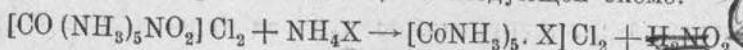


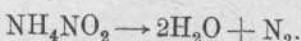
И. И. ЧЕРНЯЕВ и Я. Я. ПЛАКАН

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ АММОНИЙНЫМИ СОЛЯМИ И КОМПЛЕКСНЫМИ НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ КОБАЛЬТА

Реакция между нитросоединениями кобальта и аммонийными солями галогенов протекает, вероятнее всего, по следующей схеме:



с последующим разложением:



Аммониевый катион  $\text{NH}_4^+$  производит восстановление азота нитрогруппы. Молекулы выделяющегося азота являются одновременно продуктами и восстановления и окисления, так как образуются из восстановленного азота нитрогруппы и окисленного азота аммониевого катиона.

Ясно, что в реакциях между нитросоединениями кобальта и аммонийными солями весьма важную роль играет водород аммониевого катиона.

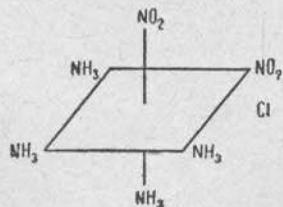
Проделанные нами опыты с хлористым, бромистым и иодистым аммонием еще раз подтвердили положение, что для определенных реакций вовсе не безразлична природа аниона, связанного с аммонием. В наших опытах только иод дал количественный выход азота из нитрогруппы. Скорость и предел выделения азота возрастают от хлора к иоду:



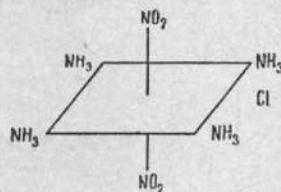
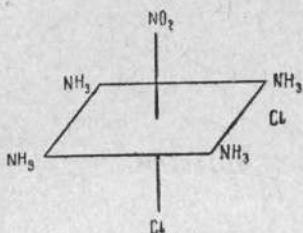
### Получение нитросоединений

Всего синтезировано для данного исследования по методу Иоргенсена 7 нижеследующих комплексов кобальта:

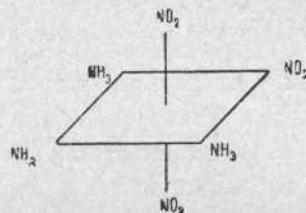
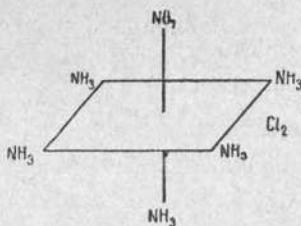
- 1) нитропентаминокобальтихлорид  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoNO}_2]\text{Cl}_2$ ;



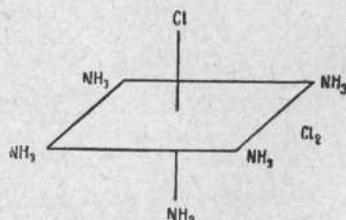
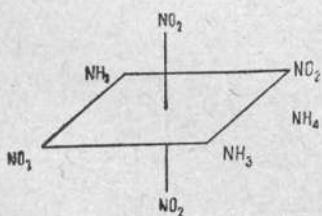
- 2) нитрохлоротетраминокобальтихлорид  $[(\text{NH}_3)_4\text{CoNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ -1,6 (транс);  
 3) динитро-(1,6)-тетраминокобальтихлорид (транс)  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ ;



- 4) динитро-(1,2)-тетраминокобальтихлорид (дис)  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ ;  
 5) тринитротриаминокобальт  $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$ ;



- 6) тетранитродиаминокобальтиат аммония  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$ ;  
 7) хлоропентамиминокобальтихлорид  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}]\text{Cl}_2$ .



Эти комплексы синтезируются легко. Так как методы Иергенсена общизвестны, то мы на них останавливаться не будем. Заметим лишь, что из всех названных комплексных соединений самым чувствительным к небольшому избытку аммиака оказывается тетранитродиаминокобальтиат аммония  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$ . Если следовать цифровым данным, опубликованным в русской учебной литературе (1) и брать на 45 г кристаллического хлористого кобальта 25 см<sup>3</sup> 20%-ного аммиака, то тетранитрита получается весьма мало, а вместо него образуется тринитротриаминокобальт, что было подтверждено не только анализом, но и определением молекулярной электропроводности, давшей при 25° следующие цифры:

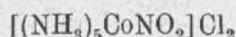
$$\mu_{1000} = 11.5; \text{ через сутки } \mu_{1000} = 42,$$

т. е. соль — неэлектролит.

Для получения этого тетранитрита Р. Вейнланд (2) берет на 1 граммолекулу хлористого кобальта несколько меньше аммиака, а именно 0.72 граммолекулы. Мы берем еще меньше (на 45 г  $\text{CoCl}_2$  берем 12.5 см<sup>3</sup> 20%-ного аммиака) и получаем химически чистый тетранитрат.

Синтезированные комплексы исследовались прежде всего соответствующими качественными реакциями (3). Затем было определено в каждом комплексе количество кобальта и по мере надобности — количество хлора, а в процессе дальнейшей работы — количество азота в нитрогруппах.

Получены следующие данные:

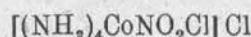


#### Определение кобальта

0.4018 г комплексной соли дали	0.0588 г	$\text{CoSO}_4$ ; $\text{Co} = 21.96\%$
0.1339 »	»	» $= 22.86$
0.1495 »	»	» $= 22.36$
0.1280 »	»	» $= 22.43$
0.2933 »	»	» $= 22.26$
Среднее . . . . .		22.31%
Теория . . . . .		22.68

#### Определение хлора

0.4190 г комплексной соли дали 0.1273 г  $\text{AgCl}$ ;  $\text{Cl} = 26.46\%$ . Теория . . 27.17.



#### Определение кобальта

0.1311 г комплексной соли дали	0.0332 г	$\text{CoSO}_4$ ; $\text{Co} = 24.13\%$
0.1345 »	»	» $= 23.55$
Среднее . . . . .		23.84%
Теория . . . . .		24.18

## Определение хлора

0.1460 г комплексной соли дали 0.1723 г AgCl; Cl = 29.19%	
0.1341 » » » 0.1580 » » = 29.15	
0.2043 » » » 0.2468 » » = 29.88	
	Среднее . . . . . 29.44%
	Теория . . . . . 29.06

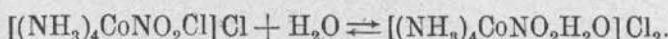
С. И. Хорунженков определил молекулярную электропроводность этого комплекса и получил при температуре 25°C следующие результаты:

$$\begin{aligned}\mu_{500} &= 241.5 \\ \mu_{1000} &= 256.2 \\ \mu_{2000} &= 260.0 \\ \mu_{6000} &= 262.8\end{aligned}$$

Соль ведет себя как тройной электролит, несмотря на то, что по формуле она должна быть двойным.

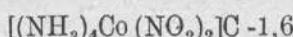
Очевидно, сказалось транс-влияние нитрогруппы в транс-нитрохлоридах и еще раз была подтверждена гипотеза И. И. Черняева о транс-влиянии (4).

Внутрисферный хлор стал настолько подвижным, что диссоциировал из внутренней сферы:



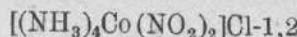
Это сказалось с очевидностью не только на молекулярной электропроводности, изменяющейся с разбавлением и не изменяющейся во времени, но и на процессе количественного определения хлора при помощи нитрата серебра.

Раствор  $\text{AgNO}_3$  в обычных условиях, без нагревания, осаждал сразу оба хлора — и внешний и внутренний. Результаты вполне совпадали с цифрами, полученными при определении хлора путем разрушения комплекса прокаливанием с содой.



## Определение кобальта

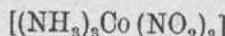
0.1356 г кроцеосоли дали 0.0825 г $\text{CoSO}_4$ ; Co = 23.13%	
0.0112 » » » 0.0070 » » » = 23.77	
0.0189 » » » 0.0118 » » » = 22.74	
0.1253 » » » 0.0764 » » » = 23.19	
	Среднее . . . . . 23.46%
	Теория . . . . . 23.45



## Определение кобальта

0.1470 г флявосоли дали 0.0914 г  $\text{CoSO}_4$ ; Co = 23.64%  
 0.1035 » » » 0.0616 » » = 22.63

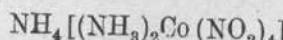
Среднее . . . . . 23.13%  
 Теория . . . . . 23.16



## Определение кобальта

0.1173 г комплексной соли дали 0.0743 г  $\text{CoSO}_4$ ; Co = 24.09%  
 0.1434 » » » 0.0905 » » = 24.00

Среднее . . . . . 24.04%  
 Теория . . . . . 24.76



## Определение кобальта

0.1316 г комплексной соли дали 0.0632 г  $\text{CoSO}_4$ ; Co = 18.26%  
 0.1336 » » » 0.0645 » » = 18.36  
 0.1167 » » » 0.0613 » » = 19.97  
 0.1848 » » » 0.0993 » » = 20.43

Среднее . . . . . 19.26%  
 Теория . . . . . 19.97

## Метод работы

Нами применялся метод И. И. Черняева (5) для количественного определения азота, связанного с платиной в виде нитрогруппы. Сущность метода заключается в выделении азота из нитрогрупп при действии хлористого аммония на нитросоединения.

