

Академия Наук Латвийской ССР  
ИНСТИТУТ ХИМИИ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ  
НИТРОИНДИДИОНА С ИОДОМ.

Работа выполнена инж-ром  
ЛИПМАН М.М.

под руководством профессора-доктора  
химических наук Густава ВАНАГ.

15-ого июня 1948 г.  
г. Р и г а.

## В в е д е н и е .

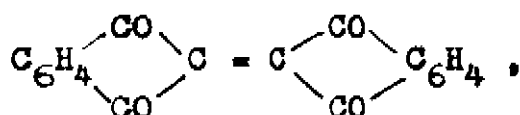
Часто на путях органического синтеза исследователь ожидает разочарование. Реакция идет не в первоначально намеченном направлении и дает иные продукты. Конечная цель остается недостигнутой. Так и наша задача — получение дифталилэтилена (—карбонил индиго) осталась пока еще незавершенной.

Поиски путей этого синтеза возвращают нас к работам В.Кауфмана<sup>1)</sup> конца XIX в. и продолжают по сей день<sup>32)</sup>.

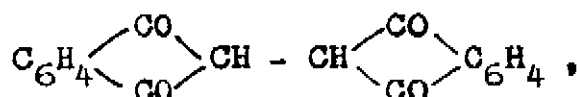
Эти работы, однако, имеют зачастую теоретическое и практическое значение, открывая новые классы неизвестных до сих пор органических соединений, сужая пути к цели, тем самым способствуя ее достижению.

Так и наша работа пока позволила открыть комплексные соединения нитроиндандиона и недостающий аналог его галлодепроизводных — иоднитроиндандион.

Трудность получения дифталилэтилена



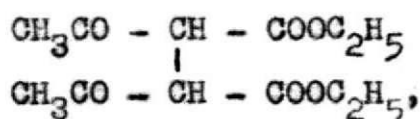
кажется тем более странной, что продукт его гидрирования — дифталилэтан



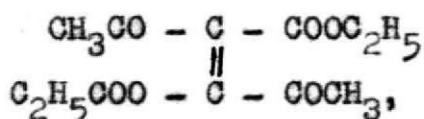
получен еще в 1893 году<sup>2)</sup> и синтез его не встречает затруднений.

Правда, в органической химии это далеко не единственный случай, когда производные этана получены, а соответствующие производные этилена неизвестны.

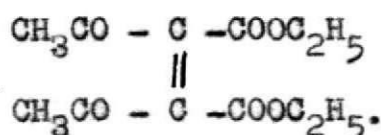
Так известен, например, тетраацетилэтан -  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}-\text{CH}-(\text{COCH}_3)_2$ , и не получен тетраацетилэтилен -  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}=\text{C}(\text{COCH}_3)_2$ , получен диэтиловый эфир диацетил-янтарной кислоты,



известен даже диэтиловый эфир диацетил-фумаровой кислоты



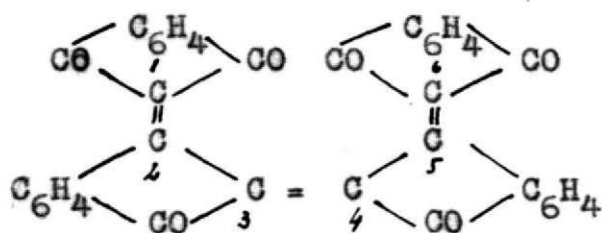
но не получен диэтиловый эфир диацетил-малеиновой кислоты,



Эти обстоятельства позволяют думать, что в сложных органических молекулах этиленовая связь с накоплением возле нее отрицательных групп, возможно, делается менее устойчивой, чем в соответствующих условиях этановая связь.

Синтез таких соединений затрудняется, а иногда может и оказаться невозможным.

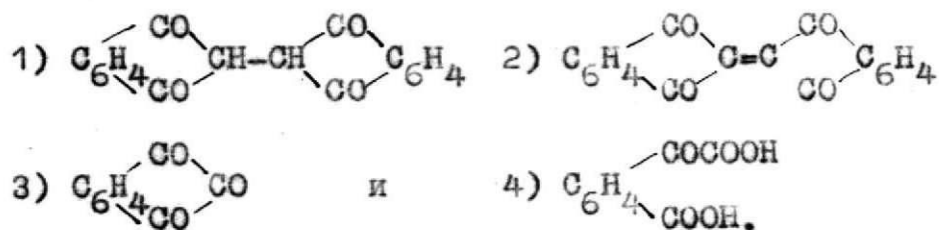
Из производных дифталилэтилена известен лишь 1,6 дифталил - 2,3,5,4 дибензоилен - 1,3,5 гексатриен



полученный проф. Г. Ванагом<sup>3)</sup> (в его докторской работе) окислением ангидро-бис-индандиона (-биндона) двуокисью свинца и названный им бис-биндониленом.

Правда, о синтезе самого дифталил-этилена сообщил В. Кауфман<sup>1)</sup> в статье: "Об одном аналоге индиго из ряда индена. Дифталилэтен".

Автор сообщает, что окисляя индандион в водной щелочной среде перекисью водорода или персульфатами, ему удалось получить четыре теоретически возможных соединения, а именно:



Два последних (индантрион и фталювую кислоту) он получил в загрязненном виде.

Особенно Кауфмана интересовало второе соединение, формула которого весьма близка индиго (нужно лишь одну группу CO во фталиле заменить на NH). Автор предложил назвать это соединение - "индениго".

Первый из продуктов окисления индандиона - дифталил-этан (-бис-индандион) представлял собой желтый порошок, растворимый в щелочах с зеленой окраской.

Второй - дифталилэтилен (индениго) был кристаллического строения и представлял собой иголки ализарино-красного цвета, почти нерастворимые в щелочах.

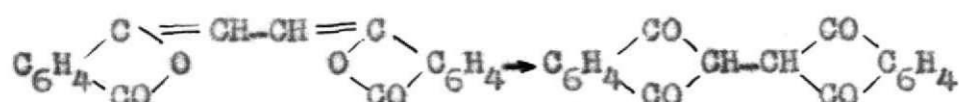
Какое либо более близкое сходство свойств с индиго им не было установлено.

Третий продукт - индантрион - желто-коричневого цвета

-пластинки, нерастворимые в щелочах.

Однако, более поздние исследователи установили, что первые три соединения полученные Кауфманом не имеют приписываемого им состава.

Так бисинданцион был еще ранее приготовлен Ф. Натасоном<sup>2)</sup> изомеризацией этиндифталида под действием метилата натрия:



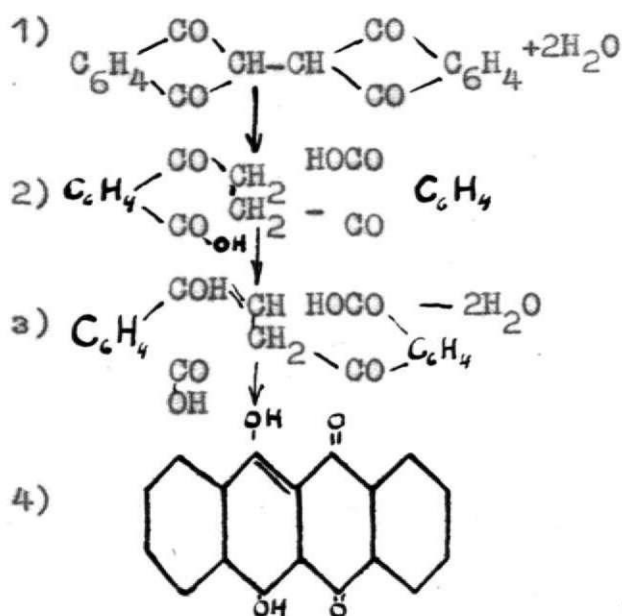
Свойства его совершенно отличны от свойств полученного Кауфманом бис-инданциона.

Продукты Натасона<sup>3)</sup> представляют собою длинные, игольчатые фиолетовые кристаллы<sup>4)</sup>, растворимые в щелочах с фиолетовой окраской.

С. Габриэль и Е. Леупольд<sup>4)</sup> окончательно установили, что бис-инданцион — действительно продукт полученный Натасоном<sup>5)</sup>, но в чистом виде растворим в щелочах с коричневой окраской, а не фиолетовой, как об этом писал Натасон<sup>6)</sup>.

Также и второй продукт Кауфмана, который он принял за дифталид-этилен оказался совершенно иным, как по строению, так и по составу.

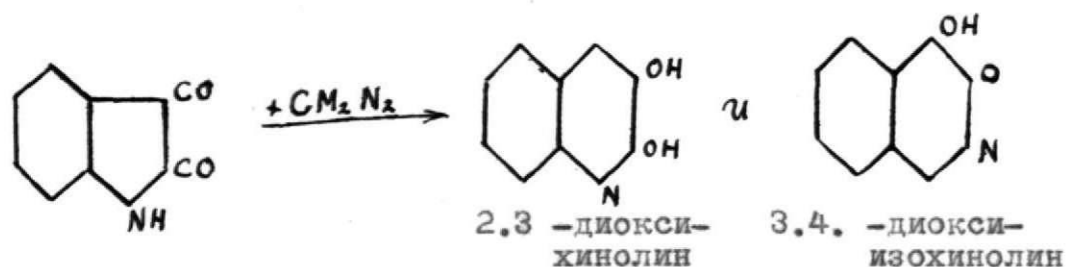
По данным С. Габриэля и Е. Леупольда<sup>5)</sup> это соединение представляет собою изоэтин-дифталид или диоксинафтаценхинон (4). Авторы объясняют это превращение следующим образом<sup>6)</sup>: сперва при окислении инданциона образуется дифталилэтан, который присоединяя и вновь отщепляя воду расширяет свое пятичленное кольцо в шестичленное:



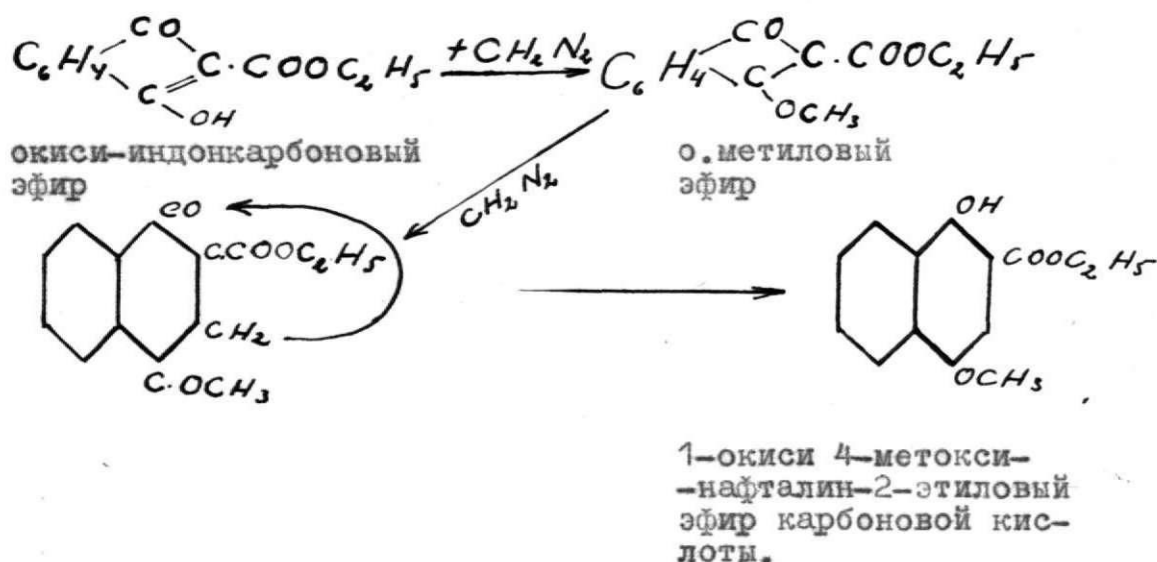
Более поздними работами проф. Г. Ванага<sup>31)</sup> доказана возможность превращения бис-индандиона (1) в частности (напр. при кипячении его раствора в пиридине) непосредственно и без участия воды в диокси-нафтаценхинон (4). Дано другое объяснение этой реакции.

Такое превращение пятичленного кольца в шестичленное в группе индана довольно обычное явление<sup>7)</sup>. Аналогичные примеры встречаются также в группе индиго<sup>8)</sup>.

