

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ и Б. И. СУДАРИКОВ

КОМПЛЕКСНЫЕ САЛИЦИЛАТЫ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

Статья I

Салициловая кислота давно применяется как реагент-комплексообразователь, удерживающий в растворенном состоянии некоторые металлы при аналитическом разделении различных элементов. Но имеется очень мало работ, посвященных систематическому исследованию комплексных соединений различных металлов, содержащих салициловую кислоту, и сравнению их свойств.

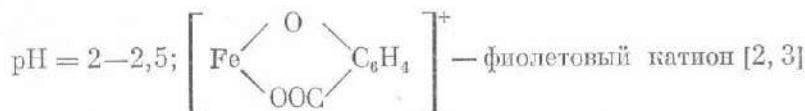
Наше исследование касается салицилатов следующих металлов: трехвалентного железа, трехвалентного хрома, молибдена и вольфрама. При исследовании поведения комплексных салицилатов в аммиачной среде оказалось, что исследованные соединения металлов шестой, седьмой и восьмой групп резко отличаются от поведения соединений элементов, принадлежащих к третьей и четвертой группам периодической системы Д. И. Менделеева. Первые дают комплексные соединения, прочно удерживающиеся в аммиачных растворах без заметного гидролитического разложения, а вторые, как известно из литературных данных, выпадают в осадок. Этим открывается путь к отделению некоторых металлов друг от друга.

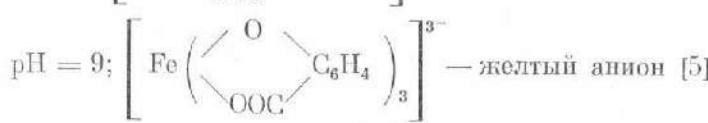
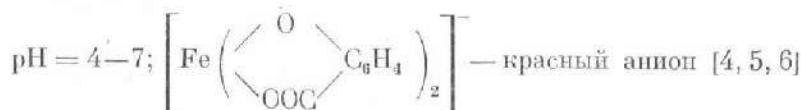
Многие аммонийные комплексные салицилаты железа, хрома и других металлов удалось выделить в кристаллической форме и исследовать их состав и строение. Этому главным образом и посвящено наше исследование.

I. О КОМПЛЕКСНЫХ АММОНИЙНЫХ САЛИЦИЛАТАХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

(Совместно с Э. Н. Зубовой)

Реакции трехвалентного железа с салициловой кислотой известны [1] и применяются для аналитического колориметрического определения железа или салициловой кислоты, так как дают сильно окрашенные растворы. Комплексные соединения железа с салициловой кислотой в растворах подробно и основательно изучены А. К. Бабко [2]. Известны следующие комплексные ионы железа с салициловой кислотой:





Установлена внутрикомплексная структура этих ионов. Условия их образования изучались в кислой и щелочной средах. Повышение pH среды увеличивает возможность образования комплексных соединений с анионами слабых кислот. Поэтому координационно-насыщенные соединения образуются преимущественно в щелочных растворах.

Взаимодействие солей трехвалентного железа с салициловой кислотой в аммиачной среде еще не подвергалось исследованию.

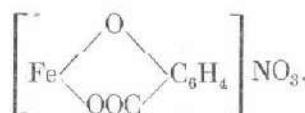
Мы задались целью получить и изучить кристаллические соединения трехвалентного железа с салициловой кислотой в аммиачной среде и исследовать условия, необходимые для удержания трехвалентного железа в аммиачном растворе.

Простым выпариванием и кристаллизацией аммиачных растворов салицилата аммония и азотокислого железа какого-либо соединения получить не удается. Кристаллическое соединение было получено следующим путем: к водному раствору $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ добавлялась салициловая кислота в избытке и раствор насыщался газообразным аммиаком. Раствор упаривался почти досуха в экскаторе при комнатной температуре и полученная смелообразная масса растворялась в этиловом спирте. Из спиртового раствора прибавлением серного эфира осаждался осадок. Однако он был не однороден, его промывали ацетоном для удаления салицилата аммония и многократно промывали эфиром.

Полученное соединение имеет мелкокристаллическую структуру; форма кристаллов — короткие призмы квадратного сечения. Показатели преломления $N_1 = 1,77$; $N_2 = 1,64$. Погасание — прямое; удлинение — положительное. Кристаллы относятся к средней сингонии. Для более точного кристаллографического измерения нужны были более крупные кристаллы, которых не удалось получить.

Кристаллы окрашены в кирпично-красный цвет. Они легко растворяются в воде, окрашивая раствор в интенсивно красный цвет, хорошо растворяются в водном растворе аммиака и в этиловом спирте и плохо — в ацетоне и серном эфире. Водные растворы — неустойчивы, легко подвергаются гидролизу: при стоянии образуется муть $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В аммиачных растворах с pH более 11 гидролиза не происходит.

При подкислении ($\text{pH} < 6$) раствор меняет красную окраску на фиолетовую, вследствие образования соединения, описанного в литературе



Анализы полученного нами кристаллического соединения дали следующие результаты:

I. 0,1284 г. Получено: Fe 0,0091 г или 7,1%; салициловой кислоты 0,0057 г или 51,2%.

II. 0,2156 г. Получено: Fe 0,0155 г или 7,20%; салициловой кислоты 0,1089 г или 50,4%.

III. 0,1553 г. Получено: Fe 0,0112 г или 7,21%; салициловой кислоты 0,0774 г или 49,8%.

IV. 0,1945 г. Получено: Fe 0,0134 г или 6,90%; салициловой кислоты 0,1018 г или 52,3%.

Среднее содержание: Fe — 7,1%; салициловой кислоты — 50,9%.

Определение содержания аммонийной группы производилось отгонкой аммиака с избытком едкого натра и титрованием раствора в приемнике. Результаты анализа:

I. 0,4778 г. Получено NH₃ 0,0626 г или 13,1%

II. 0,4847 г. " 0,0640 г или 13,2%

III. 0,3623 г. " 0,478 г или 13,2%

Среднее содержание: NH₃ — 13,2%; NH₄ — 13,9%

Определение NO₃⁻ производилось восстановлением азотной кислоты в растворе после отгонки аммиака сплавом Деварда до аммиака, отгонкой последнего и титрованием.