И. И. Черняев и Л. Ю. Генниг выработали этот метод, главным образом, на нитросоединениях платины и лишь в нескольких случаях пользовались нитросоединениями иридия и родия. Мы ставили своею целью расширить метод, проверив его на нитросоединениях кобальта, и испробовать действие на нитросоединения других аммонийных солей.

Мы пользовались установкой, которая в принципе не отличается от установки И. И. Черняева и Л. Ю. Генниг. Мы ввели лишь незначительные изменения. Источником углекислого газа вместо прибора Киппа у нас служил прибор Сен-Клер-Девиля, что оказалось более удобным при продолжительной работе.

Весьма важным моментом в работе является правильное и равномерное нагревание. Уже И. И. Черняев и Л. Ю. Генниг констатировали, что электрическое нагревание для этой цели лучше газового. Мы применяли

только электрическое нагревание и убедились, что и в этом случае не безразлично, как производится нагревание. Если круглодонная колбочка, служащая для проведения реакции, нагревается только снизу, то в верхних, более холодных частях ее, вода конденсируется и стекает на более горячие места, отчего нередко колбочка трескается и опыт гибнет. Во избежание этого мы испробовали два способа нагревания: ванны с насыщенными растворами солей или с концентрированной серной кислотой, или песчаную баню, зарывая колбочку глубоко в песок.

Однако наилучшим оказалось нагревание реакционной колбочки слоем нагретого воздуха. Для этой цели колбочка опускалась в достаточно большую и глубокую тигельную печь таким образом, чтобы ни дно, ни стенки ее не касались печи. Нагревание регулировалось реостатом. Однако и этот лучший прием имел свои неудобства. Во-первых, наблюдать за ходом реакции можно было только сверху, приподняв крышку печи и пуская сверху свет. Во-вторых, на колбочке от высокой температуры заметно портилась каучуковая пробка, так как колбочку опускали в печь почти до пробки.

Более важным изменением установки было введение между круглодонной колбочкой и аппаратом для приема азота (аппарат Шиффа) небольшого холодильничка. Вызвано это было тем, что горячие продукты реакции — азот и пары воды — расширяли каучуковую трубку и она пропускала в стенках воздух. Вообще мы придерживались принципа — большие стекла и меньше каучуковых смычек между круглодонной колбочкой и аппаратом Шиффа.

Опыты производились следующим образом (5). В круглодонную колбочку емкостью не больше 70—80 см<sup>3</sup> помещалась навеска исследуемого комплекса и туда же приливалось 20 см<sup>3</sup> насыщенного раствора аммонийной соли. Колбочка затыкалась резиновой пробкой, сквозь которую проходила двойная стеклянная трубка. Внутренняя, более узкая трубочка доходила почти до уровня раствора в колбочке, была соединена с аппаратом Сен-Клер-Девиля и служила для заполнения системы углекислым газом.

Наружная трубка не опускалась в колбочку ниже пробки и через холодильник отводила азот и пары воды в аппарат для собирания азота (аппарат Шиффа). Аппарат Шиффа заполнялся крепким (30% и крепче) раствором едкого кали. Сначала сильной струей углекислоты из прибора вытеснялся воздух, а затем круглодонная колбочка в тигельной печи подогревалась до кипения и выше. Почти во всех случаях реакция доводилась до сухого остатка и появления паров аммонийной соли. По окончании реакции оставшийся в колбочке и трубке азот вытеснялся в аппарат Шиффа новым количеством углекислого газа. Через несколько часов, когда можно было считать, что весь углекислый газ поглотился едким кали, азот из прибора Шиффа переводился в азотометр с делениями до

0.1 см<sup>3</sup>. Через некоторое время производился отсчет объема, температуры и давления.

Реакция, как мы уже упоминали, дает двойной объем азота: азот нитрогруппы плюс азот прореагированной аммонийной соли. Это обстоятельство увеличивает ценность метода, так как все ошибки опыта делятся пополам, на что указывают и авторы метода. Кроме того на точность определения сравнительно мало, по мнению авторов, влияет газ, растворенный в воде, и те случайные примеси газов, которые обычно находятся в мраморе (6).

### Действие хлористого аммония

Навески исследуемого комплекса колебались от 0.1 до 0.2 г. Насыщенный раствор хлористого аммония брался во всех случаях в объеме в 20 см<sup>3</sup>, хотя вполне достаточным количеством надо признать уже 10 см<sup>3</sup>.

Начало реакции приблизительно совпадало с началом кипения раствора при температуре несколько выше 100°. Однако, температуру тигельной печи мы все время равномерно поднимали. К моменту появления сухого остатка и начала разложения аммонийной соли — признака, считавшегося бесспорно концом реакции — температура тигельной печи достигала 270°, а в некоторых случаях была еще выше.

Температура колбочки с реагирующими веществами была несколько ниже показаний термометра, так как последний висел в тигельной печи

Навеска	V	t°	H	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1345	9.9	15.8	736.6	3.81	5.36	-1.55
0.1349	8.6	15.3	740.6	3.71	5.36	-1.65
0.1098	7.0	16.6	750.6	4.03	5.36	-1.33
0.1329	8.6	16.6	757.9	3.79	5.36	-1.57
0.1437	9.1	17.1	758.0	3.72	5.36	-1.64
0.1391	9.6	16.5	753.6	4.93	5.36	-1.33
0.1109	7.7	16.4	748.0	4.03	5.36	-1.33
0.1096	7.7	17.6	743.1	3.93	5.36	-1.43
0.1225	8.3	17.7	754.0	3.95	5.36	-1.41
0.1214	8.1	17.7	754.0	3.88	5.36	-1.48
0.1047	7.3	17.9	752.7	4.05	5.36	-1.31
0.1883	11.6	18.0	752.5	3.58	5.36	-1.78
Средняя разница из 12 опытов . . . . .						-1.48

Из всего имеющегося в нитрогруппе  $[(\text{NH}_3)_5 \text{CoNO}_2] \text{Cl}_2$  азота выделилось 72.39%.

между ее стенкой и колбочкой, был, следовательно, ближе к месту непосредственного нагрева и давал преувеличенные показания.

Общая продолжительность эксперимента, не считая выдерживания собранного азота в аппарате Шиффа над едким кали, колебалась от 2 до 3 час., в зависимости от того, была ли печь до начала опыта прогрета, или нет. Продолжительность самой химической реакции — около 30 мин.

Результаты реакций между нитропентаминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}\cdot\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  и хлористым аммонием выражены данными (см. табл. на стр. 129).

Реакция между хлоронитротетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}\cdot\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}-1,6$  и хлористым амmonием дала следующие результаты:

Навеска	V	t°	H	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1244	8.0	16.5	758.6	3.78	5.74	-1.96
0.1114	6.9	15.4	756.5	3.65	5.74	-2.09
0.1256	8.4	14.9	746.2	3.89	5.74	-1.85
0.1240	8.5	15.0	746.5	3.99	5.74	-1.75
0.1223	8.0	15.2	746.5	3.81	5.74	-1.93
0.1256	8.6	15.6	745.8	3.97	5.74	-1.77
0.2151	13.0	15.7	746.2	3.57	5.74	-2.24
Средняя разница из 7 опытов . . . . .						-1.94

Из всего имеющегося в нитрогруппе  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$  азота выделилось 66.20%.

Реакция между динитро-(1,6)-тетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}\cdot(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  и хлористым аммонием дала следующие результаты:

Навеска	V	t°	H	N в %	Теория в %	Разница в %
0.4002	17.0	15.3	751.7	9.94	11.00	-1.06
0.1157	18.5	15.9	749.8	9.99	11.00	-1.01
0.1633	26.4	16.9	758.0	9.49	11.00	-1.51
0.0924	15.4	15.0	754.3	9.80	11.00	-1.20
0.1338	21.7	15.7	751.0	9.46	11.00	-1.54
0.1736	28.0	14.0	751.9	9.49	11.00	-1.51
0.1054	16.7	16.8	757.9	9.30	11.00	-1.70
0.1906	27.8	16.6	760.6	8.59	11.00	-2.41
0.1416	22.2	16.0	744.8	9.08	11.00	-1.92
Средняя разница из 9 опытов . . . . .						-1.54

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}\cdot(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}-1,6$  азота выделилось 86.00%.

Реакция между динитро-(1,2)-тетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  и хлористым аммонием дала следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.4333	22.7	16.7	728.9	9.75	11.00	-1.25
0.1396	22.7	15.3	755.8	9.58	11.00	-1.42
0.1086	18.1	15.0	755.1	9.81	11.00	-1.19
0.1564	23.2	15.1	755.1	8.74	11.00	-2.26
Средняя разница из 4 опытов . . . . .						-1.53

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  1,2 азота выделилось 86.09%.

