

А. В. АБЛОВ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

Сообщение I
НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ*

Комплексные соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом открыл Л. А. Чугаев в 1905 г. [1]. При действии диметилглиоксами на различные кобальтиаммины им были получены соединения ряда $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{DH})_2]\text{X}^{**}$.

Несколько позже Л. А. Чугаев [2] описал общий способ получения диоксиминов кобальта типа $[\text{Co}(\text{Амин})_2(\text{DH})_2]\text{X}$ окислением воздухом смеси одного моля CoX_2 , двух молей диметилглиоксами и аммиака, или органического амина, взятых в избытке.

При действии диметилглиоксами на кобальтиаммины в присутствии кислоты Л. А. Чугаев [3] получил аммиачные производные типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)\cdot(\text{DH})_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_2$), являющиеся неэлектролитами. Позже им был описан общий способ получения соединений типа $[\text{Co}(\text{Амин})\text{DH}_2\text{X}]$ путем окисления воздухом смеси одного моля соли кобальта CoX_2 с двумя молями диметилглиоксами и амина в количестве, не превышающем двух молей [4]. Неэлектролит выделяется в кристаллическом виде с почти количественным выходом.

В 1940 г. автором статьи были получены диоксимины трехвалентного кобальта с анилином и его производными [5].

Ближайшее рассмотрение описанных соединений выяснило, что некоторые из них являются изомерными, что побудило нас изучить более подробно вопрос об изомерии диоксиминов трехвалентного кобальта с производными анилина состава



и



Теория предвидит следующие случаи изомерии.

1. Изомерия, обусловленная различным положением заместителя Y в

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

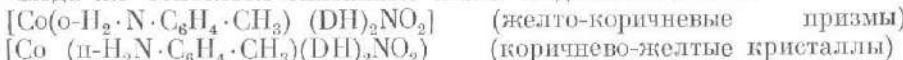
** DH обозначает одновалентный остаток диметилглиоксами



бензольном ядре. У соединений типа неэлектролитов эти случаи реализованы на примерах [5]:

- а) $[\text{Co}(\text{o-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{DH})_2\text{Cl}]$ (коричневые листочки)
 $[\text{Co}(\text{m-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{DH})_2\text{Cl}]$ (коричневые кристаллы)
 $[\text{Co}(\text{p-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{DH})_2\text{Cl}]$ (микроскопические зеленовато-коричневые кристаллы)
- б) $[\text{Co}(\text{m-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{DH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (коричневые кристаллы)
 $[\text{Co}(\text{p-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{DH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (плоскогольные темнокоричневые листочки)

в) Сюда же относятся описанные ниже соединения 8 и 9:

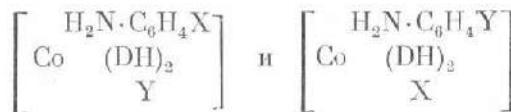


У солей — электролитов типа II изомерными соединениями являются следующие [5]:

- а) $[\text{Co}(\text{o-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{DH})_2]\text{Cl}$ (микроскопические тонкие коричневые иглы)
 $[\text{Co}(\text{m-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{DH})_2]\text{Cl}$ (микроскопические коричневатые короткие призмы)
 $[\text{Co}(\text{p-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{DH})_2]\text{Cl}$ (микроскопические коричневые призмы)
- б) $[\text{Co}(\text{p-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{DH})_2]\text{Br}$ (микроскопические коричневато-желтые иглы)
 $[\text{Co}(\text{m-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{DH})_2]\text{Br}$



2. Изомерия, вызванная различной ролью кислотных остатков X и Y в неэлектролитах типа I:



Кислотными остатками могут быть галогены, нитрогруппа и т. п.

В качестве реализованных примеров можно привести [5]:



и

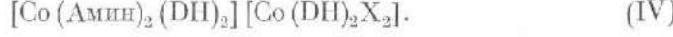


Такой вид изомерии у комплексных соединений, поскольку нам известно, описывается впервые.

3. У диоксиминов кобальта теория предвидит возможность существования координационных полимеров состава

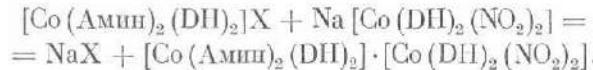


и

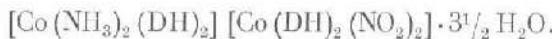


Сложные соли состава IV в литературе еще не описаны.