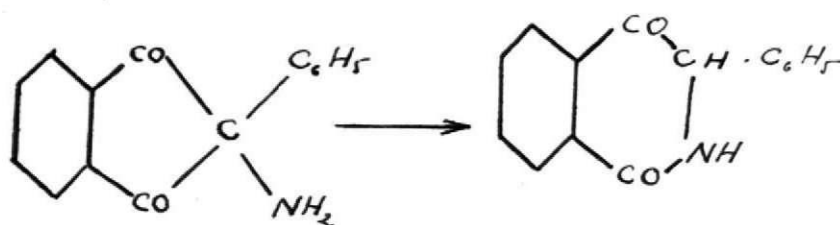
Так Геллер описывает переход изатина под действием диазометана в диоксихинолин и диоксиизохинолин<sup>21)22)</sup> по схеме:



Гантш<sup>23)</sup> описывает превращение эфира оксииндонкарбонового эфира под действием диазометана в эфир карбоновой кислоты нафталина.



Проф. Г. Ванар<sup>24)</sup>, получив 2-замещенные 2-аминоиндандиона (1,3) под действием метилата натрия в растворе абсолютного спирта переводил их в новые производные изохинолина:

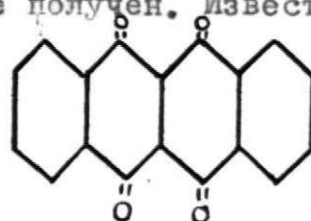


2-фенил-2-аминоиндандион (1,3)      1,4-диоксо-3-фенил  
1,2,3,4-тетрагидро-  
-изохинолин.

Третий продукт полученный Кауфманом - индантрион также взят под большое сомнение. По крайней мере в новом издании Бейльштейна он не фигурирует.

Таким образом из продуктов дегидрогенизации индандиона первый - дифталилэтан известен и достаточно подробно исследован, хотя и не получен окислением индандиона.

Второй - дифталилэтилен до сих пор не получен. Известен лишь его изомер - нафтацендикинон полученный окислением изостиндифталида дымящей азотной кислотой на холоду<sup>9)</sup>.



С другой стороны гомологи индандиона легко окисляются в соответствующие бис-производные.

Так метил-<sup>10)</sup>, фенил-<sup>2)</sup> и толилиндандион<sup>11)</sup> легко окисляются с удвоением молекулы.

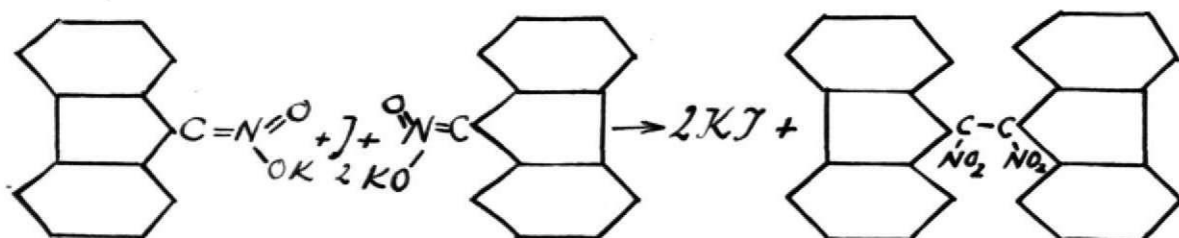
Окислителями служат персульфат калия в щелочной среде или окислы азота в водной или спиртовой среде.

В поисках новых путей синтеза дифталилэтилена мы исходили из следующих экспериментальных данных.

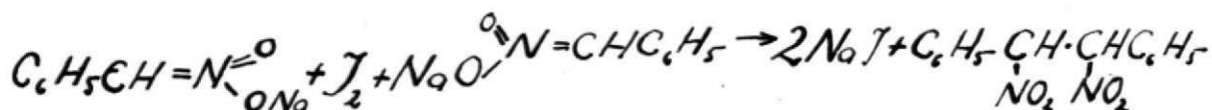
При воздействии хлора и брома на ацинитросоединения образуются настоящие галоидопроизводные нитросоединений.

При воздействии же иода на ацинитросоединения, как это следует из работ Костина Д.Ненитзеску, образуются продукты не содержащие галоида и имеющие удвоенную молекулу<sup>12)</sup>.

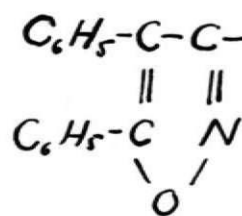
Так, например, при обработке 9-ацинитрофлуорен калия водным раствором иода в иодистом калии образуется дибифенилен-динитрозтан:



При действии иода в водном растворе иодистого калия на натрий <sup>фенил-</sup>аци-нитрометан в нейтральной среде на холоду получается 1,2 динитро - 1,2 дифенилэтан:

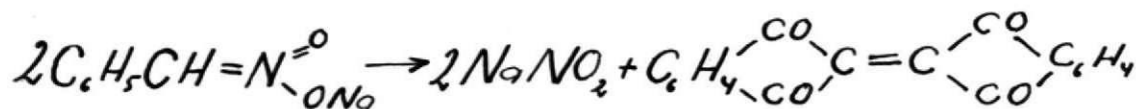


Если реакцию проводят при повышенной температуре и затем нагревают продукт с концентрированным раствором едкой щелочи, то образуется 3,4,5 - трифенил-изооксазол:

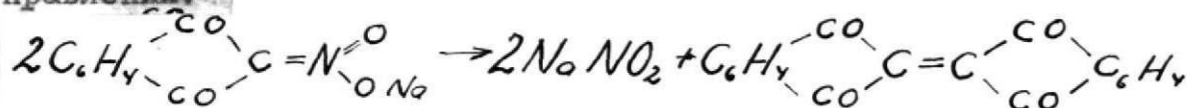


Если же работают с гипоиодитом, то получается стильбен хорошей чистоты при 80% выходе. О природе этой реакции нет еще полной ясности, Возможно она - ката-

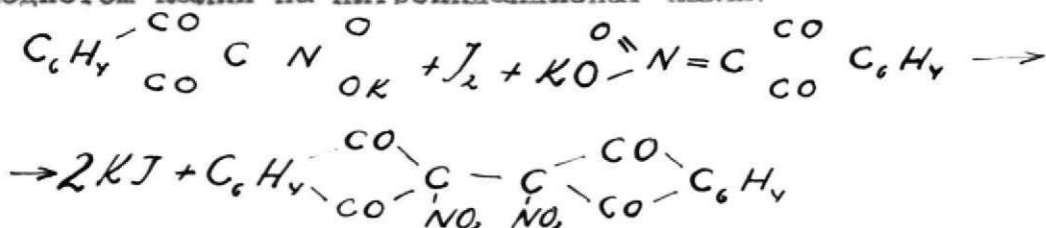
литическая. Натриевая соль аци-нитрофенил-метана распадается на стильбен и нитрит натрия<sup>13)</sup>:



Исходя из этих экспериментальных данных мы сочли целесообразным попытаться осуществить синтез дифталил этилена действием щелочного раствора иода на нитроиндандионат натрия в направлении:

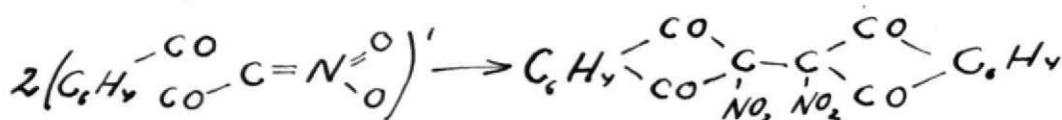


или предварительно получить неизвестный до сих пор 1,2-динитро 1,2-дифталилэтан действием водного раствора иода в иодистом калии на нитроиндандионат калия

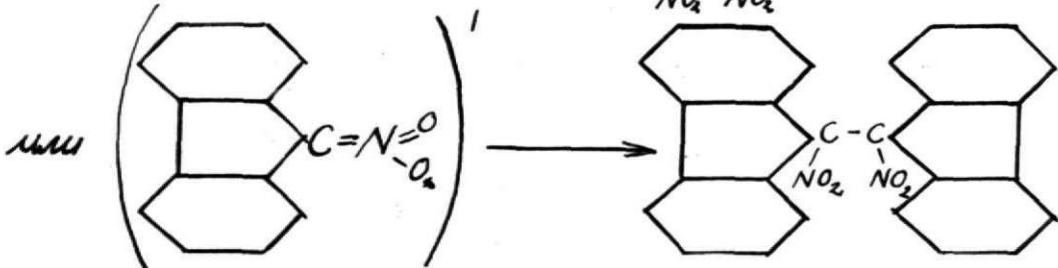
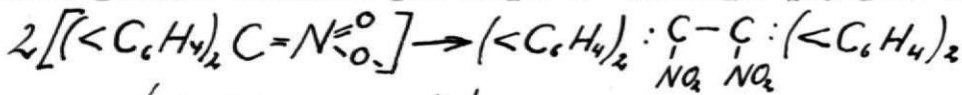


с последующим отщеплением нитрогрупп и переводом полученного продукта в дифталил-этилен.

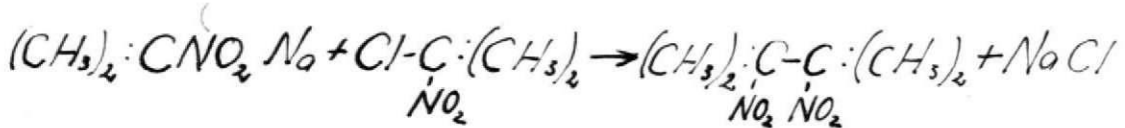
С другой стороны необходимо было проверить как протекает электролиз солей нитроиндандиона. Здесь можно ожидать получения динитро-дифталилэтана вследствие димеризации свободных радикалов, образующихся при разрядении (электрической нейтрализации) на аноде ацинитро-ионов



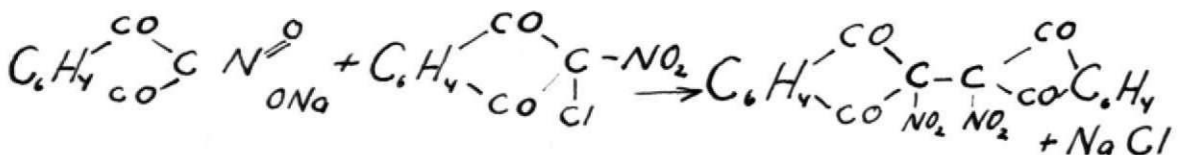
Такие результаты получены, например, Костиным<sup>12)</sup> при электролизе водного раствора 9-ацинито-флуорен-калия,



с образованием дибифенилен-динитроэтана. Поскольку из работ проф. Г.Ванага<sup>14)</sup> известно, что нитроиндандион представляет собой ярко-выраженную псевдогалогеноводородную кислоту, димеризация анионов по примеру других галогенов вполне вероятна. Получение 1,2 динитропарафинов описано также Якубовичем<sup>30)</sup> в результате взаимодействия при кипячении эквимолекулярных количеств соли нитропарафина с -хлорнитропарафинами. Так, напр.,



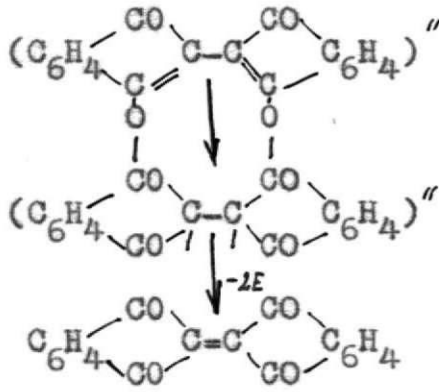
Учитывая, что нитроиндандион по своим свойствам является преимущественно алифатическим нитросоединением, возможно взаимодействие между нитроиндандионатом щелочного металла и хлорнитроиндандионом по уравнению:



Полученный динитро-дифталилэтан после соответствующей денитрации может дать дифталилэтилен.

Не лишена интереса попытка подвергнуть электролизу соли

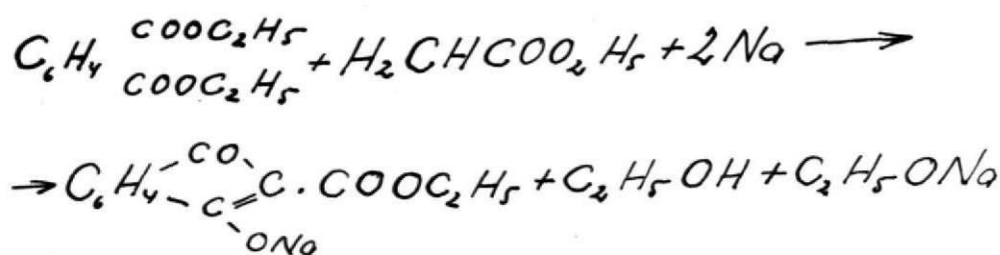
щелочных металлов бисиндандиона т.к. при электрической  
нейтрализации его аниона было бы возможно непосредствен-  
ное образование дифталил этилена:



Общая Часть.