Реакция между тринитротриаминкобальтом  $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$  и хлористым аммонием дала следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.4306	33.7	14.1	757.6	15.30	16.94	-1.64
0.4547	37.5	13.4	731.5	13.96	16.94	-2.98
0.4552	37.5	12.1	752.4	14.32	16.94	-2.62
0.4229	31.0	11.5	744.9	14.86	16.94	-2.08
0.4017	25.7	10.7	749.0	14.97	16.94	-1.97
0.4073	26.5	17.2	753.1	14.40	16.94	-2.54
0.4219	30.7	16.0	739.0	14.46	16.94	-2.48
0.4132	29.8	15.7	752.9	15.40	16.94	-1.54
0.4772	47.7	16.0	752.3	15.73	16.94	-1.21
0.4647	44.5	16.4	738.2	15.50	16.94	-1.44
0.4379	35.9	14.0	738.5	15.05	16.94	-1.89
0.2816	70.0	16.5	749.2	14.42	16.94	-2.52
0.4406	34.9	17.1	749.4	14.41	16.94	-2.53
0.4179	29.4	16.1	740.6	14.36	16.94	-2.58
0.4421	36.3	17.4	738.9	14.52	16.94	-2.32
0.4434	36.0	14.8	755.4	14.78	16.94	-2.16
0.4192	30.2	16.2	758.2	14.92	16.94	-2.02
Средняя разница из 17 опытов . . . . .						-2.15

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$  азота выделилось 87.31%.

Реакция между тетранитродиаминокобальтиатом аммония  $\text{NH}_4 [(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_4]$  и хлористым аммонием дала следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> °	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1656	47.4	16.3	743.7	16.55	18.99	- 2.44
0.1090	32.8	16.3	743.7	17.40	18.99	- 1.59
0.1118	32.4	16.1	737.8	16.62	18.99	- 2.37
0.1423	40.9	15.5	754.0	16.84	18.99	- 2.15
0.1001	28.5	15.8	746.0	16.50	18.99	- 2.49
0.1262	36.2	15.8	746.0	16.63	18.99	- 2.36
Средняя разница из 6 опытов . . . . .						- 2.22

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $\text{NH}_4 [(\text{NH}_3)_2 \text{Co}(\text{NO}_2)_4]$  азота выделилось 88.26%.

Мы проделали с хлористым аммонием больше всего опытов по сравнению с другими аммонийными солями, желая на большем числе данных проверить метод И. И. Черняева, выработанный им совместно с Л. Ю. Геннигом, как известно, на нитросоединениях платины. Если реакция между хлористым аммонием и нитросоединениями платины (а также нитросоединениями иридия и родия) идет количественно (5), то этого нельзя утверждать относительно нитросоединений кобальта. Реакция между хлористым аммонием и нитросоединениями кобальта не дает количественного выхода азота из нитрогруппы. Очевидно, связь между нитрогруппами и центральным атомом в комплексах кобальта прочнее, чем в комплексах платины, иридия или родия.

Неполный выход азота может зависеть или от неполноты протекания первой фазы реакции  $[(\text{NH}_3)_5 \text{CoNO}_2] \text{Cl}_2 + \text{NH}_4 \text{Cl} \rightarrow [(\text{NH}_3)_5 \text{CoCl}] \text{Cl}_2 + \text{NH}_4 \text{NO}_2$ , или от неполноты разложения  $\text{NH}_4 \text{NO}_2$ , что, конечно, менее вероятно.

Наша работа, как это будет видно ниже, подтвердила положение, выдвиннутое И. И. Черняевым (7), относительно очередности разрушения нитрогрупп.

Можно считать довольно твердо установленным, что в реакции между нитросоединением и хлористым аммонием сначала разрушается одна нитрогруппа, потом другая и третья, причем последняя нитрогруппа не дает количественного выхода азота. По мере отхода других нитрогрупп последняя приобретает более тесную связь с центральным атомом.

Довольно интересные данные получаются при попытке решить вопрос, какая «часть» последней нитрогруппы остается с центральным атомом. Как видно из наших примеров с хлористым аммонием, — это более или менее постоянная величина для комплексов кобальта и равна меньше половины нитрогруппы:

Комплекс	% выделившегося из нитрогруппы азота	% всего азота в нитрогруппах	% азота на 1 нитрогруппу	Количество разруш. нитрогрупп	Часть последней нитрогруппы, оставшаяся при центр. атоме
$[(\text{NH}_3)_5 \text{CoNO}_2] \text{Cl}_2$	72.39	5.36	100	0.72	0.28
$[(\text{NH}_3)_4 \text{CoNO}_2 \text{Cl}] \text{Cl}-1,6$	66.20	5.74	100	0.66	0.34
$[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{NO}_2)_2] \text{Cl}-1,6$	86.00	11.00	50	1.72	0.28
$[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{NO}_2)_2] \text{Cl}-1,2$	86.09	11.00	50	1.72	0.28
$[(\text{NH}_3)_3 \text{Co}(\text{NO}_2)_3]$	87.31	16.94	33.33	2.62	0.38
$\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2 \text{Co}(\text{NO}_2)_4]$	88.26	18.99	25	3.53	0.47

Последняя графа, кроме случая с тетранитритом, дает довольно близкие цифры.

Интересно отметить, что в этом случае не сказалась разница между цис- и транс-соединениями, хотя у флавосолей  $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{NO}_2)_2] \text{Cl}-1,2$  обе нитрогруппы при действии соляной кислоты отходят одновременно (8), чего нет у кроцеосолей.

### Действие бромистого аммония

Условия работы с бромистым аммонием и нитросоединениями кобальта были такие же, как и при работе с хлористым аммонием. Навески брались в том же количестве, насыщенный раствор бромистого аммония — 20 см<sup>3</sup>,

Навеска	V	t°	H	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1020	9.0	18.7	713.4	4.83	5.36	- 0.53
0.1432	13.6	18.8	718.6	5.25	5.36	- 0.11
0.1671	12.6	16.0	745.0	4.37	5.36	- 0.99
0.1069	10.1	17.5	737.2	5.37	5.36	+ 0.01
Средняя разница из 4 опытов						- 0.41

Из всего имеющегося в нитрогруппе  $[(\text{NH}_3)_5 \text{CoNO}_2] \text{Cl}_2$  азота выделилось 92.85%.

температура нагрева и продолжительность опытов тоже соответствовали условиям работы с хлористым аммонием.

Реакция между нитропентаминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoNO}_2]\text{Cl}_2$  и бромистым аммонием дала результаты (см. табл. в конце стр. 133).

Реакции между нитрохлоротетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}\cdot\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$  и бромистым аммонием дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1121	8.6	16.8	757.4	4.51	5.74	- 1.22
0.1219	9.0	16.2	757.0	4.34	5.74	- 1.40
0.1470	11.5	16.0	757.5	4.60	5.74	- 1.14
0.1104	8.7	17.2	724.3	4.42	5.74	- 1.32
0.1282	9.4	16.0	768.2	4.35	5.74	- 1.39
0.1209	8.6	16.0	762.4	4.21	5.74	- 1.53
0.1094	8.0	16.1	762.4	4.33	5.74	- 1.41
Средняя разница из 7 опытов . . . . .						- 1.35

Из всего имеющегося в нитрогруппе  $[(\text{NH}_3)_4\text{CoNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$  азота выделилось 76.48%.

Реакция между динитро- (1,6)-тетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}\cdot(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  и бромистым аммонием дала следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1289	24.0	17.3	727.4	10.48	11.00	- 0.52
0.2161	41.2	17.3	727.4	10.73	11.00	- 0.27
0.1180	21.3	17.4	748.0	10.45	11.00	- 0.55
0.1672	31.3	17.9	743.3	10.73	11.00	- 0.27
0.2008	37.8	18.5	743.0	10.79	11.00	- 0.21
0.1145	20.8	15.9	757.1	10.68	11.00	- 0.32
0.2060	36.3	15.9	757.1	10.37	11.00	- 0.63
0.2128	37.8	15.3	749.5	10.39	11.00	- 0.61
0.1767	31.6	15.3	749.5	10.46	11.00	- 0.54
Средняя разница из 9 опытов . . . . .						- 0.44

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}\cdot 1.6$  азота выделилось 96.00%.

Реакции между динитро-(1,2)-тетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  и бромистым аммонием дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1056	17.7	16.5	738.9	9.59	11.00	-1.41
0.1345	23.6	15.7	737.7	10.06	11.00	-0.94
0.1125	18.2	15.7	737.7	9.28	11.00	-1.72
0.1251	21.1	15.7	737.7	9.67	11.00	-1.33
Средняя разница из 5 опытов . . . . .						-1.35

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ -1,2 азота выделилось 87.73%.

Реакции между тринитротриаминокобальтом  $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$  и бромистым аммонием дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1407	37.9	17.9	722.6	15.03	16.94	-1.91
0.1358	35.5	16.2	749.9	15.23	16.94	-1.71
0.1409	37.4	16.2	749.9	15.47	16.94	-1.47
0.1446	38.0	17.2	745.7	15.18	16.94	-1.76
0.1686	44.0	17.2	745.7	15.07	16.94	-1.87
0.1651	43.0	17.6	748.5	15.06	16.94	-1.88
0.1007	26.7	17.6	748.7	15.32	16.94	-1.62
0.1047	27.1	17.3	754.1	15.11	16.94	-1.83
0.1578	39.5	17.3	754.5	14.64	16.94	-2.30
0.1210	30.7	16.0	763.2	15.04	16.94	-1.90
Средняя разница из 10 опытов . . . . .						-1.82

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$  азота выделилось 89.26%.