I. 0,1204 г. Получено NO₃ 0,00274 г или 22,8%

II. 0,1558 г. " 0,00348 г или 22,3%

Среднее содержание: NO₃ 22,5%.

Определение воды производилось по потере в весе при высушивании при 90°. Воды оказалось 4,07%. Сушить при более высокой температуре не представлялось возможным, так как была опасность более глубокого разложения соединения.

Анализы вещества показывают, что состав полученного нами соединения близок к эмпирической формуле Fe(C₆H₄OCOO)₃(NO₃)₃(NH₄)₆·2H₂O.

Вычислено для Fe(C₆H₄OCOO)₃(NO₃)₃(NH₄)₆·2H₂O:

Fe — 7,1%; C₆H₄OCOO — 54,5%; NO₃ — 23,4%; NH₄ — 13,5%; H₂O — 4,5%.

Найдено (среднее из всех анализов):

Fe — 7,1%; C₆H₄OCOO — 50,9%; NO₃ — 22,5%; NH₄ — 13,9%; H₂O — 4,1%.

Химическое строение вещества выясняется отчасти уже при качественных реакциях на составляющие его ионы. При прибавлении к раствору полученного соединения нескольких капель едкой щелочи появляется запах аммиака. Следовательно в соединении ионы аммония подвижны и, вероятно, находятся во внешней сфере. Наоборот, реакция на нитрат-ион с нитроном не удается; нитратная группа, вероятно, входит в состав комплексного иона.

Для проверки этого положения был проведен следующий опыт. Исходя из раствора сульфата трехвалентного железа, было синтезировано соединение, аналогичное изучаемому: Fe(C₆H₄OCOO)₃(SO₄)_x(NH₄)_y. В этом соединении сульфат-ион при помощи хлористого бария не обнаруживается.

Была исследована молекулярная электропроводность водных растворов изучаемого салицилата и определено число ионов, на которые он диссоциирует в растворе.

№	Разбавление <i>v</i> , л/моль	R, ом	Молекулярная электропроводность μ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$
1	125	30	785
2	125	40	747
3	250	100	738
4	250	200	727

* Детально это соединение не исследовалось.

Из приведенных цифр видно, что соединение диссоциирует в водном растворе на семь ионов. Если шесть из них — ионы аммония, то седьмой — комплексный. Формулу соединения таким образом можно написать: $(\text{NH}_4)_6[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_3(\text{NO}_3)_3]$. Заряд комплексного иона равен шести, координационное число железа — также шести. Салициловая кислота в этом случае занимает одно координационное место. Принимая во внимание соображения А. К. Бабко [2], можно сделать заключение, что в салициловой кислоте замещен водород фенольной группы, а не карбоксильной.

Были записаны простая и дифференциальная кривые нагревания вещества на пирометре Н. С. Курнакова. Они изображены на фиг. 1. Первый термический эффект (эндотермический) при $78-85^\circ$ соответствует удалению воды. Второй (экзотермический) эффект начинается при 240° . Он соответствует, вероятно, горанию салициловой кислоты за счет NO_3^- . На кривой нагревания салицилатов, не имеющих иона NO_3^- , этого эффекта не наблюдается.

Кроме этого соединения железа с салициловой кислотой, было получено еще второе. Оно выделялось из спиртового раствора, описанного выше (стр. 79), но не прибавлением эфира, а простой кристаллизацией. Кристаллы окрашены в красный цвет, они хорошо растворимы в воде, этиловом спирте, аммиачной воде; трудно — в ацетоне и серном эфире. Водный раствор гидролизуется с выделением мути $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Анализ

I. 0,1476 г. Получено железа 0,0152 г или 10,3%
II. 0,1277 г. " 0,0128 г " 10,1%
III. 0,2158 г. " 0,0218 г " 10,1%

Среднее 10,2%

I. 0,1678 г. Получено салициловой кислоты 0,1227 г или 73,0%
II. 0,2289 г. " " 0,1711 г " 74,7%
V. 0,1708 г. " " 0,1280 г " 75,0%

Среднее 74,2%

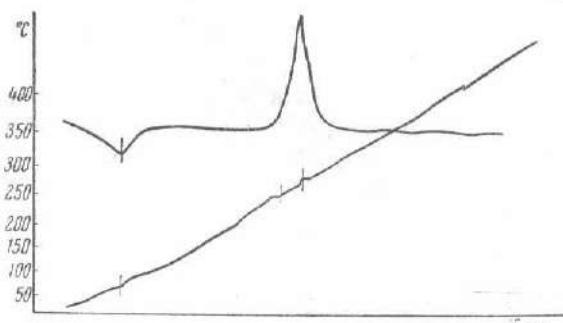
VI. 0,1757 г. Получено NH_3 0,0166 г или 9,4%
VII. 0,2088 г. " 0,0197 г " 9,4%
VIII. 0,2934 г. " 0,0280 г " 9,5%

Среднее 9,4% NH_3
9,9% NH_4

Содержание H_2O (по разности) — 5,7%.

Вычислено для $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})(\text{NH}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Fe — 10,1%; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO}$ — 73,6%; NH_4 — 9,8%; H_2O — 6,5%. Найдено: Fe — 10,2%; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO}$ — 74,2%; NH_4 — 9,9%; H_2O — 5,7%.

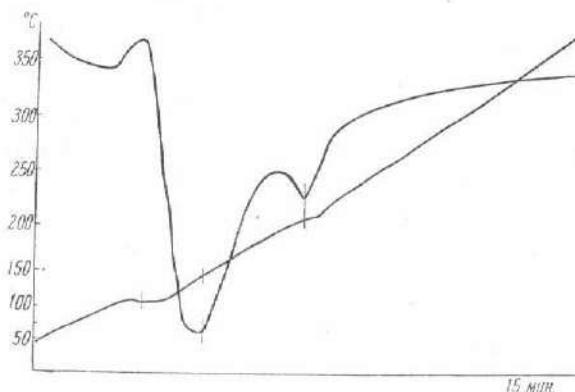
Измерение электропроводности растворов соли показало следующие результаты:



Фиг. 1. Кривые нагревания $(\text{NH}_4)_6[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_3(\text{NO}_3)_3]$.