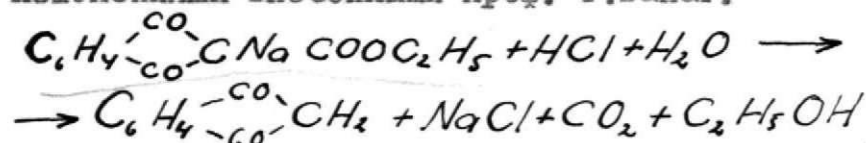
Синтез исходных материалов.

1. Натрий-инданционкарбонный эфир был нами получен по Вислеценусу<sup>15)</sup> и Кляйзену<sup>16)</sup> действием этилацетата на этилфталат по схеме:

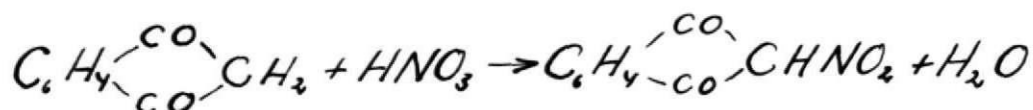


2. Из полученного т.о. натрий инданционкарбонного эфира подкислением и нагревом его водного раствора получен инданцион - 1,3.

Эта реакция проведена по Вислеценусу<sup>15)</sup> со значительными изменениями внесенными проф. Г.Ванаг.



3. Раствор инданциона в ледяной уксусной кислоте нитровали по способу проф. Г.Ванаг<sup>14)</sup> на холоду дымящей азотной кислотой, также растворенной в ледяной уксусной кислоте.



4. Соли нитроинданциона готовили нейтрализацией его водных растворов карбонатами натрия или калия с последующим осаждением соответствующих солей этиловым спиртом.

Взаимодействие нитроиндандионатов с триодидами щелочных металлов.

Если нитроиндандионаты щелочных металлов реагируют с триодидами по той же схеме, что 9-ацинитрофлуорен<sup>калий</sup> (стр. 8.), то следует ожидать обесцвечивания триодида в связи с переходом активного иода в ионное состояние, как об этом сообщает Костин<sup>12)</sup> в экспериментальной части своей работы. Однако, в данном случае обесцвечивание не наблюдается. При сливании упомянутых растворов (в зависимости от концентрации) быстрее или медленнее образуется сплошная зеленоватая студнеобразная масса.

В микроскопе отчетливо видно характерное игольчатое, кристаллическое строение осадка.

Длинные, темно-серые иглы густо переплетены и образуют массу по строению напоминающую войлок.

Снаружи масса обтянута пленкой, состоящей из тех же кристаллов, но более плотно переплетенных.

Маточный раствор темно-вишневого цвета заполняет пространство между кристаллами и составляет более 99% от общего веса студнеподобного осадка. Отфильтрованный и промытый водой под разрежением осадок содержит до 60% воды. Он представляет собою плотную блестящую массу с бронзовым оттенком.

Дальнейшее высушивание проводится в течение нескольких дней до постоянного веса либо в вакуум-эксикаторе в парах иода, либо на открытом воздухе. В последнем случае происходит частичная потеря активного иода. Продукт лишается запаха.

Осадок высушенный в вакуум-эксикаторе в парах иода имеет тот же блестящий бронзовый оттенок и слоистое строение, от-

рывается пластинами, как картон. Обладает резким запахом иода. Всушенный на открытом воздухе, осадок того же строения, но более тусклый и темный. Сухой осадок может быть легко растерт в ступке в черный порошок с зеленым оттенком.

Уже при легком нагревании сухого осадка заметно разложение его с выделением паров иода.

Далее осадок светлеет (образуется вновь нитроиндандионат), плавится, осмоляется, всучивается, обугливается и вспыхивает. Отсутствие обезцвечивания раствора трииодида нитроиндандионатами указывает на то, что иод не переходит в ионное состояние. Следовательно, реакция идет в ином направлении и образующиеся игольчатые кристаллы представляют собой соединения другого состава. Дальнейшее исследование состава и свойств этих кристаллов показало, что они являются комплексным соединением нитроиндандионатов с иодом и иодистым калием или натрием. Растворимость в воде комплексной соли натрия составляет при  $17^{\circ}$  - 11 г на литр, соли калия 3,5 г на литр. Далее, с повышением атомного веса катиона растворимость понижается. Водный раствор обладает желтой окраской, показывает резкую реакцию на крахмал и титруется тиосульфатом как свободный иод.

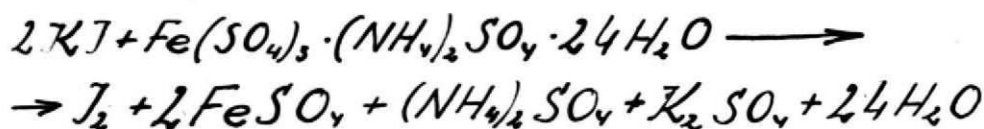
При нагревании водных растворов комплексных солей (или растворов с избытком соли на дне) наступает бурное выделение паров иода, заканчивающееся при сильном кипячении.

Осадок переходит в раствор, жидкость светлеет, не дает иодокрахмальной реакции и при охлаждении не дает осадка комплексной соли.

Исследование раствора показывает содержание в нем исходного нитроиндандионата.

Добавление к этому раствору раствора иода в иодистом калии вновь дает осадок комплексной соли того же состава и вида.

Если же нагрев раствора комплексной соли был слабым и кратким, то иод удалился лишь частично и при охлаждении вновь наблюдается образование той же комплексной соли. Однако, даже при самом тщательном удалении иода кипячением до полного исчезновения фиолетовых паров, до отрицательной реакции на иодокрахмальную бумажку удается освободиться лишь от активного иода. Остается ионный иод, содержащийся в комплексной соли. Если этот раствор подкислить серной кислотой и добавить окислитель (напр., железосаммонийные квасцы), то при нагреве вновь наступает обильное выделение паров иода, однако, уступающее их первоначальному количеству. Квасцы в данном случае играют роль окислителя. Трехвалентное железо, переходя в двухвалентное, окисляет иодистый водород до свободного иода:



Вновь выделяющийся свободный иод можно собрать в растворе иодистого калия и оттитровать тиосульфатом. Имелось подозрение, что ион иода адсорбирован комплексной солью, а не связан с ней химически.

Поэтому была предпринята попытка удалить ион иода частично или полностью более тщательной промывкой комплексной соли водой.

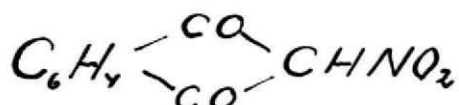
Однако содержание иона иода осталось без изменения.

На основании этих данных можно считать, что ион иода входит в состав комплексной соли.

Это предположение подтверждается и другими соображениями (о них ниже).

Образование комплекса нитроиндандионатами со свободным иодом можно объяснить галоидоводородными свойствами самого нитроиндандиона.

Он может быть вполне отнесен к псевдогалоидоводородным кислотам по аналогии с нитроформом -  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ , у которого две нитрогруппы заменены фталиловым остатком



Нитроформ считается псевдогалоидоводородной кислотой, а остаток  $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$  псевдогалоидом.

Эти свойства объясняются нагромождением отрицательных групп у одного углеродного атома, как у нитроформа, так и у нитроиндандиона.

Поэтому следует рассматривать нитроиндандион как псевдогалоидоводородную кислоту, а остаток нитроиндандиона как псевдогалоид<sup>14)</sup>.

Исходя из этих соображений можно было бы считать свойства нитроиндандионатов аналогичными иодистому калию (и другим иодидам) в их тенденции к образованию комплексных соединений с иодом.

Можно было ожидать поэтому непосредственного присоединения иода к водным растворам нитроиндандионатов и получения комплексных солей без ионного иода.

В результате дальнейших опытов и проведения реакции в

иних условиях это предположение оправдалось и такая комплексная соль была действительно получена.

Однако, попытки приготовления комплексной соли действием водного раствора нитроиндандионата калия непосредственно на иод на первых порах не увенчались успехом.

Желтый цвет раствора нитроиндандионата не изменяется, не делается вишневым, осадок не растворяется, комплексная соль не образуется.

Лишь добавление к этой смеси раствора иодистого калия сразу ведет к образованию комплекса. Раствор окрашивается в темно-вишневый цвет и выпадает характерный осадок комплексной соли. Это подтверждает участие иод-иона в комплексе. Раствор иода в иодистоводородной кислоте не дает осадка с раствором нитроиндандиона. Следовательно, вхождение ионов металла (или другого основания) в состав комплексной соли обязательно. Наличие активного (не ионного) иода в комплексе не может вызывать сомнения т.к. он непосредственно титруется тиосульфатом и бурно выделяется при нагревании сухой соли или раствора ее. Кипячение водных растворов комплексной соли приводит к удалению иода и образованию исходного нитроиндандионата. Последующее добавление трииодида вновь приводит к образованию комплексной соли.

Это доказывает, что соли нитроиндандиона сохраняют свое строение и являются устойчивой основой комплекса.

Раствор комплексной соли разлагается концентрированной соляной кислотой на холоду с выделением кристаллов нитроиндандиона. Иод остается в растворе. Свободный иод в этих условиях (в отличие от других галоидов) не реагирует с

нитроиндандионом.

Комплексные соли не гигроскопичны и при стоянии влагу не притягивают; длительное хранение на открытом воздухе приводит к снижению содержания активного иода, соли теряют блеск, становятся матовыми, лишенными запаха. В результате остается более устойчивый комплекс и выделение активного иода полностью прекращается.

Если к кипящему водному раствору нитроиндандионатов щелочных металлов добавить концентрированный спиртовой раствор иода до темно-вишневого окрашивания, то при охлаждении также образуется комплексная соль:

Сперва образуются сферические нагромождения игольчатых кристаллов. Они быстро растут, примыкают друг к другу, приобретают вид кактуса и постепенно заполняют весь сосуд. Масса имеет тот же вид, что и полученная осаждением триодиодом, но последующий анализ показывает качественное и количественное отличие.

Этот комплекс не содержит иод иона и более беден содержанием активного иода. Он в свою очередь теряет при хранении часть активного иода, переходя в устойчивое соединение, которое можно хранить на открытом воздухе неограниченное время без заметных изменений. Активный иод также титруется тиосульфатом в присутствии крахмала и удаляется в виде фиолетовых паров при кипячении водных растворов.

В растворе остается исходной нитроиндандионат. Комплексная соль нитроиндандионата аммония не отличается от солей натрия и калия ни по свойствам, ни по способу получения.

## Методика

### определения состава комплекс- ных солей.

Исследование химического состава комплексных солей велось по нескольким направлениям. Результаты одного метода контролировались результатами другого. Наконец, мы остановились на следующей схеме анализа:

1) Содержание активного иода определяли титрованием 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Раствор оставался прозрачным, нейтральным.

2) Содержание иод-иона титрованием остатка (после определения активного иода) 0,1 н. раствором нитрата серебра в присутствии эозината калия по Фаянсу. При этом мы получали общее содержание иода и вычитали из него ранее полученное содержание активного иода.

3) Содержание катиона (натрий, калий, кальций) определяли сульфатным способом, осторожно нагревая навеску комплексной соли с серной кислотой (разбавления 1:1) и последующим прокаливанием. Катион при этом переходит в сульфат и определяется весовым путем, как обычно.

4) Содержание нитроиндандиона определяем после определения общего содержания иода по Фаянсу. Отфильтровываем и промываем осадок иодистого серебра. Фильтрат нейтрален и содержит нитроиндандионаты, тетратионаты и нитраты.

Опыт показывает, что последние компоненты не препятствуют в данных условиях определению первого. Для количественного определения нитроиндандиона мы разработали для данных условий следующий метод:

осаждаем нитроиндандион трехкратным избытком кипящего водного раствора солянокислого бензидаина. Избыток необходим, т.к. нитроиндандионат бензидаина, как соль слабого основания и сильной кислоты, подвержен гидролизу. Если дать эквивалентное количество бензидаина - осаждение нитроиндандиона не будет полным.