Реакции между тетранитродиаминокобальтиатом аммония  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_4]$  и бромистым аммонием дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> °	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1619	46.0	17.9	742.2	16.27	18.99	-2.72
0.1859	54.5	18.0	742.2	16.79	18.99	-2.20
0.1268	40.7	17.9	722.6	17.91	18.99	-1.08
0.1074	31.1	16.4	757.7	17.06	18.99	-1.93
0.1011	29.0	16.4	757.7	16.90	18.99	-2.09
0.1048	29.7	16.4	757.7	16.69	18.99	-2.30

Средняя разница из 6 опытов . . . . . -2.05

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$  азота выделилось 9.20%.

Реакции между нитросоединениями кобальта и бромистым аммонием, как и реакции с хлористым аммонием, не дают количественного выхода азота из нитрогрупп. По сравнению с хлористым аммонием бромистый во всех случаях дает большие выходы. Это особенно сказалось на обоих мононитритах и кроцеосоли. При реакции с бромистым аммонием довольно резко сказалась разница между кроцео- и флавосолями. Нитрогруппы в транс-положении, как более подвижные, выделили большее количество азота. Реакции с хлористым аммонием этой разницы не показали.

#### Действие иодистого аммония

Условия работы были в точности такие же, как при опытах с хлористым и бромистым аммонием.

Реакции между нитропентаминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoNO}_2]\text{Cl}_2$  и иодистым аммонием дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> °	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1359	12.7	17.8	744.5	5.37	5.36	+0.01
0.1992	48.6	17.9	746.6	6.38	5.36	+0.02
0.1608	15.3	16.7	736.7	5.43	5.36	+0.07
0.4196	44.2	16.7	736.7	5.35	5.36	-0.01

Средняя разница из 4 опытов . . . . . +0.02

Из всего имеющегося в нитрогруппе  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoNO}_2]\text{Cl}_2$  азота выделилось 100%.

Реакции между нитрохлоротетраминокобальтихлоридом  $1,6\text{-}\{(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{CoNO}_2\text{Cl}\}\text{Cl}$  и иодистым аммонием дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1497	16.6	16.6	745.7	6.40	5.74	+ 0.66
0.1044	10.4	16.7	745.9	5.75	5.74	+ 0.01
0.1316	13.1	16.7	745.9	5.75	5.74	+ 0.01
0.1078	11.0	15.7	762.9	6.05	5.74	+ 0.31
0.1934	19.0	15.2	757.7	5.81	5.74	+ 0.07
Средняя разница из 5 опытов . . . . .						+ 0.21

Из всего имеющегося в нитрогруппе  $1,6\text{-}\{(\text{NH}_3)_4 \text{CoNO}_2\text{Cl}\}\text{Cl}$  азота выделилось 100%.

Реакции между динитро- (1,6)- тетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  и иодистым аммонием дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1080	21.5	15.6	747.1	11.55	11.00	+ 0.55
0.1338	27.4	15.6	747.1	11.88	11.00	+ 0.88
0.1127	20.8	16.0	749.4	10.74	11.00	- 0.26
0.2068	41.5	16.7	749.4	11.64	11.00	+ 0.64
0.1901	36.7	16.8	754.1	11.27	11.00	+ 0.27
0.1104	11.0	18.4	746.4	11.47	11.00	+ 0.47
Средняя разница из 6 опытов . . . . .						+ 0.43

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ -1,6 азота выделилось 100%.

Реакции между динитро-(1,2)-тетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2] \text{Cl}$  и иодистым аммонием дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> °	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1558	20.6	15.9	755.7	11.44	11.00	+ 0.44
0.1053	19.2	15.9	755.7	10.71	11.00	- 0.29
0.1102	20.3	16.1	755.7	10.82	11.00	- 0.18
0.1041	20.3	16.6	745.0	11.25	11.00	+ 0.25
Средняя разница из 4 опытов . . . . .						+ 0.05

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{NO}_2)_2] \text{Cl}$ -1,2 азота выделилось 100%.

Реакции между тринитротриаминокобальтом  $[(\text{NH}_3)_3 \text{Co}(\text{NO}_2)_3]$  и иодистым аммонием дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> °	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1553	44.4	16.7	743.4	16.45	16.94	- 0.49
0.1180	35.0	14.7	731.9	16.93	16.94	- 0.01
0.1573	46.5	16.6	737.1	16.99	16.94	+ 0.05
0.1103	33.0	14.6	737.1	17.19	16.94	+ 0.25
0.1642	48.0	15.3	739.2	16.85	16.94	- 0.09
0.1110	33.1	14.8	737.6	17.16	16.94	+ 0.22
0.1462	41.7	14.8	737.6	16.41	16.94	- 0.53
0.1516	45.9	15.7	735.1	17.29	16.94	+ 0.35
Средняя разница из 8 опытов . . . . .						- 0.03

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_3 \text{Co}(\text{NO}_2)_3]$  азота выделилось 100%.

Реакции между тетранитродиаминокобальтиатом аммония  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_4]$  и иодистым аммонием дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> °	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1031	33.6	16.5	754.2	19.03	18.99	+ 0.04
0.1090	35.2	17.1	757.4	18.93	18.99	- 0.06
0.1459	47.2	17.1	757.4	18.96	18.99	- 0.03
0.1022	33.2	18.6	754.3	18.84	18.99	- 0.15
Средняя разница из 4 опытов . . . . .						- 0.05

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$  азота выделилось 100%.

Из опытов с нитросоединениями кобальта и иодистым аммонием видно, что азот, содержащийся в нитрогруппах, выделяется количественно.

С целью проверки этого положения нами был поставлен так называемый «глухой опыт» (без комплексной соли, содержащей нитрогруппу): была взята смесь  $\text{KJ} + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Нагревание было доведено до 310°, но выделения азота не было. Отсюда ясно, что в вышеприведенных опытах весь полученный с иодистым аммонием азот выделяется из нитрогрупп, аналогично реакциям с бромистым и хлористым аммонием, и количественный выход с иодистым аммонием получается не из-за выделения некоторого добавочного количества азота вследствие побочной реакции разложения  $\text{KJ}$ .

Положительный знак ошибок опыта с иодистым аммонием, вероятно, происходил из-за наличия реакции окисления аммиака трехвалентным кобальтом по схеме:  $3\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_4\text{J} = \text{CoJ}_2 + 5\text{CoO} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ .

### Действие фтористого аммония

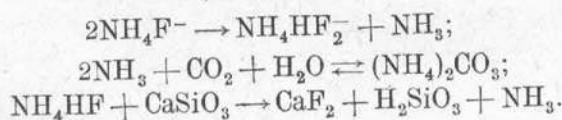
Если реакции между нитросоединениями, с одной стороны, и хлористым, бромистым и иодистым аммонием, с другой, привели к более или менее закономерным выходам азота, то реакция с фтористым аммонием в таких же условиях подобной закономерности не обнаружила.

Фтористый аммоний, как и следовало ожидать, еще в меньшей степени, чем хлористый, влияет на разложение нитрогруппы. При температуре тигельной печи около 250°, при которой реакции с хлористым, бромистым и иодистым аммонием можно считать почти законченными, реакции с фтористым аммонием даже еще не начинались. Лишь при температуре свыше 250° начинались своеобразные реакции.

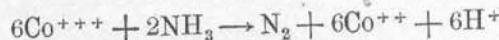
Реакции с хлористым, бромистым и иодистым аммонием протекали и заканчивались в жидкой фазе, и мы доводили их до сухого остатка и начала появления паров аммонийной соли только с целью создания сравниваемых условий опытов. Начало реакции с фтористым аммонием даже приблизительно трудно установить. При температуре выше 250° жидкость почти вся выкипала, и на дне колбочки оставалась густая кипящая кашица, но заметного выделения азота еще не было. Эта кашица сильно поглощала углекислый газ, находившийся в системе над нею, так что все время приходилось добавлять значительные количества этого газа, чего никогда не было при реакциях с хлористым, бромистым и иодистым аммонием. Кроме того, реакции с этими тремя солями аммония вследствие частичного гидролиза их протекали в кислой среде, а реакции с фтористым аммонием по той же причине — в щелочной среде.

Для реакции с фтористым аммонием мы доводили температуру до 300—310° (температура тигельной печи). В этих условиях, как мы сказали, сильно поглощался углекислый газ и выделялся аммиак, который попадал в аппарат Шиффа. Раствор едкого кали в этом аппарате после каждого опыта издавал сильный запах аммиака.

Стекло колбочки заметно разъедалось фтористым водородом или бифторидом аммония. Все это дает нам право предполагать, что реакция между нитросоединением кобальта и фтористым аммонием в принятых нами условиях не проходила по схеме реакций хлористого, бромистого и иодистого аммония, а имела следующие фазы:



При этом аммиак частично восстанавливает кобальт комплексного соединения:



Стало быть, результаты, полученные от взаимодействия нитросоединения кобальта с фтористым аммонием, не могут быть сравниваемы с результатами от хлористого, бромистого и иодистого аммония вследствие сопровождения других условий протекания реакций. Факт отсутствия выделения азота в реакциях с фтористым аммонием до температуры около 250°, при которой с хлористым, бромистым и иодистым аммонием уже выделилось все соответствующее количество азота, дает нам право ставить фтористый аммоний, в смысле реакционной способности по выделению азота из нитрогруппы, на последнем месте.

