5], дает основание принять координационное число для тетраминов никеля равным шести.

Измерение молекулярной электропроводности $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Cl}_2$ во времени и с разведением показывает, что уже в начальный момент имеет место переход хлора в ионное состояние.

Гидратационный процесс выражается уравнением



Молекулярная электропроводность $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Cl}_2$ во времени

$v = 50$ л/моль, $t = 25^\circ$:							
Время, мин.	5	10	30	180	360		
μ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$	191,5	199	202	205	214		
$v = 100$ л/моль; $t = 25^\circ$:							
Время, мин.	5	15	30	60	120	240	480
μ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$	220	226	228	231	235	236	244
$v = 1000$ л/моль; $t = 25^\circ$:							
Время, мин.	5	10	15	30	60	120	360
μ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$	227	250	256	260	263	267	276

Обменная реакция $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Cl}_2$ с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ привела к образованию $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$.

Хлороплатинит калия K_2PtCl_4 при взаимодействии с $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Cl}_2$ превратился в $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4]\text{Cl}_2$, что следует объяснить большей прочностью связи $\text{Pt}-\text{NH}_2\text{OH}$ по сравнению с $\text{Ni}-\text{NH}_2\text{OH}$.

Как указывалось выше, при действии гидроксиламина на хлористый никель, кроме $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Cl}_2$, образуется голубовато-зеленое, плохо растворимое в воде, мелкокристаллическое вещество. Оно выделялось нами неоднократно и было проанализировано на содержание никеля, хлора и азота.

Навеска, г	Найдено Ni, г	Найдено Ni, %		
0,1151	0,0359	31,44		
0,1074	0,0332	30,70		
0,1170	0,0358	30,58		
0,0879	0,0278	31,05		
	Найдено Cl, г	Найдено Cl, %		
0,1671	0,04040	26,35		
0,0976	0,0259	26,02		
0,0901	0,0238	26,42		
0,1023	0,0271	26,58		
	Найдено N_2 , мл	Найдено при		Найдено азота, %
		t , $^\circ\text{C}$	p , мм рт. ст.	
0,00835	1,28	25	762	17,34
0,00447	0,72	25	762	17,80
0,00896	1,365	21	757,5	17,01
0,00586	0,910	23	757	17,18

Отношение $Ni : Cl : NH_2OH = 2 : 3 : 5$, что соответствует эмпирической формуле $Ni_2Cl_3(NH_2OH)_5$. Выяснение строения этого соединения требует дальнейшего исследования.

Поступило в редакцию
2 апреля 1955 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Lossen. Ann., 1871, 160, 242; Alexander. Lieb. Ann., 1888, 246, 239.
2. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1920, вып. 1, 29.
3. В. И. Горемыкин. Изв. АН СССР, 1944, № 2—3, 105; 1947, № 3, 241; А. В. Бабаева и М. А. Мосягина. ДАН СССР, 1950, № 2, 74.
4. Ulenhuth. Ann., 1889, 332, 307.
5. М. А. Порай-Кошиц. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1954, вып. 10, 117.