Мы их получили, исходя из динитро-бис-диметилглиоксимокобальтиата натрия Л. А. Чугаева [6], реакцией двойного обмена с солями типа $[\text{Co}(\text{Амин})_2(\text{DH})_2]\text{X}$ по уравнению



При смешении теплых растворов исходных солей динитро-бис-диметилглиоксимокобальтиаты комплексных катионов выпадают в виде кристаллических осадков, окрашенных в желто-коричневый вплоть до коричневого цвета. Аммиачное производное выделяется из раствора в виде крупных красновато-коричневых кристаллов состава



При нагревании до 105° или при обыкновенной температуре в вакууме вещество теряет воду и превращается в желтый порошок. В обезвоженном состоянии динитро-бис-диметилглиоксимокобальтиат бис-диметилглиоксимиамминкобальта является димером неэлектролита нитро-бис-диметилглиоксимиамминкобальта $[\text{CoNH}_3(\text{DH})_2\text{NO}_2]$, полученного Л. А. Чугаевым [3]. Эти два соединения различаются, как видно из табл. 1, цветом, кристаллической формой, растворимостью, дают различные дебасграммы.

Таблица 1

Соединение	Цвет	Форма	Молекулярная электропроводность μ_{25}^{2000} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$
$[\text{CoNH}_3(\text{DH})_2\text{NO}_2]$	Желто-коричневый	Довольно короткие призмы	0,5
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	Желтый	Порошок	62,0

Для сравнения ниже приводится значение молекулярной электропроводности тетранитродиамминкобальтиата пис-динитротетрамминкобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ из работы Вернера и Миолати [7]:

$$\mu_{1000} = 61,49 \text{ и } \mu_{2000} = 72,44 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Известно, что при нагревании комплексных солей происходит иногда изменение строения. Так, Л. А. Чугаев и А. Коблянский [8] показали, что димеры красного цвета $[\text{Pt} \cdot 2\text{S}''][\text{PtCl}_4]$, где S'' обозначает молекулу дисульфида $\text{R}' - \text{S} - (\text{CH}_2) \text{п} - \text{S} - \text{R}$, при нагревании в сухом состоянии превращаются в желтую модификацию половинного молекулярного веса $[\text{PtS}''\text{Cl}_2]$. В нашем случае строение комплексного соединения остается без изменения. Это следует из того, что при перекристаллизации безводного желтого порошка из воды выпали желто-коричневые крупные кристаллы динитро-бис-диметилглиоксимокобальтиата бис-диметилглиоксимиамминкобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.

Соединения состава $[\text{Co}(\text{Амин})(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ готовили по общему способу путем окисления воздухом смеси уксуснокислого кобальта, нитрита натрия, диметилглиоксина и амина, взятого в количестве, не превышающем двух молей на один моль соли кобальта. При замене амина уксуснокислым амmonием был получен чугаевский неэлектролит $[\text{CoNH}_3 \cdot (\text{DH})_2\text{NO}_2]$. Неэлектролиты, так же как и сложные соли, кристаллизуются без воды и с водой. Таким образом, сложные соли не всегда являются димерами неэлектролитов. Только в обезвоженном состоянии (высушенная) сложная соль — димер неэлектролита. В случаях, когда оба продукта кристаллизуются безводными, явление полимерии обнаруживается и у кристаллических веществ. Тогда мономер и димер различаются по цвету, форме кристаллов и по другим свойствам.

В табл. 2 сведены случаи координационной полимерии у нитродиоксиминов кобальта.

Таблица 2

Мономер	Димер
[Co(o-H ₂ N · C ₆ H ₄ · CH ₃)(DH) ₂ NO ₂]	[Co(o-H ₂ N · C ₆ H ₄ · CH ₃) ₂ (DH) ₂][Co(DH) ₂ (NO ₂) ₂]
[Co(p-H ₂ N · C ₆ H ₄ · CH ₃)(DH) ₂ NO ₂]	[Co(p-H ₂ N · C ₆ H ₄ · CH ₃) ₂ (DH) ₂][Co(DH) ₂ (NO ₂) ₂]
[Co(p-H ₂ N · C ₆ H ₄ Cl)(DH) ₂ NO ₂]	[Co(p-H ₂ N · C ₆ H ₄ Cl) ₂ (DH) ₂][Co(DH) ₂ (NO ₂) ₂]
[Co(p-H ₂ N · C ₆ H ₄ · OCH ₃)(DH) ₂ NO ₂]	[Co(p-H ₂ N · C ₆ H ₄ · OCH ₃) ₂ (DH) ₂][Co(DH) ₂ (NO ₂) ₂]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Динитро-бис-диметилглиоксимокобальтиат бис-диметилглиоксимиодиамминкобальта [Co(NH₃)₂(DH)₂] [Co(DH)₂(NO₂)₂] · 3½ H₂O