Реакции с фтористым аммонием дали следующее количество выделившегося «из нитрогруппы» азота:

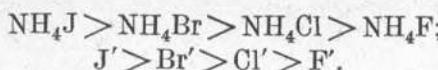
Комплекс	Навеска	V	t°	H	N в %	Теор. в %	Разница в %	% выделившегося азота ко всему азоту в нитрогруппе
$[(\text{NH}_3)_5\text{CoNO}_2]\text{Cl}_2 \dots \dots$	0.1199	8.2	16.6	735.5	3.90	5.36	-1.46	69.22
$[(\text{NH}_3)_5\text{CoNO}_2]\text{Cl}_2 \dots \dots$	0.1582	9.7	16.6	739.8	3.51	5.36	-1.85	
$[(\text{NH}_3)_4\text{CoNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}-1,6 \dots$	0.1440	10.5	16.2	744.1	4.31	3.74	-1.43	75.09
$[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}-1,6 \dots$	0.1249	22.3	18.1	748.8	10.32	11.00	-0.68	93.82
$[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}-1,2 \dots$	0.1229	21.3	16.6	735.5	9.88	11.00	-1.12	89.82
$[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3] \dots \dots$	0.1162	30.7	16.2	744.1	15.28	16.94	-1.66	90.20
$\text{NH}_4\text{I}[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4] \dots$	0.1505	42.3	15.8	748.7	16.36	18.99	-2.62	86.15

### Общая сводка результатов действия ионов галогенов

Если изобразить количество азота, выделенного из нитрогрупп при реакциях с хлористым, бромистым и иодистым аммонием, в виде кривых, то получается довольно интересная картина (фиг. 1). Иодистый аммоний во всех случаях дает количественный выход азота. Бромистый аммоний занимает среднее положение между хлористым и иодистым, приближаясь, за исключением кроцеосоли и пентамина, больше к хлористому аммонию.

Кривые хлористого и бромистого аммония идут параллельно. Параллельность нарушается только кроцеосолью и пентамином.

По химической активности, с которой аммонийные соли галогенов разрушают нитрогруппы в комплексах кобальта, эти соли располагаются в следующем порядке:



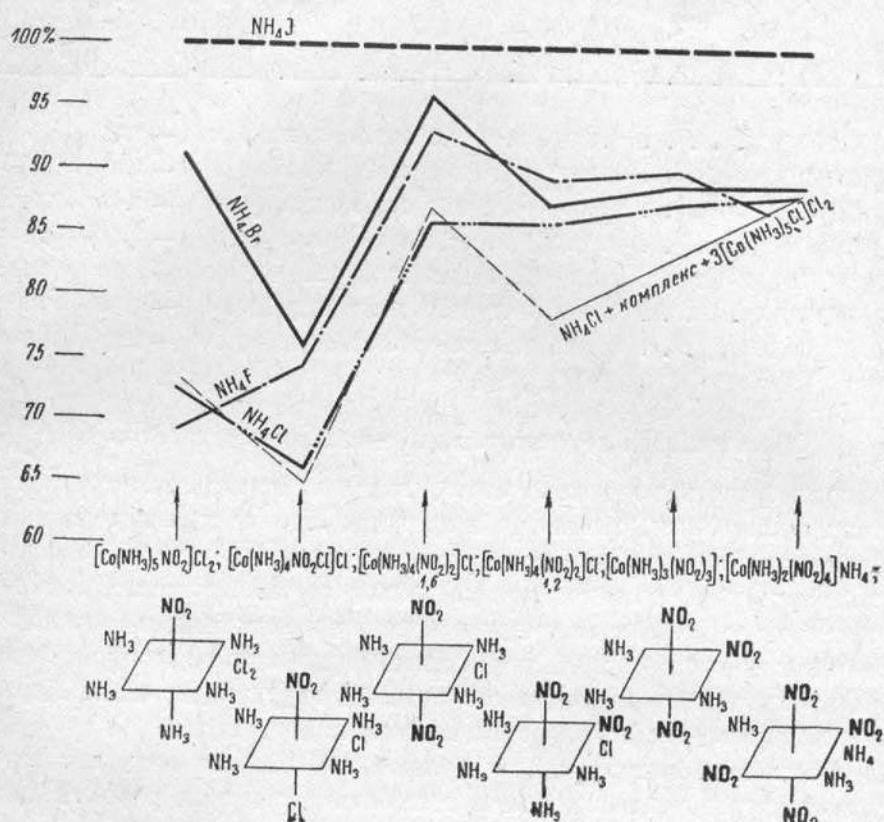
Наиболее активный галоген — фтор — дает в этих реакциях наименьший эффект и, наоборот, наименее активный галоген — иод — дает наибольший эффект.

Факт, что из всех галогенов иод проявляет больше всего сродства к комплексным соединениям, подтверждается температурой диссоциации галогенных комплексов.

По Эфраиму (9) температура диссоциации при  $H=485$  мм:

- у гексамионикельхлорида  $[(\text{NH}_3)_6\text{Ni}] \text{Cl}_2$  равна  $164^\circ$
- у гексамионикельбромида  $[(\text{NH}_3)_6\text{Ni}] \text{Br}$       »     $195^\circ$
- у гексамионикельиодида  $[(\text{NH}_3)_6\text{Ni}] \text{J}$       »     $221^\circ$ .

После приведенных примеров ясно, что энергия вступления во внутреннюю сферу комплекса у иода выше, чем у брома, а у хлора и фтора, по всей вероятности, она отсутствует (или выражена у хлора в недостаточной сте-



Фиг. 1. Количество азота, выделившееся из нитрогрупп, в процентах.

пени). Нам кажется, что это обстоятельство и объясняет количественный выход азота из нитрогрупп при реакциях с иодистым аммонием и отсутствие полного выхода у других галогенов.

### Действие сульфата аммония

Условия работы с сульфатом аммония и нитросоединениями кобальта были такие же, как и при работе с аммонийными солями галогенов.

В результате реакции между нитропентаминокобальтихлоридом  $(\text{NH}_3)_5\text{CoNO}_2\text{Cl}_2$  и сульфатом аммония нами получены следующие данные:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> °	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1023	8.2	17.5	737.2	4.56	5.36	-0.80
0.1155	8.7	17.7	737.1	4.28	5.36	-1.08
0.1508	12.8	17.7	737.1	4.83	5.36	-0.53
0.1381	9.6	17.7	737.1	3.95	5.36	-1.41
Средняя разница из 4 опытов . . . . .						-0.96

Из всего имеющегося в нитрогруппе  $[(\text{NH}_3)_5 \text{CoNO}_2]\text{Cl}_2$  азота выделилось 82.09%.

Реакции между хлоронитротетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co} \cdot \text{NO}_2\text{Cl}] \text{Cl}$ -1,6 и сульфатом аммония дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> °	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1186	11.1	16.6	729.6	5.29	5.74	-0.45
0.1589	15.4	17.1	732.6	5.50	5.74	-0.24
0.1060	11.6	17.2	732.2	6.20	5.74	+0.46
Средняя разница из 3 опытов . . . . .						-0.08

Из всего имеющегося в нитрогруппе  $[(\text{NH}_3)_4\text{CoNO}_2\text{Cl}] \text{Cl}$ -1,6 азота выделилось 98.61%.

Реакции между динитро-(1,6)-тетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2] \text{Cl}$  и сульфатом аммония дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> °	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1455	26.8	16.2	742.5	10.64	11.00	-0.36
0.1163	20.6	16.2	742.5	10.23	11.00	-0.77
0.1714	31.8	16.6	728.3	10.46	11.00	-0.54
Средняя разница из 3 опытов . . . . .						-0.56

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2] \text{Cl}$ -1,6 азота выделилось 94.91%.

Реакции между динитро-(1,2)-теграминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  и сульфатом аммония дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1014	17.0	17.2	744.2	9.66	11.00	-1.34
0.1038	16.6	17.2	744.2	9.22	11.00	-1.78
0.1034	17.8	15.3	745.3	10.01	11.00	-0.99
0.1159	20.9	15.5	745.0	10.44	11.00	-0.56

Средняя разница из 4 опытов . . . . . -0.17

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  азота выделилось 89.36%.

Реакции между тринитротриаминокобальтом  $[(\text{NH}_3)_3 \text{Co}(\text{NO}_2)_3]$  и сульфатом аммония дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.2036	52.8	17.3	736.7	14.80	19.94	-2.14
0.1547	37.0	17.3	736.7	13.65	19.94	-3.29
0.4251	30.0	16.7	743.4	13.80	19.94	-3.14
0.1967	47.2	17.3	750.6	13.95	19.94	-2.99
0.2070	48.5	17.3	750.6	13.63	19.94	-3.31

Средняя разница из 5 опытов . . . . . -2.97

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_3 \text{Co}(\text{NO}_2)_3]$  азота выделилось 82.47%.