<i>N</i>	<i>v</i> , л/моль	<i>R</i> , ом	μ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$
1	125	50	360
2	125	100	348
3	250	100	371
4	250	200	375

Молекулярная электропроводность показывает, что число ионов, на которые диссоциирует соль, близко к четырем. Поэтому ее формулу можно написать в следующем виде: $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_3]$. Это — аммонийная соль известного и упомянутого в начале статьи комплексного иона.



Фиг. 2. Кривые нагревания $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_3]$.

Кривые нагревания (простая и дифференциальная) (фиг. 2), снятые на пирометре Н. С. Курнакова, показали существование трех термических эффектов: первый очень размытый, виден лишь на дифференциальной кривой при 100° , соответствует потере воды; второй — $115—132^\circ$ отвечает потере аммиака. При анализе соли, прогретой при 140° , в ней аммиака не оказалось. Повидимому, происходит реакция $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_3] \rightarrow 3\text{NH}_3 + \text{H}_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_3]$, при которой салициловая кислота из двухзамещенной переходит в однозамещенную. Продукт реакции почти черного цвета, легко растворим в воде. При 212° происходит полное разложение соли.

На основании исследования свойств кристаллических солей можно найти условия получения устойчивых салицилатных растворов железа.

К титрованному раствору $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ прибавлялась салициловая кислота до соотношения $\text{Fe} : \text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH} = 1 : 3$. После перемешивания раствор приобретал характерную фиолетовую окраску. Затем раствор насыщался газообразным аммиаком. Окраска переходила в темнокрасную. Если при этом не все железо было в растворе, то добавлялась салициловая кислота до тех пор, пока весь осадок переходил в раствор. Такой раствор не разлагался при кипячении и оставался долгое время неизмененным. Измерялся конечный объем раствора и рассчитывалась концентрация свободной салициловой кислоты, считая, что три молекулы кислоты свя-

заны с железом в комплексное соединение $(\text{NH}_4)_6[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_3(\text{NO}_3)_3]$. Результаты опытов представлены в таблице.

Количество железа, г	Количество салициловой кислоты, г	Отношение салициловой кислоты и железа	Конечный объем, мл	Концентрация железа, г/мл	Концентрация салициловой кислоты, г/мл	Количество свободной салициловой кислоты, г	Концентрация свободной салициловой кислоты, г/мл
0,353	15,6	44,2	56,0	0,0063	0,279	13,0	0,232
0,706	20,8	29,4	48,0	0,0147	0,434	15,6	0,325
1,06	23,4	22,1	52,5	0,0202	0,446	15,6	0,298
0,497	8,23	16,5	14,8	0,0336	0,556	4,62	0,312
0,994	14,1	14,2	26,0	0,0382	0,542	6,87	0,264
1,06	15,6	14,7	25,0	0,044	0,623	7,8	0,312
0,199	2,89	14,5	4,5	0,0442	0,643	1,44	0,320
0,706	8,5	12,0	10,0	0,0706	0,850	3,3	0,330

Из таблицы видно, что для получения устойчивых растворов салицилатов железа в аммиачном растворе необходимо иметь концентрацию салициловой кислоты, достаточную для образования названного выше комплексного соединения, и еще избыток около 0,3 г/мл.

ВЫВОДЫ

1. Выделены в кристаллическом состоянии и изучены новые комплексные соединения трехвалентного железа с салициловой кислотой: $(\text{NH}_4)_6[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_3(\text{NO}_3)_3]$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_3]$.

2. Определены условия, при которых трехвалентное железо прочно удерживается в аммиачном растворе при помощи салициловой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

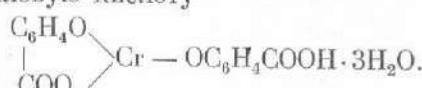
1. A. Vogel, N. Rep. Pharm., 1876, 25, 180; Zbl., 1876, 375; A. Grigg i. Z. anal. Chem., 1895, 34, 450; A. Gregorius. J. Chem. Soc., 1908, 93, 93; A. Сагайдакчий и М. Равич. ЖРФХО, 1926, 58, 1018; J. Mechlig. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1937, 9, 162 и др.
2. А. К. Бабко. ЖОХ, 1945, 15, 745, 758, 1946.
3. A. Hantzschi, C. Desch. Ann., 1902, 16, 968.
4. Max Glaasz. Zbl. 1914, 11, 1334 (Patent Kl, 12q № 279865, 29/I, 1914).
5. R. Weinland, A. Herz. Ann., 1913, 400, 219.
6. F. Zetzsche. Ann., 1924, 435, 260.

II. О КОМПЛЕКСНЫХ АММОНИЙНЫХ САЛИЦИЛАТАХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

(Совместно с В. И. Ермоленко и З. Н. Зубовой)

Можно было ожидать, что салицилаты трехвалентного хрома будут по составу и строению близки к салицилатам железа.

Соединения трехвалентного хрома с салициловой кислотой изучены Барбери [1]. Действием салициловой кислоты на хромовые квасцы он получил хромсалициловую кислоту



Это — желтый порошок, не растворимый в спирте и обычных органических растворителях. С растворами щелочей и карбонатов щелочных металлов дает зеленые растворы, с раствором аммиака и пиридина — фиолетовые. Соединение с аммиаком было выделено и исследовано. Барбьери придает ему формулу $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где один ион аммония находится во внешней сфере комплексного соединения и две аммиачные группы — во внутренней, салициловая кислота является двухзамещенной. Соединение кристаллизуется в розовых иглообразных кристаллах. Свежеприготовленный раствор его окрашен в фиолетовый цвет, переходящий при стоянии или нагревании в зеленый. При добавлении аммиака цвет снова становится фиолетовым.

Барбьери получил аналоги аммонийной соли: $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, розово-красные иглообразные кристаллы; $\text{Na}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2 \cdot (\text{NH}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, розовые иглообразные кристаллы; $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2(\text{NH}_3)_2]$, очень мелкие иглообразные кристаллики розового цвета.

Наличие этих солей подтверждает, что две аммиачные группы находятся во внутренней сфере и что вода не является составной частью комплексного иона. Барбьери также удалось выделить соответствующую данным солям кислоту $\text{H}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2(\text{NH}_3)_2]$, порошок розового цвета, не растворимый в воде.