При охлаждении, наряду с нитроиндандионатом бензидаина, выпадает его основная соль и частично свободное основание. Жидкость имеет резко кислую реакцию. Осадок отфильтровываем, промываем водой до нейтральной <sup>реакции промывной</sup> воды. Так как нитроиндандионат бензидаина практически нерастворим в холодной воде, он остается целиком в осадке.

Осадок споласкивается водой в Эрленмейеровскую колбу и титруется 0,1 н. раствором едкого натрия в присутствии фенолфталеина (как свободный нитроиндандион).

Устойчивое покраснение раствора наступает лишь после полного извлечения нитроиндандиона из осадка.

В растворе остается нитроиндандионат натрия, в осадке - свободный бензидин.

Для менее точных определений можно осаждать нитроиндандион соляной кислотой или солянокислым анилином и определять весовым путем выпадающий нитроиндандион или нитроиндандионат анилина. В этих случаях результаты менее надежны, т.к. часть нитроиндандиона остается все же в растворе, а в осадке содержится адсорбированная соляная кислота.

## Комплексные соли щелочно-земельных металлов.

### а) Соль кальция.

Водные растворы комплексных солей щелочных металлов дают с растворами солей кальция (хлористой или азотно-кислой) кристаллические, темно-вишневые, сильно блестящие осадки.

Однако, при рассмотрении в микроскопе осадки имеют различные кристаллическое строение в зависимости от условий осаждения. Не отличаясь по внешнему виду вне микроскопа, они бывают либо темно желтыми пластинчатыми, либо темно-серыми игольчатыми, либо темно-серыми игольчатыми при рассматривании под микроскопом. Во всех случаях эти кристаллы не дают студнеобразного осадка и не переплетены по примеру калийной, натриевой и аммонийной комплексных солей.

При медленном осаждении из разбавленных растворов получаются длинные серые иглы. Это не иодид или полииодид кальция т.к. в растворах иодида или полииодида калия от прибавления солей кальция осадок не образуется. Эти кристаллы также не представляют собой нитроиндандионата кальция т.к. последний, приготовленный нами соответствующим образом, представляет собой светло-желтые, шестигранные, короткие призмы.

Несомненно, что эти осадки — кальциевая комплексная соль, но не исключена возможность, что в составе кристаллов той или другой модификации содержится и катион щелочного металла.

Для проверки строения чисто кальциевой комплексной соли она была приготовлена в отсутствии других катионов. Для

этого концентрированный раствор иодистоводородной кислоты был нейтрализован окисью кальция и растерт в ступке с иодом до полного растворения последнего. К полученному раствору гексаиодида кальция был добавлен водный раствор нитроиндандиона. При этом сразу образовался сильно блестящий темно золотистый осадок с фиолетовым оттенком, имеющий под микроскопом строение темно-серых игл.

Следовательно, кристаллы этой модификации уже во всяком случае соответствует чисто кальциевой соли (т.к. других катионов в растворе не было).

Кристаллы другого строения (золотистые пластинки) при стоянии имеют тенденцию перейти в форму серых игл.

Особенно быстро этот переход совершается в небольших количествах на часовом или предметном стекле. Полный переход требует от нескольких минут до часа (в зависимости от количества). Комплексная соль кальция не показывает при стоянии тенденции к переходу в нитроиндандионат кальция, что замечается у солей более тяжелых металлов.

Растворимость этой соли в воде очень слабая на холоду, резко возрастает при нагревании. Одновременно заметно выделение паров иода.

При кипячении водных растворов происходит интенсивное выделение фиолетовых паров иода, раствор светлеет и становится бледно желтым.

При охлаждении выпадают кристаллы нитроиндандионата кальция.

При нагревании сухой комплексной соли также наступает разложение, при этом выделяется пары иода, затем следует бурная вспышка с полным разрушением и разбрызгиванием продуктов.

В отличие от бронзолподобных солей щелочных металлов сухая

комплексная соль кальция имеет фиолетовую окраску и не имеет войлокообразного строения; в изломе заметно слоистое строение. Первоначальная кристаллическая структура нарушается. Вещество анализировалось теми же методами, что и в первом случае.

#### б) Комплексная соль стронция.

Если к 1% водному раствору комплексной соли щелочного металла добавить 2 н. раствор соли стронция, сразу образуется темно-фиолетовый кристаллический осадок, весьма похожий по внешнему виду на соль кальция.

Однако, при рассмотрении в микроскопе видны ромбические, коричневые кристаллы. При хранении этого свежесозданного осадка в пробирке наступает самопроизвольное разложение.

Фиолетовые кристаллы покрываются бледно-желтыми иглами и постепенно (в течение нескольких суток) полностью заменяются ими. Образуется нитроинданционат стронция.

#### в) Комплексная соль бария.

Если к 1% водному раствору комплексной соли щелочного металла добавить 2 н. раствор соли бария, сразу образуется бурный хлопьевидный осадок, по внешнему виду напоминающий гидроксид железа. В избытке соли бария осадок растворим. При рассмотрении в микроскопе видно, что этот осадок имеет кристаллическое строение в виде длинных игл войлокоподобно переплетенных. При хранении эта соль менее устойчива чем соль стронция.

Хлопьевидный осадок переходит в тяжелый, коричневый кристаллический осадок плотно лежащий на дне. Состав - нитроиндан-

дионат бария.

г) Комплексная соль свинца.

2 н. раствор азотнокислого свинца добавленный к 1% водному раствору комплексной соли щелочного металла дает сильно блестящий вишневый осадок кристаллического строения.

Раствор комплексной соли обесцвечивается. Это последнее обстоятельство уже само по себе подтверждает, что в осадке — комплексная соль. Строение кристаллов — пластинчатое, окраска под микроскопом золотисто-коричневая; кристаллы тяжелые — быстро оседают.

При нагревании выделяется свободный иод, комплексная соль переходит в смесь нитроиндандионата и иодида свинца.

При стоянии свежесозданной соли в пробирке через сутки темные кристаллы покрываются бледно-желтым налетом, который все увеличивается за счет нижнего осадка. В течение нескольких суток этот переход полностью завершается.

Свободный иод выделяется, комплексная соль переходит в смесь нитроиндандионата и иодида свинца.

Холодный фильтрат иодистого свинца (насыщенный раствор иодистого свинца) не дает осадка с насыщенным раствором комплексной соли свинца. Следовательно, растворимость комплексной соли свинца не ниже растворимости его иодида. Комплексная соль свинца не растворима в избытке осадителя (соли свинца).

д) Осаждение другими неорганическими катионами.

1% водный раствор комплексной соли натрия подвергался также осаждению 2 н. водными растворами следующих солей:  $Cd(NO_3)_2$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $NiCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $CoCl_2$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ,  $HgNO_3$ ,  $Bi(NO_3)_3$ ,  $AgNO_3$  и  $Mg(NO_3)_2$

Ни один из упомянутых осадителей не дал кристаллического осадка комплексной соли. Вообще кристаллические осадки получены лишь для меди (светло желтые призмы) и кобальта (светло желтые иглы). Но они оказались нитроиндандионатами меди и кобальта. Все прочие осадки аморфны.

$Hg(NO_3)_2$  дает трехслойный осадок: ярко оранжевый сверху, белый снизу и канареечно-желтый посередине. Осадок растворим в избытке раствора соли ртути.

Поскольку трииодид калия дает с раствором азотнокислой ртути оранжевый осадок, иодид - канареечно-желтый, нитроиндандионат - белый, то раствор комплексной соли в данном случае по видимому реагирует как смесь соответствующих солей, давая в осадке полииодид, иодид и нитроиндандион<sup>ат</sup>ртути.

Комплексной соли ртути получить не удалось.

$HgNO_3$  окисляется активным иодом до соли двухвалентной ртути и дает тот же осадок, что и  $Hg(NO_3)_2$

$AgNO_3$  дает бледно желтый творожистый осадок, расслаивающийся на желтый нитроиндандионат снизу и бледно желтый иодид и иодат сверху.

Характер реакции здесь несколько иной (об этом будет сказано ниже), но комплексной соли и в данном случае не об-

разуется.

$\underline{Bi(NO_3)_3}$  дает светло коричневый хлопьевидный аморфный осадок растворимый в избытке соли висмута.

$Cd(NO_3)_2$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $NiCl_2$  и  $Mg(NO_3)_2$  дают темные хлопьевидные аморфные осадки.

$Al(NO_3)_3$  осадка не дают.

### Взаимодействие растворов комплексных солей щелочных металлов с органическими основаниями.

После исследования реакции комплексных солей на неорганические катионы была проверена серия опытов с органическими основаниями для выяснения их взаимодействия с комплексными солями щелочных металлов.

Насыщенный раствор натриевой комплексной соли мы осаждали водными растворами солей аминов, диаминов, аминокислот, оксиаминов, алкалоидов и др. оснований.

Часть соединений не дала осадков и не обесцветила раствора, что говорит с одной стороны о растворимости их комплексной соли и инертности этих соединений по отношению к активному иону. Сюда относятся:

Первичные амины жирного ряда: гидрохлорид этиламина и гидрохлорид изобутиламина.

Диамины жирного ряда: пропилендиамин (1,2), метилендиамин, путресцин.

Оксиамины: моноэтаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, 1,3 - диаминопропанол - 2.

Аминокислоты: гликоколь,  $\alpha$  - аминокислотная кислота, лейцин, гистидин, бетаин, амидсульфаниловой кислоты (белый стрептоцид).

Другие соединения наоборот оказались столь чувствительными

к активному иоду, что соли их осмояются даже при действии раствора комплексной соли (подвергаясь, повидимому, иодированию или окислению, либо тому и другому одновременно).

Сюда относятся амины: диметиланилин, фенил-изопропиламин.

Часть соединений дает аморфные осадки и поэтому отчасти лишены теоретического интереса. Сюда относятся алкалоиды: кониин, папаверин, морфин, кодеин, хинин, затем: аллиламингидрохлорид, диизобутиламингидрохлорид, новокаин и тутокаин.

Упомянутые ниже основания дают с комплексной солью осадки кристаллического строения различной степени устойчивости.

Большинство из них быстро изменяется. Процесс сопровождается разрушением комплексной соли с потерей активного иода вплоть до полного его исчезновения за счет иодирования, а возможно и окисления основания. Процесс идет иногда столь быстро, что не заметно даже образования комплексной соли как промежуточного продукта. Так например: иодид тетраметиламмония при добавлении к его раствору раствора комплексной соли дает кристаллический коричневый осадок быстро меняющий цвет на зеленый и переходит тоже в кристаллический полииодид тетраметил-амония.

Аналогично ведут себя также:

пиридин, дифенилэтилендиамин, монометиланилин, дипропиламин, дибензиламин, нарцеин и холин.

С другой стороны анилин дает сравнительно устойчивую комплексную соль в виде темно фиолетовых ромбических кри-

сталлов, которые разрушаются лишь при стоянии в течение нескольких недель, давая светло желтый кристаллический осадок нитроиндандионата продукта иодирования анилина<sup>28)</sup>. Особый интерес представляет собой комплексная соль этилендиамина.

Осадок имеет войлокообразное строение, состоит из густо переплетенных игольчатых коричневых кристаллов. Мало растворим в воде и весьма устойчив при хранении. Эти свойства резко отличают этилендиамин от прочих органических оснований.

Они позволяют легко выделить этилендиамин из сложной смеси и затем определить его количественно.

Все это побудило нас подробнее изучить методы получения и свойства комплексной соли этилендиамина.

Результаты исследования помещены в таблице ниже. Они могут оказаться полезными для качественной реакции на органические основания.

Опыт показывает, что комплексные соли иногда реагируют не целиком, а частью своего комплекса. Поэтому параллельно с опытами взаимодействия комплексных солей щелочных металлов с органическими основаниями были проведены опыты взаимодействия этих оснований отдельно с нитроиндандионом и триоидом натрия.