Для получения этой соли смешивают горячие водные растворы динитро-бис-диметилглиоксимокобальтиата натрия Na[Co(DH)₂(NO₂)₂], взятого в небольшом избытке, и хлористого бис-диметилглиоксимиодиамминкобальта [Co(NH₃)₂(DH)₂]Cl · 5H₂O. Если растворы достаточно разбавлены, то при охлаждении выделяются довольно крупные красновато-коричневые кристаллы. Вещество отсасывают на фильтре, промывают небольшим количеством воды и высушивают на воздухе. Выход 60—90% от теории. Вещество может быть перекристаллизовано из горячей воды. При нагревании до 105—110° или при обыкновенной температуре в вакууме над хлористым кальцием оно полностью теряет воду.

0,3060 г вещества дали 0,3901 г CoPy₄(NCS)₂
 0,7498 г » » 0,9682 г CoPy₄(NCS)₂
 0,7366 г » » 0,9494 г CoPy₄(NCS)₂
 0,3879 г » теряют при нагревании до 105—110° 0,0308 г H₂O
 0,7476 г » » » » 0,0636 г H₂O
 0,8254 г » » » » 0,0704 г H₂O

Найдено: Co — 15,30; 15,50; 15,46%; H₂O — 7,94; 8,51; 8,53%

Вычислено для [Co(NH₃)₂(C₄H₇N₂O₂)₂] [Co(C₄H₇N₂O₂)₂(NO₂)₂] · 3,5H₂O :

Co — 15,36%; H₂O — 8,21%

Анализ высшенного при 110° продукта дал результаты:

0,2810 г вещества дали 0,3870 г CoPy₄(NCS)₂

0,2549 г » » 0,3517 г CoPy₄(NCS)₂

Найдено: Co — 16,53; 16,74%

Вычислено для [Co(NH₃)₂(C₄H₇N₂O₂)₂] [Co(C₄H₇N₂O₂)₂(NO₂)₂]: Co — 16,74%

Определение молекулярной электропроводности при 25° дало следующие результаты:

v, л/моль μ_1 , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ μ_2 , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ μ_{cp} , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

1000 59,5 58,0 58,75

2000 61,4 62,7 62,0

Высущенный при 110° продукт — это порошок желтого цвета. Из его горячего водного раствора при охлаждении выпали красновато-ко-

личевые кристаллы динитро-бис-диметилглиоксимиокобальтиата бис-диметилглиоксимиодиамминкобальта, что было подтверждено анализами.

0,5366 г вещества потеряли в весе при 105° 0,0466 г

Найдено: H₂O — 8,68%

Вычислено для 3,5 H₂O: 8,21%

Высушенная соль [Co(NH₃)₂(DH)₂][Co(DH)₂(NO₂)₂] и неэлектролит [CoNH₃(DH)₂NO₂] дают различные дебаеграммы, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

[CoNH ₃ (DH) ₂ NO ₂]						[Co(NH ₃) ₂ (DH) ₂][Co(DH) ₂ (NO ₂) ₂]					
№ п/п	I	d	№ п/п	I	d	№ п/п	I	d	№ п/п	I	d
1	5	10,3	8	3	3,66	1	4	8,75	8	3	3,72
2	7	8,55	9	5	3,47	2	10	7,6	9	3	3,34
3	9	6,96	10	8	3,15	3	3	7,08	10	4	3,18
4	7	6,42	11	6	3,06	4	10	6,37	11	3	2,92
5	3	6,83	12	5	2,61	5	9	5,83	12	5	2,66
6	9	5,28	13	4	2,42	6	5	4,73	13	2	2,56
7	7	4,90	14	5	2,04	7	2	4,33			

2. Динитро-бис-диметилглиоксимиокобальтиат бис-диметилглиоксимиодианилинкобальта [Co(H₂N·C₆H₅)₂(DH)₂][Co(DH)₂(NO₂)₂]·2H₂O