Реакции между тетранитродиаминокобальтиатом аммония  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_4]$  и сульфатом аммония дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1046	30.0	18.6	754.3	16.63	18.99	-2.36
0.1117	31.9	18.6	754.3	16.56	18.99	-2.43
0.1148	32.2	18.6	755.0	16.28	18.99	-2.71
0.4386	38.8	18.6	755.0	16.25	18.99	-2.74

Средняя разница из 4 опытов . . . . . -2.56

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2 \text{Co}(\text{NO}_2)_4]$  азота выделилось 86.52%.

### Действие кислого фосфата аммония

Условия опыта те же, кроме нескольких реакций, для которых тигельная печь была доведена до температуры выше 300°, что привело к частичному восстановлению кобальта.

Реакции между нитропентаминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoNO}_2]\text{Cl}_2$  и кислым фосфатом аммония дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> °	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %	Примечание
0.1263	9.4	17.7	737.1	4.23	5.36	-1.13	
0.1794	18.0	16.4	742.2	5.79	5.36	+0.43	
0.2815	28.5	16.4	742.2	5.84	5.36	+0.48	
0.1684	17.6	16.3	741.6	6.03	5.36	+0.67	

Реакции между хлоронитротетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}-\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$  и кислым фосфатом аммония дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> °	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %	Примечание
0.1231	14.2	16.7	741.6	6.65	5.74	+0.91	
0.1509	17.3	16.3	741.6	6.61	5.74	+0.87	
0.1144	6.1	15.2	744.7	3.40	5.74	-2.64	
0.1252	6.9	15.8	744.3	3.49	5.74	-2.55	

Выделилось азота 54.88%

Реакции между динитро-(1,6)-тетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  и кислым фосфатом аммония дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> °	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1048	15.7	15.8	744.3	8.66	11.00	-2.34
0.1236	19.3	16.2	746.9	9.07	11.00	-1.93
0.1028	16.0	16.2	746.9	9.03	11.00	-1.97
0.1719	26.6	17.4	750.8	9.00	11.00	-2.00

Средняя разница из 4 опытов . . . . .

-2.06

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  азота выделилось 81.27%.

Реакции между динитро-(1,2)-тетраминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2] \text{Cl}$  и кислым фосфатом аммония при температуре тигельной печи выше  $300^\circ$  дали следующие результаты:

(трехвалентный кобальт восстановился в двухвалентный)

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1462	27.2	15.7	745.2	10.77	11.00	-0.23
0.1160	21.4	14.5	757.1	10.89	11.00	-0.11
0.1002	20.1	14.5	757.1	11.84	11.00	+0.84
0.1529	29.3	15.3	755.8	11.29	11.00	+0.29

Реакции между тринитротриаминокобальтом  $[(\text{NH}_3)_3 \text{Co}(\text{NO}_2)_3]$  и кислым фосфатом аммония дали следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1404	32.0	17.4	750.8	13.26	16.94	-3.68
0.1171	24.9	17.8	749.6	12.31	16.94	-4.63
0.1373	29.9	17.8	749.6	12.61	16.94	-4.33
0.1029	23.6	18.0	749.6	13.22	16.94	-3.72

Средняя разница из 4 опытов . . . . . -4.09

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $[(\text{NH}_3)_3 \text{Co}(\text{NO}_2)_3]$  азота выделилось 5.86%.

Реакции между тетранитродиаминокобальтиатом аммония  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2 \cdot [\text{Co}(\text{NO}_2)_4]]$  и кислым фосфатом дали следующие результаты:

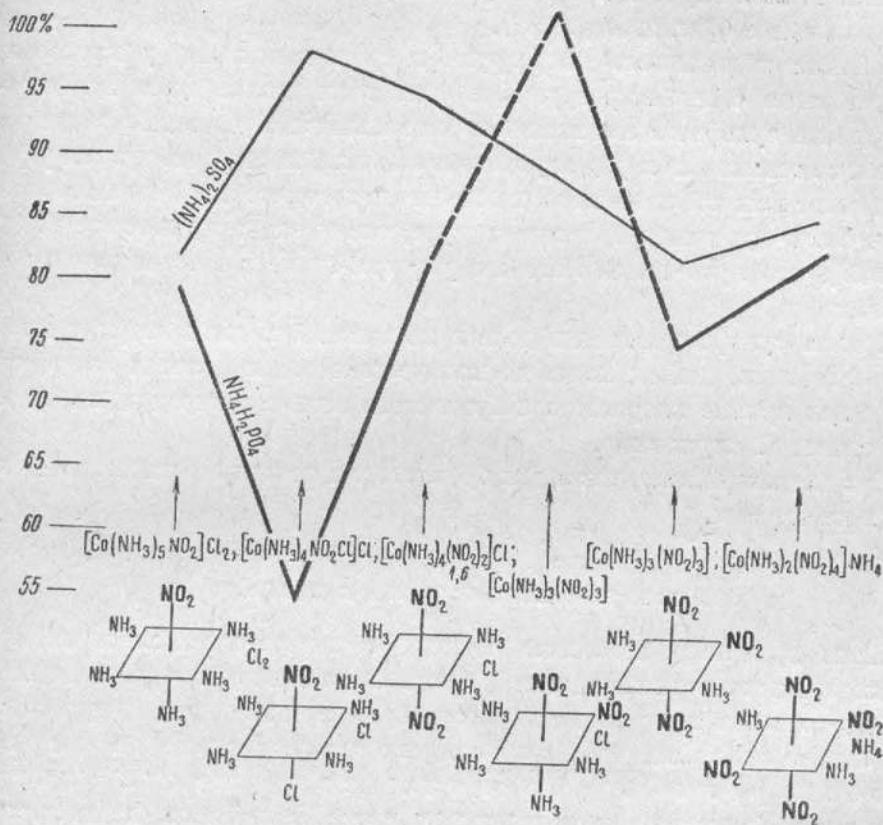
Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %	Разница в %
0.1068	27.7	18.6	755.0	15.06	18.99	-3.93
0.1012	27.1	20.4	755.6	15.51	18.99	-3.48
0.1127	29.7	20.4	755.6	15.27	18.99	-3.72
0.1082	30.2	20.0	755.6	16.17	18.99	-2.82

Средняя разница из 4 опытов . . . . . -3.49

Из всего имеющегося в нитрогруппах  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2 \text{Co}(\text{NO}_2)_4]$  азота выделилось 81.62%.

Работать с кислым фосфатом аммония значительно труднее, чем с другими аммонийными солями, так как труднее установить конец реакции. Об этом можно судить, главным образом, по температуре.

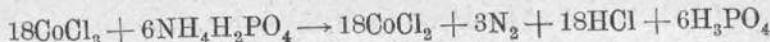
Для нормальной реакции по разрушению нитрогруппы температуру тигельной печи нельзя поднимать выше  $280^\circ$  (чтобы не восстановился кобальт).



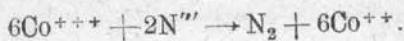
Фиг. 2. Количество азота, выделившееся из нитрогруппы, в процентах.

К сожалению, при этой температуре вещества при реакции с фосфатом аммония находятся еще в жидкой фазе. С фосфатом нельзя добиться твердого остатка, если поднимать температуру даже значительно выше  $300^\circ$ . Мы в нескольких опытах подняли ее до  $330$ — $346^\circ$ . При этих условиях восстанавливается кобальт, и в аппарат для собирания азота (аппарат Шиффа) попадает лишний азот из аммонийной группы фосфата. Такие случаи у нас были с пентамином, хлоронитротетрамином и флавосолью.

Схематически реакцию восстановления кобальта можно выразить следующим образом:



или



Если выразить результаты реакций с сульфатом аммония и кислым фосфатом аммония в виде кривых, то нетрудно констатировать, что сульфат аммония во всех случаях вытесняет из нитросоединений больше азота, чем фосфат аммония (фиг. 2, стр. 147).

Большая подвижность нитрогрупп в транс-положении у крокеосоли по сравнению с цис-нитрогруппами флавосоли нашла здесь выражение в выделении сульфатом аммония большего количества азота. Сказать то же самое и по отношению к фосфату аммония нельзя, так как его кривая у флавосоли дает ложный скачок вверх вследствие того, что все 4 опыта с флавосолью были проделаны при температуре, значительно превышающей  $300^\circ$  (до  $346^\circ$ ), что привело, как это мы уже отметили, к восстановлению кобальта.

Кривая сульфата аммония делает интересный подъем вверх у хлоронитротетрамина, доходя почти до количественного выделения азота, в то время как кривые хлористого и бромистого аммония имели здесь, наоборот, заметный спуск вниз.

Как для хлористого, так и для бромистого аммония это наиболее низкие точки на кривых.

#### Действие аммонийных солей в кислой среде

Нами проделано несколько реакций с нитросоединениями кобальта и аммонийными солями в кислой среде. В остальном все условия опыта были в точности такие же, при каких протекали все предыдущие опыты. Результаты показали, что кислотность среды не играет особой роли в реакциях разрушения нитрогрупп. Количество выделившегося азота колебалось незначительно то в сторону повышения, то в сторону понижения.

К смеси, состоящей из динитро-(1,2)-тетраминокобальтихлорида  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  и хлористого аммония, было прибавлено 8 капель крепкой соляной кислоты. Получен следующий результат:

Навеска	V	$t^\circ$	H	N в %	Теория в %
0.1182	18.9	15.3	740.1	9.23	11.00

Из всего азота выделилось 83.91%; норма для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 86.09%.