В случае идентичных результатов т.е., если органические основание давало такую же реакцию на нитроиндандион или триоид натрия, как и на комплексную соль, следует считать реакцию на комплексную соль не характерной, а отнести ее соответственно за счет монов нитроиндандиона или триоида.

| №№<br>пп | Наименование<br>компонентов.          | С раство-<br>ром комп-<br>лексной<br>соли нат-<br>рия |                                     | Устойчив<br>ли оса-<br>док при<br>стоянии? | Получается ли ана-<br>логичный осадок с<br>нитроин-<br>дандио-<br>ном? |        |
|----------|---------------------------------------|---|-------------------------------------|--|--|--------|
|          |                                       | Дает<br>ли<br>оса-<br>док?                            | Кри-<br>стал-<br>ли<br>оса-<br>док? |  | разбавлен<br>раствором<br><i>Na<sub>2</sub>S</i> ?                     |        |
| 1.       | 2.                                    | 3.  | 4.                                  | 5.   | 6.   | 7.     |
| 1.       | Аллиламин<br>солянокис-<br>лый        | да  | нет                                 | нет  | нет  | да     |
| 2.       | Амидсульфа-<br>ниловой кис-<br>лоты   | нет   | -                                   | -  | -  | -      |
| 3.       | Анилин соля-<br>нокислый              | да  | да                                  | да   | нет  | нет    |
| 4.       | α-аминомасля-<br>ная кислота          | нет   | -                                   | -  | -  | -      |
| 5.       | Бетаин хлор-<br>гидрат                | нет   | -                                   | -  | -  | -      |
| 6.       | Гистидин                              | нет   | -                                   | -  | -  | -      |
| 7.       | Гликоколь                             | нет   | -                                   | -  | -  | -      |
| 8.       | 1,3 диамино-<br>пропанол-2            | нет   | -                                   | -  | -  | -      |
| 9.       | Дибензиламин                          | да  | да                                  | нет  | нет  | да     |
| 10.      | Диизобутила-<br>мин солянокис-<br>лый | да  | нет                                 | да   | нет  | нет    |
| 11.      | Диметиланилин                         | да  | да                                  | нет  | нет  | да     |
| 12.      | Дипропиламин                          | да  | да                                  | нет  | нет  | да     |
| 13.      | Диэтаноламин                          | нет   | -                                   | -  | -  | -      |
| 14.      | Дифенилэтилен-<br>диамин              | да  | да                                  | нет  | -  | осмол. |
| 15.      | Изобутиламин<br>солянокислый          | нет   | -                                   | -  | -  | -      |
| 16.      | Кодеин фосфор-<br>нокислый            | да  | нет                                 | да   | нет  | нет    |
| 17.      | Кониин                                | да  | нет                                 | да   | нет  | нет    |
| 18.      | Лейцин                                | нет   | -                                   | -  | -  | -      |
| 19.      | Метилендиамин<br>солянокислый         | нет   | -                                   | -  | -  | -      |
| 20.      | Монометиламин                         | да  | да                                  | нет  | нет  | нет    |
| 21.      | Моноэтанола-<br>мин солян.            | нет   | -                                   | -  | -  | -      |
| 22.      | Морфин соляно-<br>кислый              | да  | нет                                 | нет  | нет  | нет    |
| 23.      | Нарцein                               | да  | да                                  | нет  | нет  | да     |
| 24.      | Новокаин                              | да  | нет                                 | нет  | нет  | нет    |
| 25.      | Папаверин                             | да  | нет                                 | нет  | нет  | нет    |
| 26.      | Пиридин соля-<br>нокислый             | да  | да                                  | нет  | нет  | да     |
| 27.      | Пропилендиамин                        | нет   | -                                   | -  | -  | -      |
| 28.      | Путресцин                             | нет   | -                                   | -  | -  | -      |

| 1.  | 2.                         | 3.                  | 4.  | 5.  | 6.  | 7.  |  |
|-----|----------------------------|---------------------|-----|-----|-----|-----|--|
| 29. | Тетраметиламмония<br>иодид | да                  | да  | нет | нет | да  |  |
| 30. | Триэтаноламин              | нет                 | -   | -   | -   | -   |  |
| 31. | Тутокаин                   | да                  | нет | -   | -   | -   |  |
| 32. | Этиламин солянокислый      | нет                 | -   | -   | -   | -   |  |
| 33. | Этилендиамин солянокислый  | да                  | да  | да  | нет | нет |  |
| 34. | Фенилизопропиламин         | о с м о л я е т с я |     |     |     |     |  |
| 35. | Хинин сернокислый          | да                  | нет | да  | нет | нет |  |
| 36. | Холинхлорид                | да                  | да  | нет | -   | -   |  |

Комплексная соль нитроиндандионата этилендиамина.

Среди иодистых комплексных солей нитроиндандиона при органических основаниях особенно выделяется соль этилендиамина как обладающая кристаллическим строением и относительной устойчивостью.

Это соединение получается из нитроиндандионата этилендиамина<sup>х)</sup> -  $E_n(Ntd)_2$  взаимодействием с иодом растворенным в спирте или в водном растворе иодида щелочного металла.

Та же комплексная соль образуется при осаждении водных растворов полученных нами ранее солей щелочных металлов водными растворами солей этилендиамина.

При получении комплексной соли этилендиамина осаждением его солянокислой соли раствором комплексной соли натрия было обращено внимание на странное изменение состава маточного раствора. Это изменение касается соотношения активного иода (титруемого тиосульфатом) к ионному (титруемому  $AgNO_3$  по Фаянсу).

В комплексной соли  $Na$  отношение количества активного иода к ионному составляет 3 : 1.

При подведении баланса иода после осаждения водного раствора натриевой комплексной соли солянокислым этилендиамином, оказалось в оставшемся маточном растворе соотношение иода активного к ионному: 1:1. Пришлось допустить, что в образовании комплексной соли этилендиамина участвовал лишь активный иод из комплексной соли щелочного металла, а иод-ион остался в растворе.

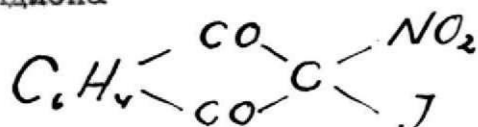
х) Для сокращения формул в дальнейшем будем обозначать: этилендиамин -  $E_n$ , радикал нитроиндандиона -  $Ntd$

Это соображение подтвердилось в дальнейшем синтезом идентичной комплексной соли этилендиамина без участия ионного иода.

К вопросу о наличии иоднитроинданциона в комплексных со-  
лях щелочных металлов.

В связи с существованием активного иода в комплексных солях щелочных металлов и галоидными свойствами радикала нитроинданциона, мыслимо образование иоднитроинданциона входящего в комплекс.

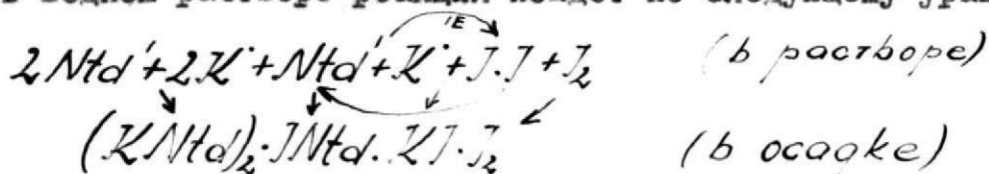
Иоднитроинданцион представляет собою молекулу полу-псевдогалогена, состоящего как бы из 2-х атомов (как обычно у галогенов) из которых один - иод, другой - радикал нитроинданциона



Аналогичные соединения легко образуются при хлорировании и бромировании нитроинданциона.

Образование этого соединения при получении комплексной соли мыслимо с переходом иона-нитроинданциона в состояние радикала (с потерей электрона) и ионизацией 1/4 части вступившего в реакцию иода.

В водном растворе реакция пойдет по следующему уравнению:



Как следствие - 25% вступившего в реакцию иода не будет титроваться тиосульфатом. Исходя из этих соображений были

проведены исследования в результате которых доказано отсутствие ионизации иода. (Подробнее см. в экспериментальной части стр. 66 ). Следовательно иоднитроиндандион в данных условиях не образуется.

Взаимодействие нитроиндандионата серебра с иодом.

После неудачных попыток димеризации радикала нитроиндандиона во взаимодействием иода на нитроиндандионаты щелочных металлов мы испытывали его воздействие на соли тяжелых металлов. Нитроиндандионат свинца (в водной суспензии) оказался совершенно инертным по отношению к иоду, нитроиндандионат серебра, наоборот, весьма активным.

Нитроиндандионат серебра обезцвечивает мгновенно растворы иода в иодистом калии, давая бледно желтые осадки, не представляющие собою комплексных солей. Раствор остается желтым с зеленым оттенком.

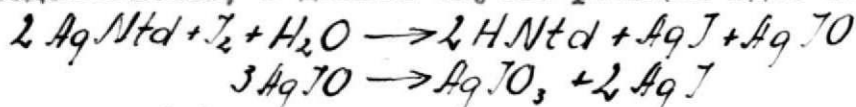
Первое впечатление было, что возможно произошла димеризация (вернее окисление) нитроиндандионата в динитро-дифталилэтан по уравнению:



однако, анализ осадка показал, что он состоит из смеси иодида и иодата серебра.

В растворе оказался свободный нитроиндандион.

Следовательно, в данном случае реакция идет по направлению



В итоге:  $6 Ag Ntd + 3 H_2O \rightarrow 6 H Ntd + 5 Ag I + Ag IO_3$

Переход от водной суспензии нитроиндандионата серебра к спиртовой не дал изменения направления реакции.

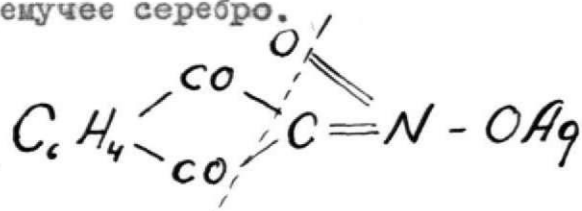
Для устранения вредного влияния дисперсионной среды мы пе-

решили к непосредственному взаимодействию сухих компонентов. Растирание нитроиндандионата серебра с иодом в ступке приводит лишь к измельчению, но не к заметному взаимодействию. Запах иода не исчезает и даже невооруженным глазом видны черные кусочки иода. Конечно, нитроиндандионат серебра был взят в избытке. При нагревании такой смеси иод удаляется в виде темно фиолетовых паров.

Тогда мы перешли к нагреву этой смеси в запаянных стеклянных ампулах. Ампула сразу наполняется фиолетовыми парами, но при  $130^{\circ}$  происходил сильный взрыв.

Железная гильза, в которой была помещена ампула, а также кусочки стекла по охлаждении были покрыты бесцветными иглами с т. пл.  $126^{\circ}$ , возгоняющимся при нагреве и дающими флуоресцеиновую реакцию. Возогнанные вторично кристаллы имеют т.пл.  $127^{\circ}$ . Итак, в продуктах разложения нитроиндандионата серебра оказался фталевый ангидрид. Это обстоятельство подтверждает высказанное в работах проф. Г.Ванаг ранее мнение о возможности образования гремучей кислоты при разложении нитроиндандиона.

Действительно, если мы обратимся к структуре нитроиндандионата серебра и отделим фталевый ангидрид, то в остатке - гремучее серебро.

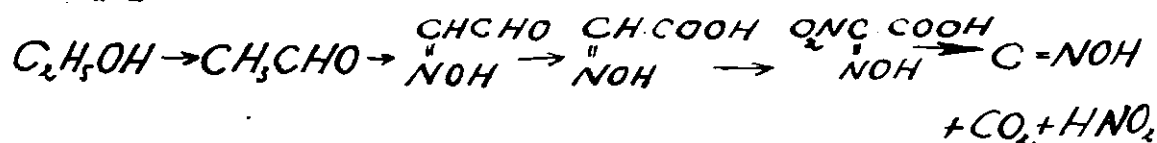


Оно несомненно и является причиной взрыва.

Интересно отметить, что механизм образования гремучей кислоты воздействием азотной кислоты и окислов азота на этанол в присутствии ионов серебра или ртути очень бли-

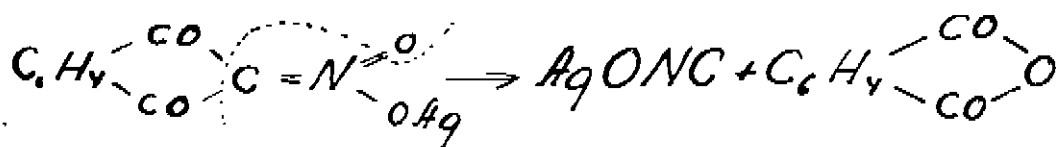
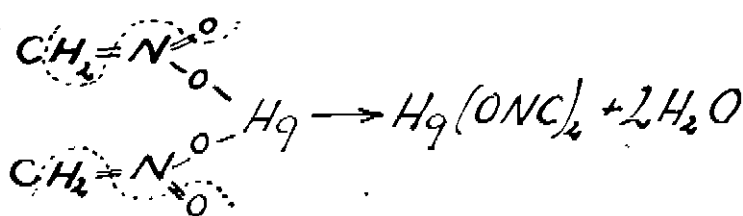
зак предполагаемому механизму разложения нитроиндандионата серебра<sup>19)</sup>.