Мнение Барбьери о строении перечисленных соединений разделял А. Вернер [2].

Нами был повторен синтез и анализ аммонийной соли Барбьери. Она кристаллизовалась при охлаждении насыщенного аммиачного раствора салицилата аммония и $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (отношение $\text{Cr} : \text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH} = 20 : 1$). Через сутки из холодного синего раствора выделялся розовый осадок, который отфильтровывали, промывали ацетоном, эфиром и высушивали при 100° .

Под микроскопом видны однородные тонкие иголочки. Погасание — прямое; коэффициенты преломления $N_1 = 1,78$; $N_2 = 1,630$.

Кристаллы растворимы в воде и спирте с образованием фиолетовых растворов.

Анализ

Навеска, г	Получено, г	%
0,4541	Cr — 0,00571	12,6
0,2289	Cr — 0,00286	12,5
0,2442	Cr — 0,00305	12,5
0,0824	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOON}$ — 0,0528	64,1
0,0587	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOON}$ — 0,0381	64,9
0,5182	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOON}$ — 0,3528	68,0
1,0306	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOON}$ — 0,6723	65,2
0,1693	NH_3 — 0,0205	12,3
0,2326	NH_3 — 0,0286	12,4
0,0510	H_2 — 6,0 мл H_2O — 8,6%	Среднее 8,6%
0,0861	H_2 — 11,9 мл H_2O — 8,7%	Среднее 8,7%
Вычислено для $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Cr — 12,8%; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOON}$ — 66,0%; NH_3 — 12,3%; H_2O — 8,7%.		

Анализ подтвердил формулу Барбьери, но количество молекул воды в соединении следует изменить: их две, а не три. Наши определения воды производились не высушиванием, а гидридным методом Еличура [3], следовательно, являются более достоверными.

Молекулярная электропроводность соединения оказалась равной (при разбавлении 1000 л/моль) 118,2 и $121,0 \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, что соответствует дис-

социации на два иона, как и следует по формуле Барбьери. Во времена электропроводность менялась очень мало.

Удельный вес соединения равен 1,63.

Разница в окраске розового соединения и голубого раствора, из которого оно кристаллизуется, заставляет думать, что в маточном растворе имеется соединение другого состава, чем твердая фаза. Нами была сделана попытка исследования соединения, находящегося в голубом маточном растворе после кристаллизации соли Барбьери.

Раствор медленно выпаривался до сиропообразного состояния и медленно охлаждался. Кристаллизовались крупные кристаллы, а затем вся масса затвердевала. Ее измельчали в ступке и тщательно промывали ацетоном и изоамиловым спиртом до тех пор, пока промывная жидкость оказывалась лишь слабоокрашенной. Таким путем удавалось отмыть салицилат аммония и розовое соединение Барбьери. Отмытый остаток представляет собой голубой порошок, хорошо растворимый в воде и растворе амиака с образованием синих растворов. Разбавленные и крепкие кислоты разрушают соединение с выделением в осадок салициловой кислоты. Водные растворы не подвергаются гидролизу в течение нескольких дней. Амиак не осаждает из них гидроокиси хрома. Салициловая кислота, входящая в состав голубого соединения, не дает характерной реакции с солями трехвалентного железа. Азотнокислое серебро осаждает из нейтрального раствора белый осадок хлористого серебра.

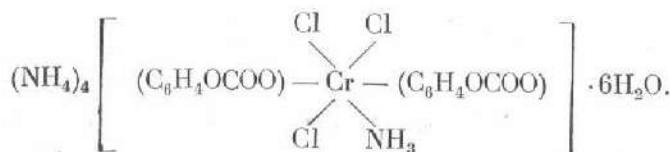
Химический анализ вещества дал следующие результаты:

Навеска, г	Получено, г	%	
0,1944	Cr — 0,01565	8,1	
0,4153	Cr — 0,00925	8,0	
0,2293	Cr — 0,01793	7,8	
0,1349	Cr — 0,01088	8,1	
0,3762	C ₆ H ₄ OHCOOH — 0,4532	42,4	
0,2241	C ₆ H ₄ OHCOOH — 0,0989	44,2	
0,3087	C ₆ H ₄ OHCOOH — 0,1353	43,8	
0,0764	C ₆ H ₄ OHCOOH — 0,0343	44,9	
0,0927	NH ₄ ⁺ — 0,0150	13,9	
0,0607	NH ₄ ⁺ — 0,0164	14,0	
0,0375	NH ₄ ⁺ — 0,0083	13,7	
0,1163	NH ₄ ⁺ — 0,0518	13,8	
0,6554	Cl ⁻ — 0,447,6	17,9	
0,1536	Cl ⁻ — 0,0256	16,7	
0,2692	Cl ⁻ — 0,0420	17,1	
0,1150	Cl ⁻ — 0,0172	15,0	
0,1724	H ₂ O — 37,1 мл H ₂ O — 16,4		
0,1368	H ₂ O — 33,1 мл H ₂ O — 16,2		
0,1532	H ₂ O — 35,7 мл H ₂ O — 16,3		
Вычислено для (NH ₄) ₄ [Cr(C ₆ H ₄ OCOO) ₂ Cl ₃ NH ₃] · 6H ₂ O: Cr — 8,27%; C ₆ H ₄ OHCOOH — 43,3%; NH ₄ ⁺ — 14,3%; Cl ⁻ — 17,0%; H ₂ O — 17,2%			

Молекулярная электропроводность водного раствора соли (при разбавлении 1000 л/моль) равна 550 ом⁻¹ · см², что указывает на наличие в растворе пяти ионов. Во времена электропроводность почти не меняется.

Криоскопическое определение «какующегося» молекулярного веса показало, что его значение равно 126; при пересчете на пять ионов — 630. Рассчитанный молекулярный вес, исходя из мономера — 628,5. Уд. вес (определялся в бензоле) равен 1,47. Показатели преломления $N_1 = 1,738$, $N_2 = 1,597$.