Эту соль получают сливанием профильтрованных горячих растворов хлористого бис-диметилглиоксимиодианилинкобальта [Co(H₂N·C₆H₅)₂(DH)₂]·Cl·4H₂O(1/100 моля в 85 мл воды) и небольшого избытка динитро-бис-диметилглиоксимиокобальтиата натрия (1,2 г в 25 мл воды). Образуется объемистый осадок, который отсасывают и промывают на фильтре три раза холодной водой. Выход 90% от теории. Оранжево-коричневое вещество, имеющее под микроскопом форму прямоугольников. Для анализа было взято вещество, выдержанное в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса. Границы кристаллов остаются блестящими. Тонко растертное в порошок вещество теряет воду в сушильном шкафу при 110—115°. Этот порошок на воздухе притягивает влагу.

0,2736 г вещества дали 0,2980 г CoPy₄(NCS)₂

0,4945 г вещества, растертого в порошок и выдержанного в вакууме, потеряли при 110—115° в весе 0,0192 г

Найдено: Co — 13,07%; H₂O — 3,88%

Вычислено для [Co(C₆H₇N)₂(C₄H₇N₂O₂)₂][Co(C₄H₇N₂O₂)₂(NO₂)₂]·2H₂O: Co — 13,20%; H₂O — 4,04%

3. Динитро-бис-диметилглиоксимиокобальтиат бис-диметилглиоксимиоди- ортотолуидинкобальта [Co(o-H₂N·C₆H₄CH₃)₂(DH)₂][Co(DH)₂(NO₂)₂]

Желто-коричневый порошок; даже при сильном увеличении под микроскопом отдельные кристаллы не различимы. Вещество очень трудно растворимо в воде.

0,6488 г вещества дали 0,7260 г CoPy₄(NCS)₂

Найдено: Co — 13,43%

Вычислено для [Co(C₇H₉N)₂(C₄H₇N₂O₂)₂][Co(C₄H₇N₂O₂)₂(NO₂)₂]: Co — 13,32%

4. Динитро-бис-диметилглиоксимокобальтиат бис-диметилглиоксимоди-пара-толуидинкобальта [Co(п-H₂N·C₆H₄·CH₃)₂(DH)₂] [Co(DH)₂(NO₂)₂]

Темно-желтый порошок, под микроскопом видны почти прямоугольные параллелограммы.

0,4039 г вещества дали 0,4497 г CoPy₄(NCS)₂

Найдено: Co — 13,35%

Вычислено для [Co(C₇H₉N)₂(C₄H₇N₂O₂)₂][Co(C₄H₇N₂O₂)₂(NO₂)₂]: Co — 13,32%

5. Динитро-бис-диметилглиоксимокобальтиат бис-диметилглиоксимоди-пара-анизидинкобальта [Co(п-H₂N·C₆H₄·OCH₃)₂(DH)₂] [Co(DH)₂(NO₂)₂]

Крупные красно-коричневые пластинки.

0,3737 г вещества дали 0,4025 г CoPy₄(NCS)₂

Найдено: Co — 12,92%

Вычислено для [Co(C₇H₉ON)₂(C₄H₇N₂O₂)₂][Co(C₄H₇N₂O₂)₂(NO₂)₂]: Co — 12,85%

6. Динитро-бис-диметилглиоксимокобальтиат бис-диметилглиоксимоди-пара-хлоранилинкобальта [Co(п-H₂N·C₆H₄Cl)₂(DH)₂] [Co(DH)₂(NO₂)₂]

Светлокоричневый осадок, состоящий из микроскопических призмочек.

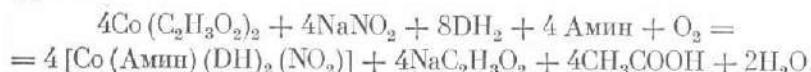
0,3440 г вещества дали 0,3676 г CoPy₄(NCS)₂

Найдено: Co — 12,81%

Вычислено для [Co(C₆H₆NCl)₂(C₄H₇N₂O₂)₂][Co(C₄H₇N₂O₂)₂(NO₂)₂]: Co — 12,74%

7. Нитро-бис-диметилглиоксимоанилинкобальт [Co(H₂N·C₆H₅)(DH)₂NO₂]