Действительно, Гаттерман указывает, что в этих условиях азотная кислота действует на этанол одновременно окисляющим и замещающим образом, как при получении хлороформа и иодоформа:



Этот последний процесс разложения нитроловой кислоты в присутствии ионов серебра или ртути весьма близок разложению нитроиндандионата серебра, отличаясь лишь замещающими группами у центрального углеродного атома.

Еще ближе напоминает этот процесс непосредственное разложение ртутной соли нитрометана по Нефу на гремучую ртуть и воду<sup>20)</sup>:



В последнем случае 2 водорода нитрометановой группы лишь замещены фталкловым радикалом.

Кратковременный нагрев нитроиндандионата серебра с иодом при температуре 100° и ниже не давал заметных изменений. Однако, краткий нагрев при температуре близкой ко взрыву приводил к интересным результатам. Фиолетовая окраска исчезала полностью. Ампула оставалась заполненной бледно желтой твердой массой. При вскрытии ампул давления в ней не оказалось, следовательно, не произошло заметного разложения. Продукт реакции не обладает запахом вообще и не

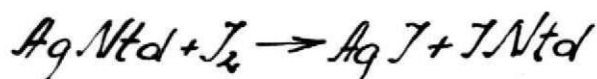
дает реакцию на крахмальную бумажку.

Предположение о димеризации (стр.32 ) и здесь не оправдалось. Исследование продукта показало, что он состоит из 3-х компонентов: 1) растворимого в органических растворителях (в частности в горячем бензоле), 2) в кипящей воде и 3) нерастворимого в них обоих, но растворимого в концентрированном водном растворе тиосульфата и в пиридине. Наблюдения показали, что в пиридине растворимы все 3 компонента, а горячая вода частично разлагает первый из них. Поэтому обработка должна производиться строго в той последовательности, как указано ниже.

Остаток растворимый в тиосульфате и пиридине оказался чистым иодидом серебра.

Часть осадка, нерастворимая в кипящем бензоле и извлекаемая кипящей водой оказалась неизменным нитроиндандионатом серебра (также довольно чистым).

Что касается первой фракции, извлекаемой кипящим бензолом, то она оказалась не полученным до сих пор иоднитроиндандионом. Следовательно, в данном случае реакция проходит в направлении:



В этих условиях реакция смещается вправо около 70%, оставляя около 30% нитроиндандионата серебра неизменным.

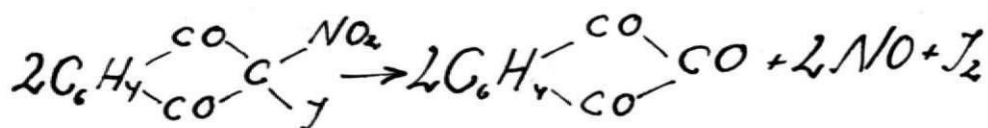
Тех же результатов впоследствии удалось добиться и без применения подогрева. Последнее всегда связано с возможностью взрыва.

Если тщательно растереть и перемешать в ступке нитроиндандионат серебра с 2-х кратным против теории количеством сухого иода и оставить эту смесь на открытом воздухе на 4-6

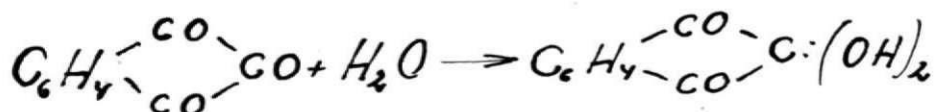
дней, то реакция идет в том же направлении, а избыток иода испаряется. Для удаления остатка иода можно в конце кратковременно продукт нагреть (не более 10-ти минут) до  $100^{\circ}$ .

Экстрагированный бензолом и перекристаллизованный из него иоднитроинданцион представляет собою бледно желтые прозрачные кристаллы клиновидной формы, с точкой плавления  $+128^{\circ}$  (без заметного разложения). Растворимость его в кипящем бензоле составляет 280 г в литре, на холоду 94 г. Расплавленный иоднитроинданцион быстро застывает. При последующем определении дает т.пл.  $126^{\circ}$ , при третьем -  $125^{\circ}$ . Однако, при длительном кипячении в бензольном растворе (и в других органических растворителях) иоднитроинданцион разлагается с выделением свободного иода.

Это следует учесть при извлечении иоднитроинданциона: не следует кипятить, а нужно извлекать горячим растворителем, не следует пользоваться прибором Сокслета для экстракции. При нагревании расплавленного иоднитроинданциона до  $145^{\circ}$  продукт краснеет, наступает обильное выделение паров иода, которое количественно заканчивается при  $165^{\circ}$ . В пробирке остается красная жидкость быстро затвердевающая и составляющая 51% к взятой навеске. Этот продукт термического разложения не содержит иода и на 90% растворяется в воде. Окраска раствора желтая, реакция кислая. В водном растворе обнаружены фталевая кислота и нингидрин (синее окрашивание при кипячении с лейцином). Присутствие нингидрина следует объяснить следующей схемой разложения иоднитроинданциона:

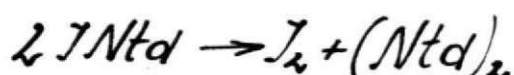


индантрион (красный)



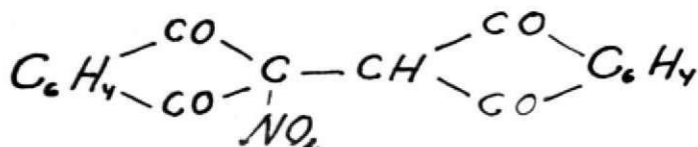
нингидрин (безцветный)

Нерастворимый в воде остаток от термического разложения иоднитроиндантриона нас интересовал с точки зрения возможности обнаружения в нем динитро-дифталилэтана, могущего образоваться по уравнению:



Но остаток растворяется в 4% растворе с интенсивно-желтой окраской и содержит лишь 4,1% азота (вместо 7,37%).

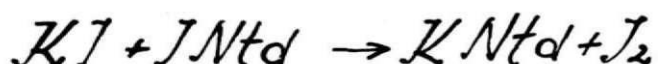
Эта растворимость в щелочах дает возможность скорее предполагать в нем нитро-бис-индантрион,



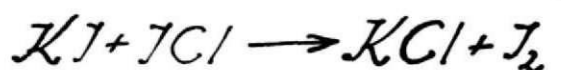
которому и соответствует содержание азота - 4,17%. Но так как этот остаток составляет лишь 5% к исходному иоднитроиндантриону и явно не соответствует динитро-дифталилэтану (как по химическим свойствам так и по содержанию азота), мы не сочли целесообразным дальнейшие исследования в этом направлении.

При добавлении иоднитроиндантриона к разбавленному водному раствору иодистого калия наступает мгновенное пожелте-

ние раствора вследствие выделения свободного иода:



Эта реакция служит для количественного определения иод-нитроиндандиона. Выделившийся иод титруется 0,1 н. раствором тиосульфата как обычно. Такое же взаимодействие между иодистым калием и иодистым хлором отмечает Фиалков<sup>25)</sup>. Реакция протекает количественно, в направлении:



Пример интересен тем, что радикал нитроиндандиона в нашем случае ведет себя совершенно аналогично атому хлора в хлористом иоде, что лишний раз подтверждает галогенные свойства радикала нитроиндандиона.

При добавлении иоднитроиндандиона к концентрированному раствору иодистого калия он становится очень темным и быстро густеет от выделяющихся темных войлокообразно переплетенных игольчатых кристаллов. Образуется комплексная соль калия:  $(KIt)_3 \cdot KI \cdot I_2$

(стр. 57 ). Этого явления и следовало ожидать т.к. все компоненты необходимы для образования комплексной соли.

Особенно интересна реакция иоднитроиндандиона на 0,1 н. раствор тиосульфата.

От первой же капли последнего иоднитроиндандион чернеет, появляется запах иода. Количество свободного иода все увеличивается по мере добавления тиосульфата, достигает максимума (при этом в осадке остается лишь чистый иод) и далее убывает по мере связывания его тиосульфатом. Количество мл расходуемого тиосульфата до и после максимума сво-

бодного иода - одинаково. По окончании титрования остается желтый прозрачный раствор, в котором содержится нитроиндандионат, иодид и тетраионат натрия.

Реакция проходит количественно по уравнению:



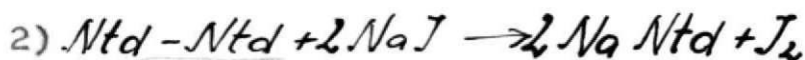
и служит для количественного определения иоднитроиндандиона. Приведенное уравнение является результирующим.

Хотя оно и точно соответствует результатам анализа, но оно не объясняет предварительного выделения всего иода в свободном виде на первой половине титрования иоднитроиндандиона.

Здесь необходимо признать, что радикал- *Ntd* является более сильным окислителем чем свободный иод и поэтому последний не имеет доступа к тиосульфату, пока последняя молекула иоднитроиндандиона не перешла в нитроиндандионат натрия:



Конечно, можно бы объяснить вторичной реакцией появление свободного иода при нормальной первичной реакции титрования активного иода тиосульфатом:



Здесь получается не только тот же конечный результат, но находит свое объяснение неудача попыток димеризации нитроиндандиона воздействием иода на нитроиндандионат натрия.

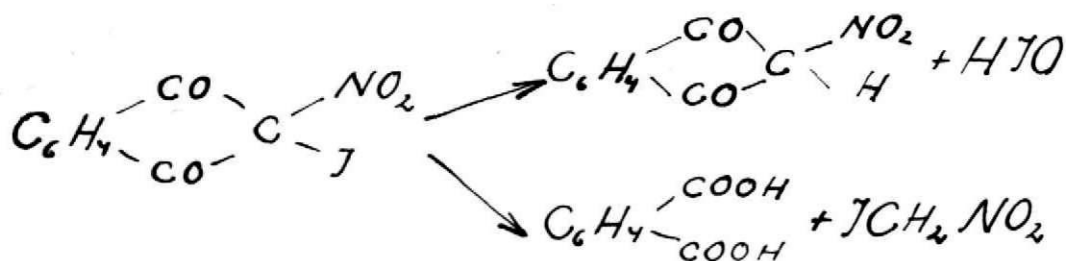
Как следует из второго уравнения реакция идет в обратном

направлении и иод ни при каких обстоятельствах не окислит иона нитроиндандиона (т.к. он - более слабый окислитель). Этим же об'ясняется невозможность выделить здесь динитродифталилэтан, образующийся на первой стадии титрования т.к. он немедленно реагирует с одновременно образовавшимся иодистым натрием с освобождением свободного иода и переходом в нитроиндандионат натрия.

При кипячении с водой иоднитроиндандион гидролизуется с образованием нитроиндандиона и иодноватнистой кислоты



Разбавленные щелочи на холоду также вызывают гидролиз иоднитроиндандиона с образованием нитроиндандионата и гипоиодита щелочного металла. Таким образом из двух возможных направлений гидролиза иоднитроиндандиона:



он протекает по первому.

Сравнивая свойства иоднитроиндандиона со свойствами хлор- и бромнитроиндандиона, изученными ранее проф. Г.Ванаг<sup>29)</sup>, мы наблюдаем повсеместно большую близость к бромнитроиндандиону чем к хлоропроизводному. Сюда в частности относится направление гидролиза и скорость взаимодействия с иодистым калием (хлорнитроиндандион медленно реагирует с водным раствором иодистого калия, иоднитроиндандион - мгновенно).

Лишь в точках плавления галоидопроизводных нитроиндандиона

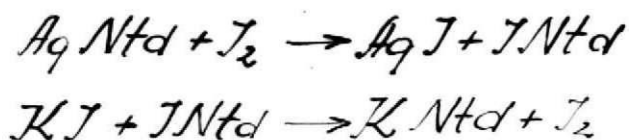
наблюдаем некоторую аномалию: хлорнитроиндандион имеет т. пл.  $-123 - 124^{\circ}$ , бром -  $114 - 115^{\circ}$ , иоднитроиндандион -  $- 128^{\circ}$ .

При нагревании иоднитроиндандиона в ледяной уксусной кислоте с карбазолом получается красное окрашивание подобно бромнитроиндандиону.

Хлорнитроиндандион дает в этих условиях лимонно-желтое окрашивание.