Таким образом, формулу строения этого комплексного соединения следовало бы написать так:



pH водного раствора имеет значение между 3 и 5, т. е. pH лежит в кислой области. Кроме того, как было отмечено, хлор легко реагирует с азотнокислым серебром, что показывает, что реакция идет не только с ионом серебра, но и с нитрат-ионом (см. ниже).

Мы провели синтез аналогичного соединения, исходя не из хлорида, а из нитрата трехвалентного хрома. Опыты велись совершенно аналогичным способом. Получились такие же голубые растворы, из которых был получен голубой порошок комплексного соединения, имеющий такие же свойства, как соединения, полученные из $CrCl_3$.

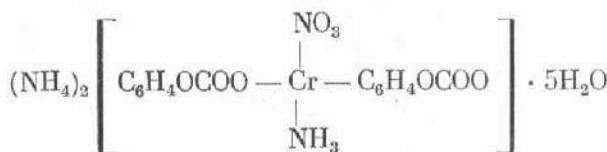
Анализ его дал следующие результаты:

Навеска, г	Получено, г	%
0,1497	Cr — 0,0148	9,9
0,0841	Cr — 0,0083	9,9
0,0803	Cr — 0,0079	9,8
0,2157	$C_6H_4OHCOOH$ — 0,1132	52,5
0,1238	$C_6H_4OHCOOH$ — 0,0623	50,3
0,1644	$C_6H_4OHCOOH$ — 0,0842	51,2
0,1487	$C_6H_4OHCOOH$ — 0,0738	49,7
0,1031	NH_4^+ — 0,0103	10,0
0,0562	NH_4^+ — 0,0055	9,8
0,1934	NH_4^+ — 0,0192	9,9
0,0815	NH_4^+ — 0,0083	10,2
0,1053	NO_3^- — 0,0122	11,5
0,0781	NO_3^- — 0,0087	11,1
0,0684	NO_3^- — 0,0074	10,9
0,0516	NO_3^- — 0,0062	11,6
0,0858	NO_3^- — 0,0097	11,3
0,1545	H_2 — 35,0 мл H_2O 16,3	
0,1660	H_2 — 38,4 мл H_2O 16,6	
0,1395	H_2 — 32,1 мл H_2O 16,4	
0,1818	H_2 — 43,7 мл H_2O 16,5	
Вычислено для $(NH_4)_2 [Cr(C_6H_4OCOO)_2NO_3NH_3] \cdot 5H_2O$:		Cr — 9,8%;
$C_6H_4OHCOOH$ — 51,6%; NH_4^+ — 10,2%; NO_3^- — 11,7%; H_2O — 17,0%		

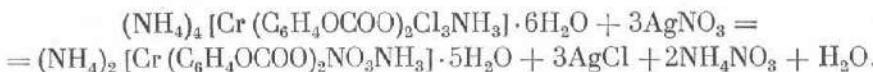
Молекулярная электропроводность водного раствора соединения равна 273 (разбавление 1000), что соответствует диссоциации на три иона. Электропроводность мало меняется во времени.

Криоскопическое определение молекулярного веса дало величину 171. С учетом диссоциации на три иона истинный молекулярный вес мономера должен быть 513. Это близко подходит к расчетному — 530. Удельный вес соединения = 1,46.

Показатели преломления $N_1 = 1,74$; $N_2 = 1,60$. Структурную формулу соединения на основании сказанного следует написать *:



Состав этой соли отличается от предыдущей, производной $CrCl_3$. Возможно, что действие азотнокислого серебра на хлористую соль объясняется тем, что реакция идет не только с ионом серебра, но и с нитрат-ионом.



Совершенно аналогично получению хлористой и азотнокислой соли удалось выделить сернокислую комплексную соль с салициловой кислотой. Раствор, полученный слиянием растворов сернокислой соли трехвалентного хрома и аммиачного раствора салицилата аммония, подвергался выпариванию до сиропообразного состояния. После охлаждения масса солей затвердевала. Ее измельчали и отмывали ацетоном и изоамиловым спиртом. Голубой порошок был не совсем однороден: он содержал небольшую примесь сульфата аммония, отмыть которую не удалось. Порошок растворим в воде, спирте и аммиачной воде с образованием голубых растворов, не гидролизующихся при стоянии и нагревании. Растворимость соединения в воде при 22° составляла 180 г/л. Анализ полученного соединения показал:

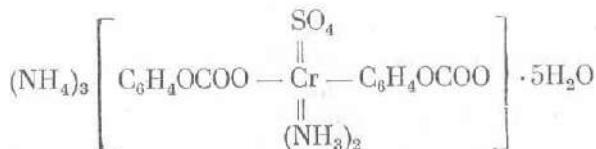
Навеска, г	Получено, г	%
0,2563	Cr — 0,0221	8,6
0,1833	Cr — 0,0156	8,5
0,1475	Cr — 0,0128	8,7
0,2765	$C_6H_4OHCOOH$ — 0,1207	43,7
0,2265	$C_6H_4OHCOOH$ — 0,0978	43,2
0,1097	$C_6H_4OHCOOH$ — 0,0545	49,6
0,1584	$C_6H_4OHCOOH$ — 0,0698	44,2
0,1744	NH_4^+ — 0,0253	14,5
0,4324	NH_4^+ — 0,0196	14,8
0,1081	NH_4^+ — 0,0158	14,6
0,2332	SO_4^{2-} — 0,0366	15,7
0,3368	SO_4^{2-} — 0,0532	15,8
0,1706	SO_4^{2-} — 0,0268	15,7
0,2200	H_2 — 42,8 мл H_2O	14,7
0,2180	H_2 — 42,6 мл H_2O	14,8
Вычислено для $(NH_4)_3 [Cr(C_6H_4OCOO)_2SO_4(NH_3)_2] \cdot 5H_2O$:		Cr — 8,7%;
$C_6H_4OHCOOH$ — 45,5; NH_4^+ — 14,7%; SO_4^{2-} — 16,1%; H_2O — 15%		

Молекулярная электропроводность при разбавлении 10 000 равна 470. От времени электропроводность меняется очень мало.

* Вопрос о том, какой из водородов салициловой кислоты замещен, остается открытым. То же относится и к последующему описанию соединений.