Для получения этого и описанных ниже аналогичных соединений 0,01 моля азотистокислого натрия растворяют в 10 мл воды. Затем растворяют при нагревании до кипения в колбе с обратным холодильником 0,02 моля диметилглиоксими и немногим более 1 моля анилина (или соответствующего амина) в 50 мл спирта. Горячий спиртовой раствор быстро фильтруют, охлаждают под краном и приливают к водному раствору соли кобальта, после чего через смесь пропускают воздух. Из окрашенной в бурый цвет смеси постепенно выделяются кристаллы (в случае комплекса с анилином через 30 мин., с п-броманилином — через 10 час.). Образование комплекса протекает по следующему суммарному уравнению:



Когда количество осадка более не увеличивается, вещество отсасывают, промывают на фильтре 2—3 раза холодным спиртом (фильтрат должен быть только слабо окрашен), затем многократно промывают горячей водой, содержащей немного соляной кислоты, два раза водой и, наконец, несколько раз горячим спиртом (для удаления не вошедшего в реакцию диметилглиоксими) и высушивают на воздухе. Выход 40—50% от теоретического.

Нитро-бис-диметилглиоксимоанилинкобальт — это коричневое вещество, под микроскопом кристаллы с блестящими гранями, более мелкие кристаллы представляют удлиненные шестиугольники или иглы желтого цвета. Трудно растворяется в спирте. В вакууме над хлористым кальцием или при нагревании до 105° вещество практически не теряет в весе.

0,2477 г вещества дали 0,2829 г CoPy₄(NCS)₂

0,3044 г » » 0,3479 г CoPy₄(NCS)₂

Найдено: Co — 13,71; 13,72%

Вычислено для [Co(C₆H₇N)(C₄H₇N₂O₂)₂(NO₂)₂]: Co — 13,76%

**8. Нитро-бис-диметилглиоксисмо-ортотолуидинкобальт
[Co(o-H₂N·C₆H₄·CH₃) (DH)₂ (NO₂)]**

Желто-коричневое вещество. Под микроскопом неправильные мелкие призмы.

0,3297 г вещества дали 0,3670 г CoPy₄(NCS)₂
0,04095 г » » 6,54 мл N₂ при p = 753 мм и t = 17°

Найдено: Co — 13,36%; N — 18,5%

Вычислено для [Co(C₇H₉N)(C₄H₇N₂O₂)₂(NO₂)]: Co — 13,32%; N — 19,0%

**9. Нитро-бис-диметилглиоксисмо-паратолуидинкобальт
[Co(p-H₂N·C₆H₄·CH₃) (DH)₂ (NO₂)]**

Коричневато-желтые кристаллы. Вещество легче двух предыдущих растворяется в воде и спирте. Для анализа было взято вещество, высушенное в сушильном шкафу.

0,3682 г вещества дали 0,4090 г CoPy₄(NCS)₂
Найдено: Co — 13,33%
Вычислено для [Co(C₇H₉N)(C₄H₇N₂O₂)₂(NO₂)]: Co — 13,32%

**10. Нитро-бис-диметилглиоксисмо-парахлоранилинкобальт
[Co(p-H₂N·C₆H₄Cl) (DH)₂ (NO₂)]**

Желто-коричневое вещество. Под микроскопом видны плохо образованные коричневые параллелограммы. Воздушно-сухое вещество практически не теряет в весе над хлористым кальцием или в сушильном шкафу при 105°.

0,4055 г вещества дали 0,4307 г CoPy₄(NCS)₂
Найдено: Co — 12,74%
Вычислено для [Co(C₆H₆NCl)(C₄H₇N₂O₂)₂NO₂]: Co — 12,74%

Были сняты дебаеграммы этого вещества и димера.

[Co(p-H₂N·C₆H₄Cl)₂(DH)₂] [Co(DH)₂(NO₂)₂]. В табл. 4 приведены результаты.