К смеси, состоящей из динитро-(1,2)-тетраминокобальтихлорида  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  и сульфата аммония, было прибавлено 4 и 8 капель конц. серной кислоты. Получены следующие результаты:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>°</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %
0.1069	48.9	15.3	740.1	10.20	11.00
0.1141	20.2	15.3	740.1	10.21	11.00

Из всего азота выделилось 92.73%; норма для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 89.36%.

К смеси, состоящей из тетранитродиаминокобальтиата аммония  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$  и хлористого аммония, было прибавлено 3 капли крепкой уксусной кислоты. Получен результат:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>°</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %
0.1079	31.1	20.0	755.6	16.75	18.99

Из всего азота выделилось 88.20%; норма для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 88.26%.

К смеси, состоящей из тетранитродиаминокобальтиата аммония  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$  и хлористого аммония, было прибавлено 3 капли конц. серной кислоты. Получен результат:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>°</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %
0.1085	31.9	20.0	755.6	17.03	18.99

Из всего азота выделилось 89.68%; норма для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 88.26%.

К смеси, состоящей из того же комплекса и кислого фосфата аммония, было прибавлено 3 капли крепкой соляной кислоты. Получен результат:

Навеска	<i>V</i>	<i>t</i> <sup>°</sup>	<i>H</i>	N в %	Теория в %
0.1046	27.8	20.8	752.4	15.23	18.99

Из всего азота выделилось 80.46%; норма для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 81.62%.

### Зависимость реакций от времени

Для выяснения зависимости реакций от времени было поставлено несколько опытов, причем все прежние условия, кроме времени, нами соблюдались в точности. Колбочки с навеской комплексной соли и насыщенным раствором аммонийной соли, прикрыты часовым стеклышком, оставлялись на некоторое время без нагревания. В нижеследующих таблицах в первой графе показано время совместного нахождения реагирующих веществ до нагревания.

Комплекс  $[(\text{NH}_3)_4\text{CoNO}_2\text{Cl}] \text{Cl}$  с насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  дал следующие результаты, приведенные нами уже выше.

Время до нагревания	Навеска	V	t°	H	N в %	Теория в %
18 час. . . . .	0.1256	8.6	15.6	745.8	3.97	5.74
23 » . . . . .	0.2151	13.0	15.7	746.2	3.50	5.74

Из всего азота выделилось 64.98%, норма для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 66.20%.

Два опыта с тем же комплексом и с насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{Br}$ , оставленным под часовым стеклышком на 15 и 19 суток, дали следующие результаты:

Время до нагревания	Навеска	V	t°	H	N в %	Теория в %
15 суток . . . . .	0.1076	11.4	17.3	723.2	5.93	5.74
19 » . . . . .	0.1044	9.0	17.3	749.7	5.00	5.74

Из всего азота выделилось 95.12%; норма для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 76.48%.

Значительное увеличение количества выделенного азота заставило более внимательно проверить опыт. Можно было допустить, что в раствор прошёл воздух. Поэтому все дальнейшие опыты были поставлены при сохранении всех прежних условий, кроме одного: колбочки с реагирующими веществами не прикрывались часовым стеклышком, а тщательно заполнялись углекислым газом и затыкались резиновой пробкой. В таком виде колбочки были поставлены в эксикатор, который в свою очередь был заполнен углекислым газом. Через 14 и 16 суток были произведены соответствующие опыты. До опытов было проверено нахождение в эксикаторе углекислого газа.

При таких условиях с тем же комплексом  $[(\text{NH}_3)_4\text{CoNO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  были получены следующие результаты:

Время до нагревания	Навеска	V	$t^\circ$	H	N в %	Теория в %
14 суток . . . . .	0.1499	9.5	17.2	746.1	3.66	5.74
16 » . . . . .	0.1269	7.9	17.1	746.5	3.60	5.74

Из всего азота выделилось 63.24%; норма для  $\text{NH}_4\text{Cl}$ —66.20%.

При тех же условиях, но с комплексом  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoNO}_2]\text{Cl}_2$  были получены следующие результаты:

Время до нагревания	Навеска	V	$t^\circ$	H	N в %	Теория в %
14 суток . . . . .	0.1473	9.6	17.1	747.0	3.77	6.25

Из всего азота выделилось 70.74%; норма для  $\text{NH}_4\text{Cl}$ —72.39%.

Комплекс  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}\cdot 1,6$  при тех же условиях дал следующие результаты:

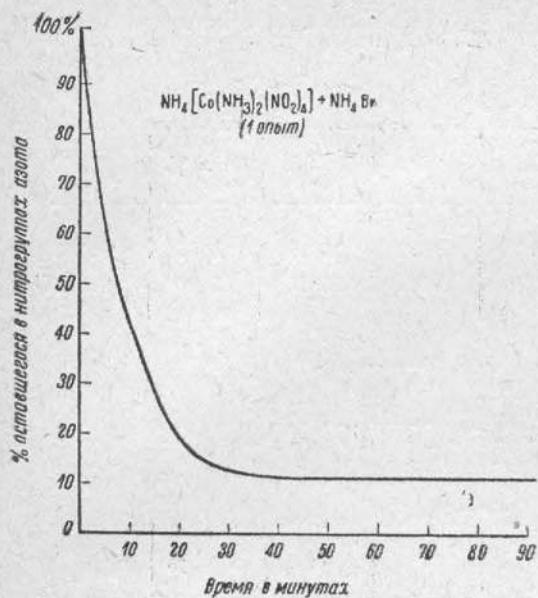
Время до нагревания	Навеска	V	°	H	N в %	Теория в %
16 суток . . . . .	0.1160	19.7	18.5	746.6	9.76	11.00
14 » . . . . .	0.1061	18.1	18.6	746.8	9.80	—

Из всего азота выделилось 88.91%; норма для  $\text{NH}_4\text{Cl}$ —86.0%.

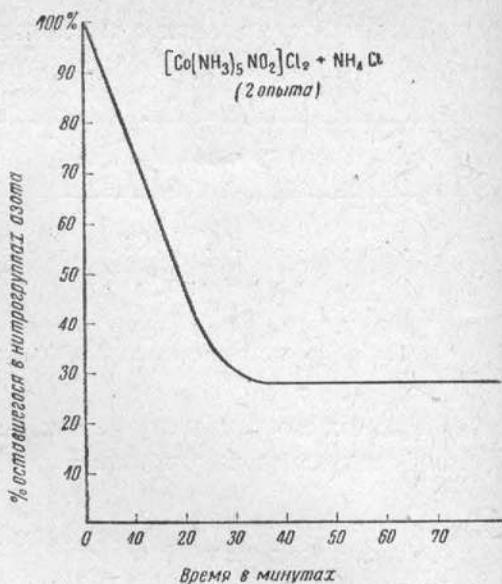
Комплекс  $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$  при тех же условиях дал следующие результаты:

Время до нагревания	Навеска	V	$t^\circ$	H	N в %	Теория в %
16 суток . . . . .	0.1187	27.7	18.6	746.8	13.41	18.99

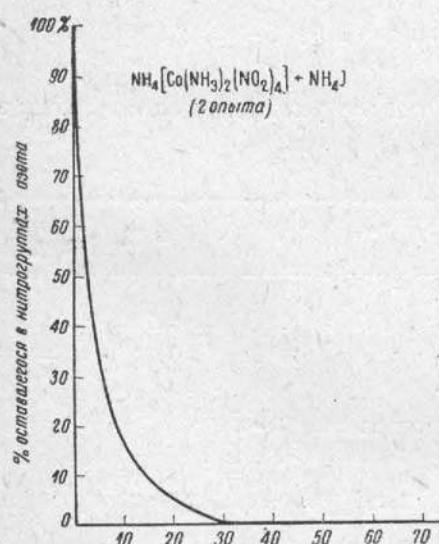
Из всего азота выделилось 70.62%; норма для  $\text{NH}_4\text{Cl}$ —88.26%.



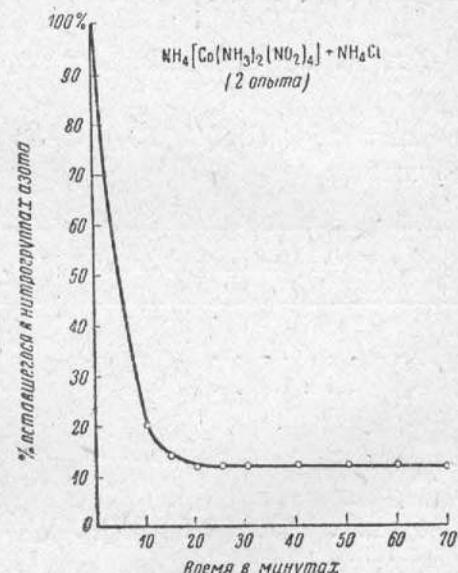
Фиг. 3.



Фиг. 4.



Фиг. 5.



Фиг. 6.