«Каждующийся» молекулярный вес, определенный криоскопированием водного раствора, 140. С учетом диссоциации на 4 иона, согласно данным электропроводности, истинный молекулярный вес, равный 560 (теоретический 598), соответствует мономеру.

Структурная формула соединения с некоторой долей вероятности изобразится так:



Было проведено измерение молярного коэффициента поглощения растворов всех полученных нами комплексных соединений трехвалентного хрома в пределах длин волн от 7050 до 4015 Å. Оказалось, что максимум светопоглощения у всех этих соединений приходится на длины волн около 5800 Å.

ВЫВОДЫ

1. Аммиачные растворы салицилатов трехвалентного хрома устойчивы при хранении и нагревании при концентрации салициловой кислоты сверх необходимого количества для образования комплексных соединений 0,3 г/мл.!

2. Получено соединение $NH_4[Cr(C_6H_4OCOO)_2(NH_3)_2] \cdot 2H_2O$, ранее синтезированное Барбьери. Уточнено содержание в нем воды, отвечающее двум, а не трем молекулам.

3. Выделены в кристаллическом состоянии и исследованы три новых комплексных соединения трехвалентного хрома с салициловой кислотой:



4. На основании изучения электропроводности растворов, молекулярного веса и других свойств соединений высказано суждение о строении молекул этих соединений.

5. Установлено, что все аммиачные растворы соединений трехвалентного хрома с салициловой кислотой имеют общую полосу максимального светопоглощения около 5800 Å. Колориметрирование этих растворов следует вести при этой длине волны.

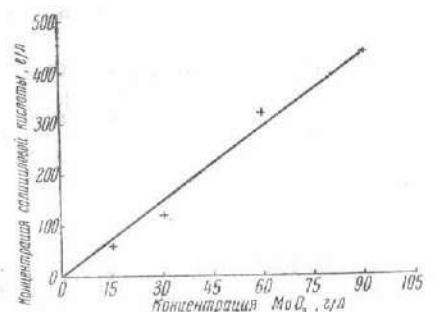
ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Barbieri. Atti Accad. Lincei., 1915 (5), 24, 1, 605.
2. A. Werner. Ber., 1908, 41, 1062; Helv. chim. acta, 1917, 1, 78.
3. А. Г. Елину р. ЖХХ, 1940, 10, 1981; 1944, 14, 923.

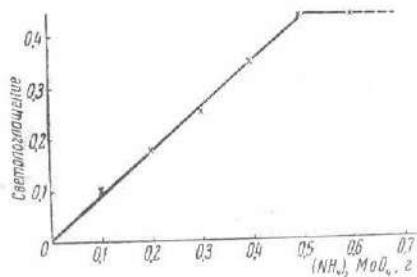
III. О КОМПЛЕКСНЫХ АММОНИЙНЫХ САЛИЦИЛАТАХ МОЛИБДЕНА

(Совместно с Е. В. Гончаровым)

Исследования салицилатов молибдена ранее велись главным образом с целью применения их в аналитической химии. Бадури и Рей [1] изучали реакцию солей молибдена с гидроксилиаминсалициловой кислотой. Вейнланд и Циммерман [2] исследовали взаимодействие молибденовой и салициловой кислот, они получали соединения ряда RH [$\text{MoO}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})$], где R — одновалентный металл, и соединения, соответствующие ряду R_2 [$\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2$]. Были получены соли тетраметиламмония, пиридиновые и хинолиновые производные. Кроме того, получены соединения,



Фиг. 3. Кривая устойчивости растворов.



Фиг. 4. Кривая светопоглощения растворов.

которым авторы приписывают формулу $R_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO}(\text{Mo}_2\text{O}_7)]$. Имеется сообщение Фернандеса и Палацо [3] о наличии тиомолибденокислых салицилатов.

Сведений об исследованиях взаимодействия салициловой кислоты с солями молибденовой кислоты в аммиачной среде в литературе не найдено.

Задачей нашего исследования было изучение соединений салициловой и молибденовой кислот в нейтральных и аммиачных растворах и, по возможности, выделение их в кристаллическом состоянии.

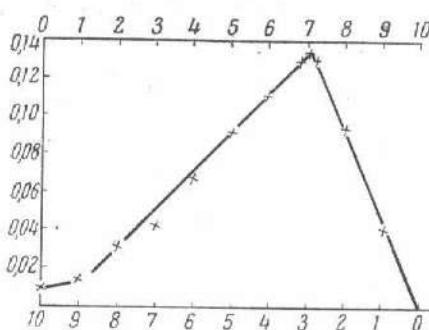
Опыты проводились при $\text{pH} = 7,5$. Брались смеси различных количеств салицилата и молибдата аммония, растворы нагревались; если выпадал осадок молибденовой кислоты, то его отфильтровывали и анализировали. Оказалось, что для получения устойчивых при $96-98^\circ$ и $\text{pH} = 7-8$ растворов молибдена необходимо определенное соотношение концентрации салициловой и молибденовой кислот: $(\text{MoO}_3 : \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3)$ от 4 до 5,5. Графически это можно изобразить диаграммой (фиг. 3). Область, лежащая между кривой и осью ординат, в которой на каждую молярную единицу молибденовой кислоты приходится более указанного количества салициловой, есть область устойчивых при названных условиях растворов.

Для установления состава химических соединений измерялось светопоглощение растворов, получавшихся растворением различных количеств (от 0,1 до 0,6 г) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в 10 мл 20%-ного раствора $\text{NH}_4\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$ и разбавлявшихся до 125 мл. Измерения производились на монохроматоре УМ-2 в области длин волн 4100–4400 Å. pH всех растворов поддерживалась строго 7,5. На диаграмме (фиг. 4) нанесено светопоглощение растворов в зависимости от концентрации молибдата аммония. Из графика

видно, что при концентрации 0,5 и выше светопоглощение становится постоянным. Таким образом, можно установить, что существует окрашенное в оранжевый цвет соединение, устойчивое в растворе. Легко вычислить молярное соотношение:

$$\frac{\text{Mo}}{\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}} = \frac{1}{6}.$$

Второй ряд опытов проведен следующим образом. Замерялось светопоглощение растворов, приготовленных смешением в различных пропорциях двух растворов: один содержал 0,05 г/мл салициловой кислоты; другой — 0,0036 г/мл MoO_3 . Условия опытов были те же, что и ранее. Результаты измерений нанесены на график (фиг. 5).