Раствор п. аминодиметиланилина в воде со спиртовым раствором иоднитроиндандиона дает карминово-красное окрашивание.

Интересно отметить что реакция между нитроиндандионатом серебра имеет обратное направление по сравнению с реакцией между иодистым калием и иоднитроиндандионам:



Это обстоятельство возможно вызвано различным строением нитроиндандионатов серебра и щелочных металлов. Поскольку взаимодействие нитроиндандионата серебра с иодом пошло не в первоначальное намеченном направлении - образования динитро-дифталилэтана, мы сочли необходимым проверить также направление реакции с бромом.

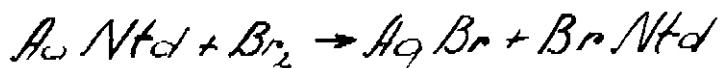
Хотя аналогичность реагентов и позволяет ожидать аналогичных результатов, без такой проверки исследование было бы неполным.

#### Взаимодействие нитроиндандионата серебра с бромом.

Реакция нитроиндандионата серебра с безводным бромом - сильно экзотермична.

При простом смешении реакция протекает очень бурно со вспучиванием, обугливанием и полным разложением продукта. При очень медленном (по каплям) добавлении брома, с растягиванием и охлаждением нитроиндандионата серебра удалось реакцию довести до конца. Затем был добавлен избыток брома, который уже фактически не реагировал. Избыточный бром самопроизвольно улетучивается. Остается бледножелтое вещество лишенное всякого запаха. Вес конечного продукта (после самопроизвольного удаления паров брома) строго соответствует приращению г мол. брома на г мол. нитроиндандионата серебра. Из конечного продукта кипящим бензином был экстрагирован и идентифицирован бромнитроиндандион.

В остатке — было бромистое серебро, В отличие от иода реакция протекает мгновенно и количественно по уравнению:



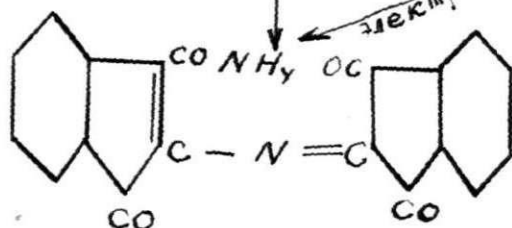
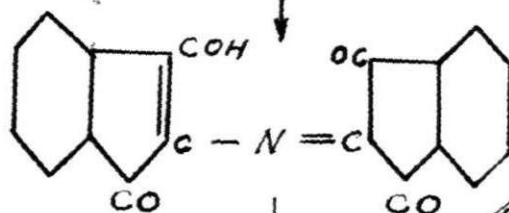
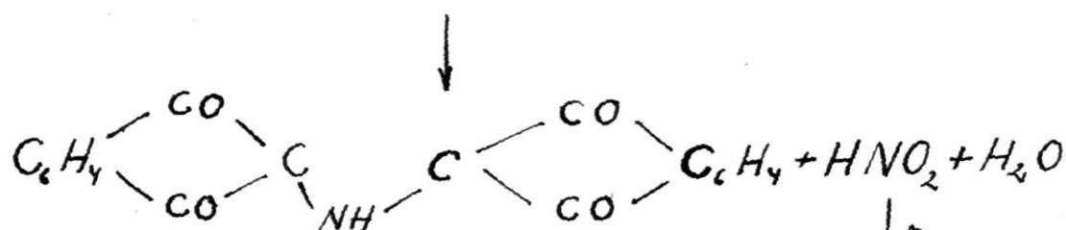
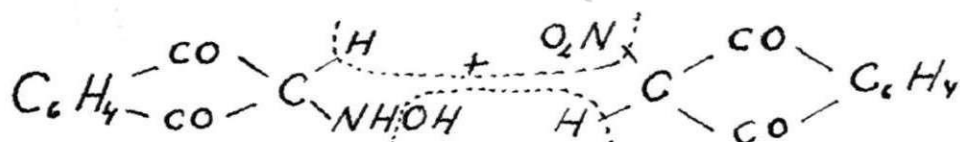
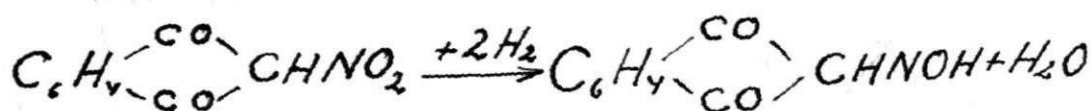
В продукте реакции не обнаружено даже следов нитроиндандионата серебра.

Кипячение продукта реакции с водой не приводит к ее окрашиванию и последующему осаждению фильтра соляной кислотой (как это имеет место при взаимодействии с иодом).

#### О продукте электролитического восстановления нитроиндандиона.

В результате электролитического восстановления щелочного водного раствора нитроиндандиона постоянным током при платиновых электродах получен фиолетовый осадок с т.пл. 183°.

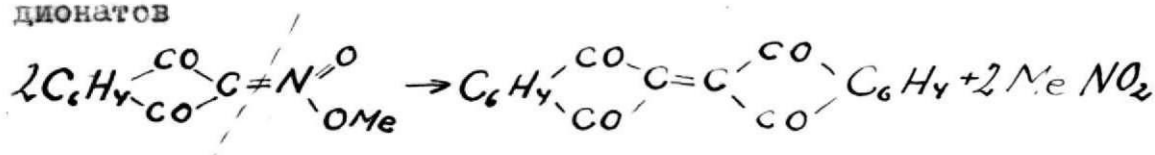




электролитический процесс в NH<sub>3</sub>

К вопросу о термической устойчивости нитроиндандионатов щелочных металлов в среде органических растворителей.

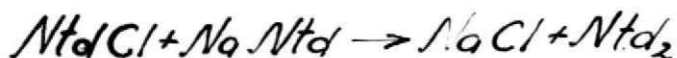
Эта работа была предпринята с целью получения дифталилэтилена в случае термической неустойчивости нитроиндандионатов



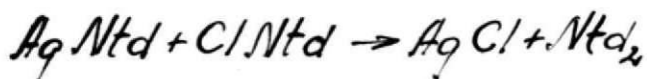
Однако длительное кипячение нитроиндандионата натрия суспендированного в ксилоле и нитробензоле не дало даже следов нитрита в остатке.

Нитроиндандионат был получен по окончании опытов неизменным. Следовательно в данных условиях нитроиндандионат весьма устойчив и не склонен к переходу в дифталилэтилен.

Добавление в тех же условиях хлорнитроиндандиона не приводит к его взаимодействию с нитроиндандионатом натрия и образованию динитро-дифталилэтана



как этого можно было ожидать из работ Гасса<sup>34)</sup>. Не обнаружено даже следов хлористого натрия в остатке. Кипячение растворов хлорнитроиндандиона в нитробензоле и ксилоле не приводит к взаимодействию с суспендированным в этих растворах нитроиндандионатом серебра. Следов хлористого серебра в остатке не обнаружено. Реакции в направлении



не наблюдается.

Экспериментальная  
часть.

Методика количественного определения нитроинданциона.

Наилучший способ количественного определения нитроинданциона, дающий отличные результаты при крайней простоте выполнения, это - метод титрования 0,1 н. раствором щелочи, предложенный проф. Г. Ваннаг в 1936 году<sup>14)</sup>.

Навеска нитроинданциона оттитрованная по этому способу дала 100% выход. На 1 г нитроинданциона ( $HNt'd \cdot 2H_2O$ ) расходуется 44 мл 0,1 н.  $NaOH$ .

Однако, при анализе комплексных солей этот метод не применим т.к. нитроинданцион находится в связанном состоянии. В этом случае необходимо сперва определить содержание активного иода титрованием 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала, затем определить общее содержание иода по Фаянсу 0,1 н. раствором  $AgNO_3$  в присутствии эозината калия. Превышение расхода  $AgNO_3$  над  $Na_2S_2O_3$  дает содержание в комплексной соли ионного иода. В оставшемся растворе необходимо определить содержание нитроинданциона.

Реакция все время остается нейтральной. Во избежание избытка  $AgNO_3$  в растворе необходимо добавить раствор бромидка калия или натрия до побледнения осадка, отфильтровать и промыть выпавший иодид серебра. Фильтрат и промывные воды содержат катионы  $K$  и  $Na$  и анионы:

$(S_2O_3)^{2-}$ ,  $(NO_3)^-$  и  $Nt'd'$ . Последний и подлежит определению в этой сложной смеси. Ясно, что титрование щелочью в этом случае не применимо. В поисках метода количественного определения

нитроиндандиона в комплексных соединениях нами испытаны

3 направления:

1. Осаждение нитроиндандиона соляной кислотой.
2. Осаждение анилином.
3. Осаждение бензидином.

#### Осаждение соляной кислотой.

Осаждение соляной кислотой дает колеблющиеся результаты, зависящие от концентрации применяемых реагентов. Т.к. постоянной является лишь концентрация соляной кислоты, а концентрация иона нитроиндандиона переменна (иначе нечего было бы и определять), поэтому этот метод не может быть рекомендован для количественного определения.

1% раствор нитроиндандиона в воде осаждался концентрированной соляной кислотой. Полнота осаждения достигалась через 24 - 48 часов (в зависимости от количества кислоты).

Выпавшие кристаллы нитроиндандиона отфильтровали, сушили до безводного состояния и взвешивали.

Результаты: если дать соляной кислоты 50% к об'ему осаждаемого раствора, то выход составит 95%. Если осаждать равным об'емом, выход - 101%, если двукратным об'емом соляной кислоты - 104,5%.

Заниженный выход при 50% об'еме соляной кислоты объясняется неполнотой осаждения т.к. фильтрат дает с анилином характерный осадок нитроиндандионата анилина.

Превышение выхода при большом избытке соляной кислоты объясняется адсорбцией ее на поверхности нитроиндандиона.

### Осаждение анилином.

Тот же раствор осаждался избытком солянокислого анилина.

Осажденный нитроиндандионат анилина фильтровали, промывали (до отсутствия реакции на анилин в промывной воде) и сушили до постоянного веса. Метод применим при концентрациях нитроиндандиона не ниже 1%. В противном случае необходимо учитывать растворимость нитроиндандионата анилина (при данном составе фильтрата - 1,38 г в литре жидкости при +16°). Это последнее обстоятельство вынудило нас искать реагенты, дающие менее растворимые осадки, чтобы не вводить поправки на растворимость осаждаемой соли.

### Осаждение бензидином.

По данным проф. Г. Ванга<sup>18)</sup> насыщенные растворы нитроиндандионата бензидина в воде имеют концентрацию  $n/40000$ . Такой величиной при анализе допустимо пренебрегать.

Поэтому следующей стадией исследования была попытка применить солянокислый бензидин для количественного определения нитроиндандиона. Проведены опыты осаждения с последующим фильтрованием, промывкой и сушкой нитроиндандионата бензидина до постоянного веса. Однако, при всей тщательности проводимых опытов результаты получались завышенными на 14-18%.

Это обстоятельство находит объяснение в слабых основных свойствах бензидина, а вследствие этого в гидролизе его солей. В результате этого образуется смесь средней и основной соли, а при значительном разбавлении и свободного основания.

В осадке можем иметь равновесную систему из трех компонентов: бензицина, основной и средней соли его.

Это соображение подтверждается еще тем, что при осаждении приходится давать соли бензицина в 3 раза более теоретического количества т.к. при 2,5 кратном количестве еще не достигается полнота осаждения нитроинданциона.

Конечно, и такая система не может быть рекомендована для количественного определения.

Однако, если берем 3-х кратное количество бензицина (против теоретического), то нитроинданциона в растворе обнаружить не удастся. Поэтому мы пытались, отфильтровав и промыв осадок, титровать его  $n/10$  раствором щелочи в присутствии фенол-фталеина. Бензидин, как слабое основание, легко уступает щелочи нитроинданцион, сам переходя из соли в основание.

При этом не имеет значения переменный состав осадка. Он мог бы даже содержать большое количество свободного основания или основной соли. Титруется лишь нитроинданцион. Этот способ имеет большие преимущества перед указанными выше т.к. позволяет перейти от методов весового к методам объемного анализа, при этом упрощается работа, уточняются результаты.

Однако, в таком виде и этот метод дает завышенные результаты на 20%. Здесь превышение может найти объяснение лишь в адсорбции соляной кислоты (образующейся в результате гидролиза солянокислого бензицина) быстро выпадающим мелко кристаллическим осадком нитроинданционата

бензидина.