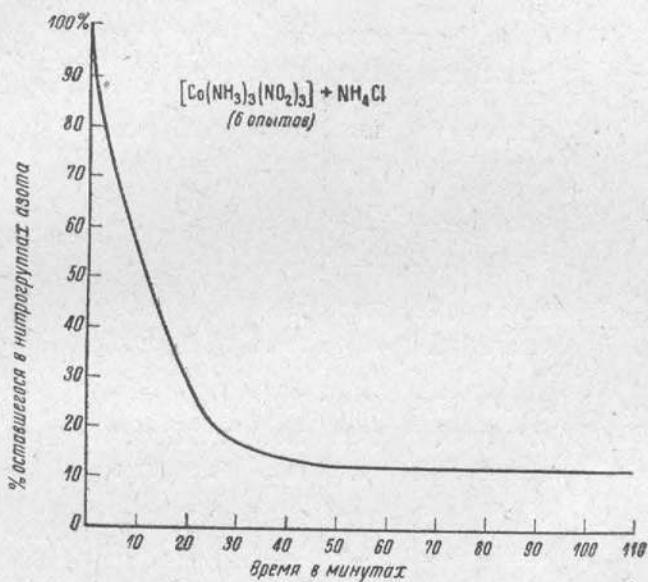
Несмотря на продолжительность времени, в течение которого навески комплексов сохранялись вместе с раствором хлористого аммония, во всех случаях, кроме последнего (с тетранитритом), навески не полностью растворялись без нагревания. Только тетранитрит растворился за это время полностью. Так как он дал по количеству выделившегося азота снижение

на 17.64%, то это заставляет думать, что в течение этого периода реакция хотя и медленно, но шла без нагревания.

Другие комплексные соли не дают более или менее резкого изменения выхода азота, и, стало быть, реакции по выделению азота из нитрогрупп при обычной температуре не происходят, за исключением тетранита, несмотря на продолжительность опыта.

### Механизм реакций

Нами проделан ряд опытов по установлению хода реакции по времени при нагревании. Мы измеряли через каждые 5 мин. объем выделившегося азота и составили соответствующие кривые, приведенные на фиг. 3—8.



Фиг. 7.

Все кривые довольно ясно показывают, что выделение азота в начале опыта идет особенно интенсивно, а к концу опыта затихает. Это как нельзя лучше говорит в пользу гипотезы И. И. Черняева, что разрушение нитрогрупп следует определенной очередности: спачала разрушается одна группа, затем — вторая и третья, причем первая разрушается легче и быстрее всех, последняя же — труднее всех.

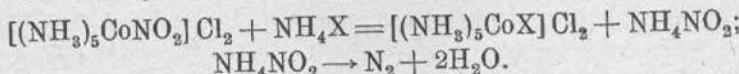
Для того чтобы несколько проверить ход выделения азота, нами был поставлен ряд опытов «с преградами». Кроме обычного нитросоединения мы, сохраняя в остальном все условия опыта в прежнем виде, прибавляли еще другую комплексную соль, не содержащую нитрогруппы —

хлорпентаминокобальтихлорид  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}]\text{Cl}_2$ . При этом были получены следующие результаты:

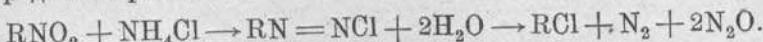
Смесь комплексов	Навеска	V	$t^\circ$	H	N в %	Теория (%)	% выдел. $\text{N}_2$	Норма $\text{NH}_4\text{Cl}$ (%)	Разница (%)
$[(\text{NH}_3)_5\text{CoNO}_2]\text{Cl} + 3[(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}] \cdot \text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$	0.1393	10.0	15.9	747.9	4.17	5.36	73.32	72.39	+0.93
	0.2268	14.4	16.0	747.9	3.69	5.36			
$[(\text{NH}_3)_4\text{CONO}_2\text{Cl}]\text{Cl} + 3[(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}] \cdot \text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$	0.1381	9.0	18.6	743.5	3.73	5.74	64.98	66.20	-1.22
	0.1093	7.1	18.6	743.5	3.72	5.74			
$[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{Cl} \cdot 1.5 + 3[(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{CoCl}] \text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$	0.1614	26.7	18.0	749.0	9.56	11.00	87.00	86.00	+1.00
	0.1232	20.4	18.0	749.0	9.57	11.00			
$[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{Cl} \cdot 1.2 + 3[(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{CoCl}] \text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Br}$	0.1079	16.4	15.1	748.9	8.88	11.00	83.01	87.73	-4.72
	0.1319	21.2	15.3	748.9	9.29	11.00			
То же с $\text{NH}_4\text{Cl}$ (без $\text{NH}_4\text{Br}$ )	0.1019	15.5	15.3	748.9	8.88	11.00	78.45	86.09	-7.64
	0.1011	14.5	15.4	748.8	8.38	11.00			
$[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3] + 3[(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}] \cdot \text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$	0.1842	45.5	16.7	741.8	14.20	16.94	83.65	87.31	-3.66
	0.1273	30.8	15.4	748.8	14.13	16.94			
$\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_4] + 3[(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{CoCl}] \text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$	0.1549	47.0	16.2	739.7	17.45	18.99	88.68	88.26	+0.42
	0.1538	44.1	16.2	739.7	16.54	18.99			
	0.1082	30.8	14.9	743.8	16.52	18.99			
То же + $\text{NH}_4\text{Br}$ (без $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	0.1076	32.0	14.9	743.8	17.27	18.99	89.89	89.20	+0.69
	0.1586	46.1	14.9	743.8	16.87	18.99			

Как видно из таблицы, тринитротриаминокобальт  $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$  в смеси с хлорпентаминокобальтихлоридом  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}]\text{Cl}_2$  и хлористым аммонием дал заметное снижение выхода азота (9.66%). Еще большее снижение как с хлористым, так и бромистым аммонием дал дипитро-(1.2)-тетраминокобальтихлорид (7.64 и 4.72%). Остальные комплексные соли почти не дали отступления от нормы.

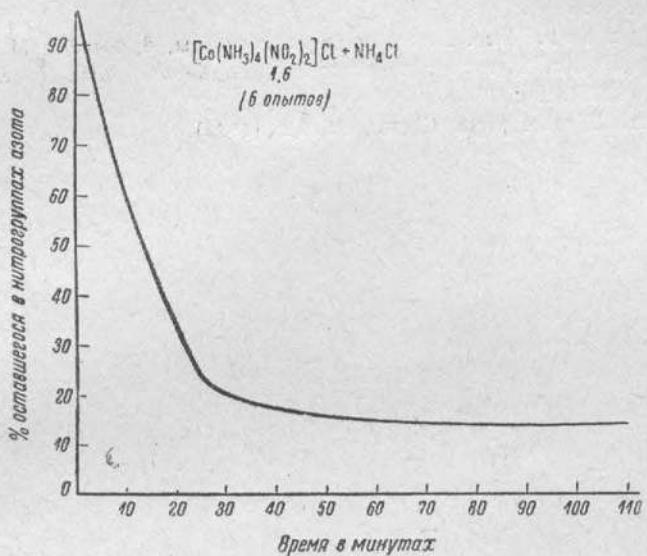
То обстоятельство, что из шести комплексных солей только две дали более резкое понижение количества выделившегося азота, наводит на мысль, что не всегда реакции между нитросоединениями кобальта и аммонийными солями идут по схеме, приведенной нами выше:



И. И. Черняев (6) допускает возможность, что эти реакции могут иметь характер диазотирования:



Если тут имеет место диазотирование, то неудивительно, что присутствие другого комплекса, не содержащего нитрогрупп, не может заметно повлиять на реакцию диазотирования, так как в этом случае азот нитрогруппы первого комплекса не отрывается от центрального атома.



Фиг. 8.

Опыты с препятствиями пока не дали решающего ответа на вопросы о механизме реакции. Вопрос остается еще открытым.

#### ВЫВОДЫ

- Проверен метод И. И. Черняева на нитросоединениях кобальта. Метод этот с хлористым или бромистым аммонием не дает количественного выхода азота из нитрогрупп соединений кобальта.
- Установлено, что иодистый аммоний по этому методу дает 100%-ный выход азота из нитрогрупп комплексов кобальта.
- Метод И. И. Черняева как в комплексах платины, так и в комплексах кобальта дает возможность совершенно точно отличить азот нитрогруппы от обычного азота.
- В реакциях между нитросоединениями кобальта и аммонийными солями кислотность среды и время (кроме тетранитрита) при обычной температуре видимой роли не играет.
- Скорость этих реакций значительно больше в начале, чем в конце процессов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Лепинь. Неорганический синтез, 1932.
2. Weinland. Einfür. in die Chemie der Komplexverbindungen, 1919, S. 408.
3. Л. К. Лепинь. Неорганический синтез, стр. 173—174 и 179—182.
4. И. И. Черняев и Хорунженков. О нитросоединениях платины, Изв. Инст. по изучению платины, вып. 7.
5. И. И. Черняев и Л. Ю. Генинг. О нитросоединениях платины, Изв. Инст. по изуч. платины, 11, 1933.
6. Там же, стр. 45.
7. И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. платины, 4, выводы (1924).
8. И. И. Черняев. К теории комплексных соединений. Изв. Инст. по изуч. платины, 5 (1925).
9. Erhard. Ztschr. phys. Chem., 81, 52 (1912).