Фиг. 5. Кривая светопоглощения.

Из графика видно, что максимум светопоглощения находится при соотношении 0,162 г салициловой кислоты и 0,017 г молибдена. Молекулярные соотношения близки к

$$\frac{\text{Mo}}{\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}} = \frac{1}{6}.$$

Таким образом, можно считать установленным, что в растворе с $\text{pH} = 7,5$ молибденовокислый и салициловокислый аммоний сочетаются в пропорции $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 : \text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 = 1 : 6$.

Были поставлены опыты выделения соединений молибденовых комплексных соединений с салициловой кислотой в кристаллическом состоянии. При совместной кристаллизации растворов $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$ при $45-50^\circ$ кристаллического осадка получить не удалось. Кристаллы были получены следующим образом. Приготовлялись два раствора: 1) раствор салициловой кислоты в эфире с концентрацией 0,3—0,4 г на 1 мл и 2) аммиачный раствор салицилата и молибдата аммония. Концентрация раствора по молибдату не должна превышать 60 г/л. При смешении растворов (1:1 по объему) и встряхивании образовывалась тонкая эмульсия, сильно окрашенная в желтый цвет. При длительном стоянии она расслаивалась. После испарения эфирного слоя из водного раствора выпадали обильные коричневые в виде очень мелких игл кристаллы. Осадок отмывался от салициловой кислоты эфиром и небольшим количеством воды для удаления примеси молибдата аммония, сушился при 100° и анализировался. Результаты анализа приведены ниже.

Из таблицы видно, что соединение может отвечать эмпирическим формулам: $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2$.

Первая формула отвечает двухвалентному молибдену, наличие которого маловероятно. Следует предпочесть вторую формулу, где молибден шестивалентен и где имеется радикал MoO_2^{2-} .

I. 0,1102 г. Найдено: Mo — 0,0262 г или 22,0%; CO_2 — 0,1710 г или 63,0% салициловой кислоты; NH_3 — 0,088 г или 7,8% иона аммония.

II. 0,1098 г. Найдено: Mo — 0,0240 г или 21,8%; CO_2 — 0,1530 г или 63,0% салициловой кислоты; NH_3 — 0,0079 г или 7,7% иона аммония.

Найдено: NH_4 — 7,8%; салициловой кислоты — 63,0%; Mo — 21,9%.

Вычислено для формулы $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2$: NH_4 — 8,23%; салициловой кислоты — 62,13%; Mo — 20,0%.

Соотношение салициловой кислоты и молибдена было проконтролировано при помощи разложения соединения соляной кислотой и экстракции салициловой кислоты эфиром. В солянокислом растворе определялся молибден осаждением и взвешиванием в виде MoO_3 .

Результаты анализа приведены ниже.

Навеска, г	H_2MoO_4 , г	Mo, г	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$, г
0,1750	0,0705	0,0420	0,1152
0,1494	0,0525	0,0308	0,1035
0,1693	0,0704	0,0413	0,1130

В молярных соотношениях эти данные соответственно выражаются так:

$4,4 \cdot 10^{-4}$ моля Mo и $8,4 \cdot 10^{-4}$ моля салициловой кислоты

$3,6 \cdot 10^{-4}$ " Mo " $7,5 \cdot 10^{-4}$ " "

$4,3 \cdot 10^{-4}$ " Mo " $8,2 \cdot 10^{-4}$ " "

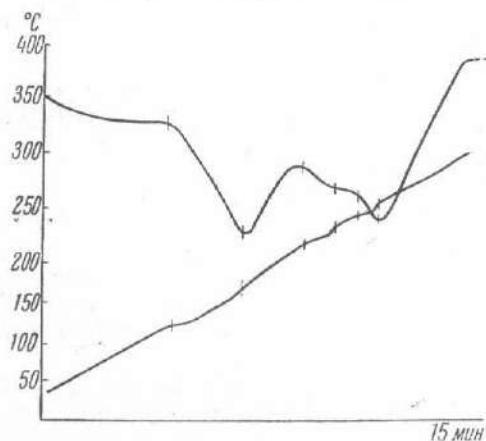
Это близко к соотношению $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH} = 1 : 2$ и подтверждает выведенную формулу с шестивалентным молибденом.

Определения удельной электропроводности раствора полученной соли показали:

Разбавление, л/моль	Электропроводность	
	удельная χ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	молекулярная ρ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$
500	0,005	250
1000	0,00027	270

Данные показывают, что изученная соль в растворе распадается на три иона: два аммонийных и комплексный $[\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2]^{2-}$. Это подтверждается еще тем, что растворы изучаемой соли не дают качественных реакций на ион салициловой кислоты с солями трехвалентного железа и азотнокислой ртутью и на вольфрамовую кислоту с хлористым оловом (синяя окраска).

Соль $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2]$ подвергалась термическому анализу на пирометре Н. С. Курнакова. На термограмме (фиг. 6) видны три эндотермических эффекта: 115—160, 215—230 и 240—250°. Первый соответствует отщеплению аммиака, что подтверждено анализами вещества, нагретого до 170°, в котором аммиака не обнаружено. Второй и третий эффекты соответствуют отщеплению салициловой кислоты.



Фиг. 6. Кривые нагревания $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2]$.

Определение «кажущегося» молекулярного веса соли производилось криоскопическим методом в водном растворе. Результаты опытов приведены в следующей таблице:

G_1 , г	G_2 , г	Температура растворителя, °C	Температура раствора, °C	Δt	$M_{\text{каж}}$
0,0328	20	1,582	1,560	0,022	452
0,0490	20	1,551	1,520	0,031	447
0,0520	20	1,544	1,511	0,033	449

Умножая «кажущийся» молекулярный вес на число ионов — три, на которые диссоциирует соль согласно измерению электропроводности ее раствора, получим величину, близкую к истинному молекулярному весу ≈ 448 . Это близко подходит к теоретическому молекулярному весу 440, соответствующему формуле $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2]$.