Таблица 4

№ п/п	I	d	[Co(p-H ₂ N·C ₆ H ₄ Cl) (DH) ₂ (NO ₂)]		[Co(p-H ₂ N·C ₆ H ₄ Cl) ₂ (DH) ₂] [Co(DH) ₂ (NO ₂) ₂]		№ п/п	I	d		
			№ п/п	I	d	№ п/п	I	d	№ п/п		
1	9	10,4	9	5	5,41	1	5	9,75	7	7	5,30
3	5	9,16	11	5	4,78	2	10	9,3	8	6	4,90
5	5	6,86	13	2	3,75	3	10	8,75	9	6	4,56
6	5	6,66	14	4	3,43	4	5	7,12	10	5	3,71
7	8	6,42	15	6	3,18	5	7	6,80	11	6	3,39
8	6	5,69				6	7	5,86			

**11. Нитро-бис-диметилглиоксисмо-параброманилинкобальт
[Co(p-H₂N·C₆H₄Br) (DH)₂ NO₂]**

Желто-коричневый порошок.

0,3548 г вещества дали 0,3396 г CoPy₄(NCS)₂

Найдено: Co — 11,48%

Вычислено для [Co(C₆H₆NBr)(C₄H₇N₂O₂)₂(NO₂)]: Co — 11,62%

**12. Нитро-бис-диметилглиоксимио-парап-анизидинкобальт
[Co(п-H₂N·C₆H₄·OCH₃)(DH)₂NO₂]**

Красновато-коричневые кристаллы.

0,2172 г вещества дали 0,2329 г CoPy₄(NCS)₂
Найдено: Co — 12,85 %

Вычислено для [Co(C₇H₉NO)(C₄H₇N₂O₂)₂NO₂]: Co — 12,85 %

13. Нитро-бис-диметилглиоксимиоамминкобальт [CoNH₃(DH)₂NO₂]

Это соединение получил Л. А. Чугаев [3] при нагревании водного раствора хлористого нитропентамминкобальта с диметилглиоксимом в присутствии уксусно-кислого аммония.

Мы его приготовили по общей методике получения соединений-нейтралитов, применяя вместо свободного аммиака уксусно-кислый аммоний.

2,5 г уксусно-кислого кобальта Co(C₂H₃O₂)₂·4H₂O и 0,8 г уксусно-кислого аммония растворяют при нагревании в 5 мл воды и прибавляют 2,3 г диметилглиоксимиа и 25 мл спирта. При нагревании диметилглиоксим растворяется и смесь окрашивается в коричнево-красный цвет. К охлажденному раствору добавляют 0,7 г нитрита натрия в 7 мл воды и пропускают воздух. Почти сейчас же начинается выпадение желто-бурого осадка. Через 30—40 мин. количество его больше не увеличивается. Осадок отсасывают и промывают на фильтре спиртом, пока последний не проходит очень слабо окрашенным. Для анализа вещество было облито 50-кратным количеством горячего спирта, затем высушено и перекристаллизовано из горячей воды, содержащей немного уксусной кислоты. Коричневатые кристаллы, под микроскопом парапелограммы, иногда удлиненные.

0,3824 г вещества дали 0,5275 г CoPy₄(NCS)₂
Найдено: Co — 16,55 %
Вычислено для [CoNH₃(C₄H₇N₂O₂)₂NO₂]: Co — 16,74 %

ВЫВОДЫ

1. Изучена изомерия диоксиминов кобальта с производными анилина состава



и



2. Выявленна изомерия, обусловленная различным положением заместителя Y в бензольном ядре, и изомерия, вызванная неодинаковой ролью кислотных остатков X и Y в соединениях типа нейтралитов (типа I).

3. Получены соединения-нейтралиты состава [Co(Амин)(DH)₂NO₂].

4. Изучены соли динитро-бис-диметилглиоксимиокобальтиксилоты состава [Co(Амин)₂(DH)₂][Co(DH)₂(NO₂)₂] и показано, что они иногда являются координационными димерами нейтралитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Чугаев. ЖРХО, 1905, **37**, 610; Z. anorg. Chem., 1905, **46**, 144.
 2. Л. А. Чугаев. ЖРХО, 1905, **37**, 956; Ber., 1906, **39**, 2692.
 3. Л. А. Чугаев. ЖРХО, 1906, **38**, 7.
 4. Л. А. Чугаев. Ber., 1907, **40**, 3498.
 5. А. В. Аблов. Bull. Soc. Chim., 1949, [5], 7, 451.
 6. Л. А. Чугаев. Ber., 1908, **41**, 2226.
 7. A. Werner. A. Miolatti. Z. phys. Chem., 1894, **14**, 514.
 8. Л. А. Чугаев и А. Коблянский. Z. anorg. Chem., 1913, **83**, 10.
-