ВЫВОДЫ

- Изучены условия удержания молибдена в аммиачных растворах при помощи салициловой кислоты.
- Методом светопоглощения установлено, что в растворах при $\text{pH} = 7,5$ молибдат аммония образует с салицилатом аммония комплексное соединение с молекулярным соотношением молибден: салициловая кислота = 1 : 6.
- Выделено из аммиачного раствора в кристаллическом состоянии и изучено комплексное соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})_2]$.

ЛИТЕРАТУРА

- A. S. Bhaduri, P. Ray. Science and Culture (India), 1952, 48, 97.
- R. F. Weinland, K. Zimmermann. Z. anorg. Chem., 1919, 108, 248, 251, 262.
- L. Fernandes, F. Palazzo. Gazz. chim. ital., 1927; 57, 569, 571.

IV. О КОМПЛЕКСНЫХ АММИАЧНЫХ САЛИЦИЛАТАХ ВОЛЬФРАМА

(Совместно с Е. В. Гончаровым)

Известны лишь немногие соединения вольфрамовой кислоты с салициловой. Р. Вейланд, А. Бабель, К. Гросс и Г. Мей [1] написали, что из горячего водного раствора щелочного вольфрамата и салициловой кислоты выделяется соединение типа $\text{R}[\text{WO}_2\text{OHC}_6\text{H}_4\text{OCOO}]$, где R — К или Na. Обе соли образуют мелкокристаллические оранжево-красные осадки, растворимые в воде.

Наши опыты показали, что WO_3 хорошо растворима в горячих водных растворах салициловой кислоты. При этом получаются растворы, окрашенные в оранжевый цвет, что указывает на образование в растворе химического соединения.

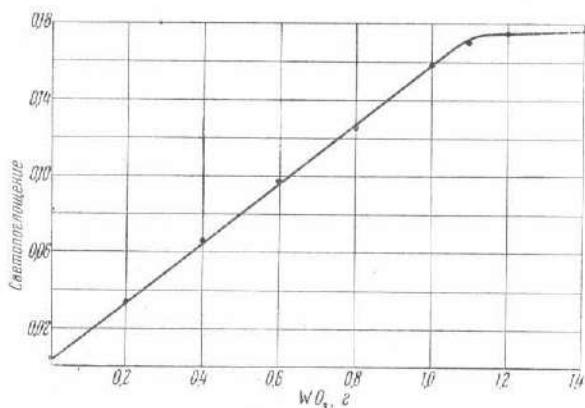
Прежде всего нами были установлены границы концентраций вольфрамовой и салициловой кислот при $\text{pH} = 7$ —7,5, при которых растворы

устойчивы. Брались растворы с различной концентрацией от 10 до 40 г / л по вольфраму, нагревались до 96—98° и к ним прибавлялась салициловая кислота до появления осадка H_2WO_4 . Соотношение концентраций, при которых растворы еще устойчивы,

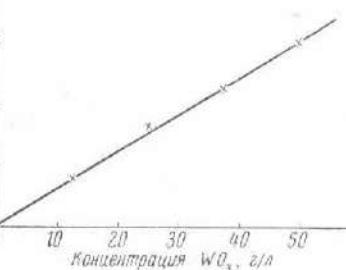
$$\frac{\text{вольфрам}}{\text{салициловая кислота}} = \frac{1}{3,9} \text{ г / л} = \frac{1}{5} \text{ моль / моль.}$$

Данные сведены в диаграмму (фиг. 7). Область между прямой и осью ординат соответствует соотношению, при котором на каждый моль вольфрама приходится более 5 молей салициловой кислоты. Это область устойчивых при $pH = 7-7,5$ растворов, не гидролизующихся при кипячении. Область между прямой и осью абсцисс соответствует неустойчивым растворам, гидролизующимся при нагревании.

Для выяснения состава образующегося в растворе окрашенного химического соединения были произведены измерения светопоглощения серии растворов для луча 4100—4400 Å на монохроматоре УМ-2. pH растворов поддерживался во всех случаях строго 8,5.



Фиг. 8. Кривая светопоглощения раствора салицилатов вольфрама.



Фиг. 7. Кривая устойчивости растворов салицилатов вольфрама.

Приготовлялся 20%-ный раствор салицилата аммония, к порциям по 20 мл такого раствора добавлялось различное количество, от 0,2 до 1,2 г, WO_3 . Объемы измеряемых растворов доводились до 125 мл.

Результаты измерения светопоглощения растворов изображены на фиг. 8. Из графика видно, что светопоглощение становится максимальным при соотношении 2 г $NH_4C_6H_4OHCOO$: 1,1 г WO_3 . Это соответствует соотношению

$$\frac{\text{вольфрам}}{\text{салацилат аммония}} = \frac{1}{6} \text{ моль / моль.}$$

Вторая серия опытов проводилась следующим образом. Готовился раствор салицилата аммония № 1 с концентрацией 0,0125 г / мл и раствор вольфрамата аммония № 2 — 0,0096 г / мл по вольфраму. Растворы № 1 и 2 смешивались в различных пропорциях, 14 смесей доводились до $pH = 8,5$ и объема 125 мл. Измерялось светопоглощение. Результаты даны на рис. 3. Из графика видно, что максимум поглощения находится на смесь растворов 1 мл № 1 и 9 мл № 2. Стехиометрические соотношения 0,0125 г салициловой кислоты и 0,086 г вольфрама, что соответствует

$$\frac{\text{вольфрам}}{\text{салациловая кислота}} = \frac{1}{6} \text{ моль / моль.}$$

Таким образом, установлено, что при условиях опытов в растворе образуется одно соединение — гексасалицилат-вольфрамат аммония.

Выделить химическое соединение этого или иного состава в кристаллическом состоянии нам не удалось.

ВЫВОДЫ

1. Найдено соотношение молярных концентраций салициловой кислоты и вольфрама, необходимое для образования устойчивых растворов WO_3 при $\text{pH} = 7,5$, равное 1 : 5.

2. Найдено стехиометрическое соотношение вольфрама и салициловой кислоты в аммиачных растворах ($\text{pH} = 8,5$), соответствующее окрашенному соединению (1 : 6 моль / моль).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Weinland, A. Babel, K. Gross, H. Mai. Z. anorg. Chem., 1926, 150, 177, 185, 202, 203.