Несмотря на нейтральную реакцию промывных вод, осадок продолжает удерживать адсорбированную соляную кислоту. Этот последний дефект был устранен изменением метода осаждения: применением сильного разбавления и медленным осаждением на килу.

Наиболее положительные результаты достигнуты следующим способом:

1,3 гр солянокислого бензидина растворены в 200 мл дистиллированной воды. Растворение — неполное вследствие гидролиза. Раствор подогревали. При  $75^{\circ}$  осадок полностью растворяется. Температуру подняли до кипения. Поддерживая кипение солянокислого бензидина, при перемешивании, медленной струйкой приливали к нему раствор 0,7522 г нитроиндандионата натрия в 50 мл воды, что соответствует 0,6762 г нитроиндандиона. Выпал осадок. Дали стоять сутки (так как сразу выпадает лишь 90% нитроиндандионата бензидина, остальные 10% — при стоянии). Реакция жидкости — сильно кислая. На другой день осадок фильтровали, промывали водой до нейтральной реакции и титровали 0,1 н. раствором *N<sub>2</sub>OH* по фенол-фталеину. Пошло 34,35 мл. Найдено нитроиндандиона — 0,6562 г. Выход — 97,5%.

Трижды повторенный опыт в различных концентрациях давал устойчивые результаты.

Метод пригоден для определения нитроиндандиона в комплексных и других солях. Его преимущество в отсутствии необходимости прибегать к методам весового анализа, в получении сравнительно быстрых, точных и устойчивых результатов.

Комплексная соль нитроиндандионата натрия.

5 г нитроиндандиона ( $HNHd \cdot 2H_2O$ ) растворить в 150 мл дистиллированной воды и нейтрализовать 1,17 г углекислого натрия, также растворенными в 150 мл воды.

7,5 г иода растереть в ступке с 7,5 г иодистого натрия и несколькими мл воды. После полного растворения иода раствор полииодида разбавить водой до 50 мл и вылить в колбу с 300 мл нейтрального раствора нитроиндандионата натрия. Ополоснуть ступку 10 мл воды и слить в ту же колбу.

Содержимое колбы постепенно превращается в студнеподобное нагромождение кристаллов комплексной соли. Осадок комплексной соли отфильтровать под разрежением. Маточный раствор (около 350 мл) оставить для приготовления из него следующей порции комплексной соли. Этот раствор экономит в дальнейшем значительное количество реагентов. Пасту на фильтре промыть под разрежением минимальным количеством по возможности более холодной воды. Промывные воды в начале будут иметь окраску иодной настойки. Следует промывать до светло-желтого цвета. Такова окраска раствора комплексной соли. На промывку идет около 70 мл воды.

Плотный бронзоподобный осадок на фильтре имеет вес - 6,8 г.

После сушки в вакуум эксикаторе над концентрированной серной кислотой в парах иода до постоянного веса, остается 3,6 г сухой комплексной соли. Сушка длится 3-4 суток. Т.к. при хранении на открытом воздухе комплексная соль теряет часть активного иода, ее надлежит хранить в склянке с притертой пробкой вместе с кусочком иода. Подведение баланса иода показывает, что значительное его количества ад-

сорбируется комплексной солью и улетучивается одновременно с высушиванием в вакуум эксикаторе. При титровании на 15 мл маточного раствора расходуется 17,55 мл 0,1 н. раствора. Следовательно, в маточном растворе содержится 5,200 г активного и свободного иода. На промывные воды расходуется 30,5 мл тиосульфата. Содержание иода в них - 0,388 г. В маточном растворе и промывных водах вместе:

$$5,200 + 0,388 = 5,588 \text{ г иода.}$$

Оставалось в пасте комплексной соли:

$$7,500 - 5,588 = 1,912 \text{ г иода.}$$

В готовой комплексной соли оставалось активного иода (после высушивания) -  $0,995^x$ ).

Потери иода:

$$1,912 - 0,955 = 0,917 \text{ г}$$

Отчасти эти потери должны быть отнесены за счет улетучивания иода в процессе приготовления и промывки комплексной соли.

Приготовление комплексной соли натрия с использованием маточного раствора.

5 г нитроинданциона ( $\text{HNt} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) растереть в ступке с 1,17 г углекислого натрия и 10 мл воды.

Образовавшуюся нейтральную кашичу нитроинданционата натрия перенести в колбу с 350 мл маточного раствора. Этим же маточным раствором 3 раза ополоснуть ступку и жидкость слить в ту же колбу.

1,4 г иода растереть в ступке с 1,4 г иодистого натрия, по-

---

X) В комплексной соли натрия содержится 27,7% активного иода (см. стр. 55 ).

степенно добавляя маточный раствор из колбы. Жидкость загустеет вследствие образования комплексной соли.

Кашицу перенести в колбу, ополаскивая ступку тем же раствором. Для получения однородного осадка колбу слегка подогреть до полного растворения выпавшего осадка. Потребуется нагрев до  $36^{\circ}$ . Оставить до утра. Вся колба будет заполнена осадком комплексной соли. Далее поступать как указано выше. После высушивания до постоянного веса в вакуум эксикаторе в парах иода получится 5,6 г сухой комплексной соли. Если учесть, что в тех же условиях без использования маточного раствора выход составляет 3,6 г, то ориентировочная растворимость составляет при  $15^{\circ}$  5,55 г комплексной соли натрия в литре маточного раствора. Растворимость очень резко возрастает с повышением температуры и достигает при  $36^{\circ}$  примерно 16 г соли в литре.

Растворимость натриевой комплексной соли в воде при  $15^{\circ}$ .

1 г сухой комплексной соли натрия растерт в ступке. Получился почти черный порошок. Он помещен в колбу с притертой пробкой, залит 50 мл. дистиллированной воды и тщательно взмучен. Получился желтый прозрачный раствор, на дне которого осел избыток соли в виде черного осадка. Взбалтывание повторяли через каждые 30 минут в течение 3-х часов. На другой день из колбы взято пипеткой 15 мл насыщенного раствора (избыток соли на дне) и оттитровано 0,1 н. раствором тиосульфата. Расход - 3,17 мл. Если учесть, что в сухой комплексной соли содержится 27,7% активного иода (стр.

55 ), то растворимость в воде составит при  $15^{\circ}$  - 13 г комплексной соли натрия в литре воды.

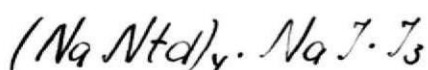
Анализ комплексной соли натрия.

0,3801 г комплексной соли высушенной в парах иода в вакуум эксикаторе обито в тигле несколькими каплями полуконцентрированной серной кислоты и после осторожного выпаривания прокалено при 3-х кратном добавлении карбоната аммония до постоянного веса. Получено сульфата натрия 0,0866 г. Содержание натрия - 7,38%. Другая навеска 0,7952 г оттитрована 0,1 н. раствором тиосульфата. Пошло 17,25 мл<sup>x)</sup>. Содержание активного иода = 27,7%. К оставшемуся нейтральному прозрачному желтому раствору добавлены 2 капли эозината калия и произведено титрование по Фаянсу. Пошло 23,3 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра, что соответствует содержанию иода - 37,1%. Содержание ионного иода (по разности):  $37,2 - 27,7 = 9,5\%$ . Остаток иодистого серебра после титрования отфильтрован и промыт водой. Нитроиндандионат натрия остался целиком в растворе. Фильтрат и промывные воды слиты вместе (150 мл), нагреты до кипения и осаждены 200 мл 1% кипящего раствора солянокислого бензида. Раствор оставлен до утра. Выпал осадок нитроиндандионата бензида в смеси с основной солью и свободным основанием. Осадок отфильтрован, промыт до нейтральной реакции и отсутствия хлор-иона в промывной воде (реакция на азотнокислое серебро). Затем осадок оттитрован раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Титруется ~~лишь~~ лишь нитроиндандион. Пошло 22,95 мл 0,1 н. раствора едкого натрия. Содержание иона нитроиндандиона - 54,9%.

---

x) Для сокращения расчетов все дальнейшие об'емы титрованных растворов приведены к фактору = 1.

Приведенные результаты анализа позволяют допустить следующий состав комплекса:

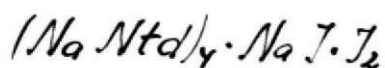


M = 1383

| №№<br>п/п  | Наименование компонен-<br>тов. | Весовые % |                |
|------------|--------------------------------|-----------|----------------|
|            |                                | Расчетные | Данные анализа |
| 1.         | Нитроинданциона ионного        | 55,00     | 54,90          |
| 2.         | Натрия                         | 8,28      | 7,38           |
| 3.         | Иода активного                 | 27,54     | 27,70          |
| 4.         | Иода ионного                   | 9,18      | 9,50           |
| В с е г о: |                                | 100,00    | 99,48          |

После 10-ти дневного стояния на открытом воздухе выделение иода и потеря в весе комплексной соли прекратилась. Состав соответственно изменился. Методика анализа та же.

0,2543 г в-ва: 0,1 н.  $Na_2 S_2 O_3$  - 4,30 мл; 0,1 н.  $Hg NO_3$  - 6,7 мл;  
 $Na OH$  - 8,05 мл; 0,1972 г в-ва;  $Na_2 SO_4$  - 0,0501 г;



Найдено в %%      Вычислено в %%

M = 1256

|            |       |       |
|------------|-------|-------|
| $I$ акт. - | 21,40 | 20,22 |
| $I$ общ. - | 31,50 | 30,33 |
| $I'$ -     | 10,10 | 10,11 |
| $Ntd$ -    | 60,14 | 60,50 |
| $Na$ -     | 8,18  | 9,17  |

Комплексная соль нитроинданционата калия.

2 г нитроинданциона ( $HNtd \cdot 2H_2O$ ) растворить в 300 мл воды и нейтрализовать 0,6 г углекислого калия растворен-

ным в 100 мл воды.

К нейтральному раствору нитроиндандионата калия добавить 3,5 г иода предварительно растворенных в концентрированном растворе 3,5 г иодистого калия. Оставить раствор комплексной соли до утра. Вся масса закристализуется. Осадок отфильтровать и промыть холодной водой под разрежением. Сушить в вакуум эксикаторе над серной кислотой в парах иода до постоянного веса в течение пяти суток. Выход 2,5 г комплексной соли. Хранение и анализ также как и при работе с солью натрия.

0,3066 г в-ва: 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  -7,25 мл;

0,1 н.  $\text{AgNO}_3$  - 9,60 мл;

0,1 н.  $\text{NaOH}$  - 7,35 мл;

0,3648 г в-ва: 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  -8,60 мл;

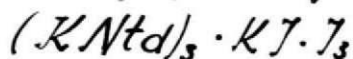
0,1 н.  $\text{AgNO}_3$  - 10,45 мл;

0,1 н.  $\text{NaOH}$  - 8,80 мл;

0,4614 г в-ва:  $\text{K}_2\text{SO}_4$  -0,1261 г;

0,2836 г в-ва:  $\text{K}_2\text{SO}_4$  -0,0778 г;

7,771 мг в-ва: 0,235 мл  $\text{N}_2$  (22°, 761 мм);



$$M=1234$$

|               | Найдено в %   | Вычислено в % |
|---------------|---------------|---------------|
| <i>I</i> акт. | 29,85; 30,05; | 30,90         |
| <i>I</i> общ. | 39,65; 40,00; | 41,20         |
| <i>I'</i>     | 9,80; 9,95;   | 10,30         |
| <i>Ntd</i>    | 45,65; 45,75; | 46,15         |
| <i>K</i>      | 12,25; 12,30; | 12,65         |
| <i>N</i>      | 3,50; -       | 3,41          |

После длительного хранения на открытом воздухе до постоянного веса и состава, анализ показал следующие результаты:

0,3842 г в-ва: 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  -6,75 мл;

0,1 н.  $\text{H}_2\text{NO}_2$  -10,45 мл;

0,1 н.  $\text{NaOH}$  -10,45 мл

0,1836 г в-ва:  $\text{K}_2\text{SO}_4$  -0,0568 г

$(\text{K Ntd})_3 \cdot \text{KJ} \cdot \text{I}_2$

$M=1107$

|                 | Найдено в % | Вычислено в % |
|-----------------|-------------|---------------|
| $\text{I}$ акт. | - 22,15     | 22,94         |
| $\text{I}$ общ. | - 32,65     | 34,41         |
| $\text{I}'$     | - 10,50     | 11,47         |
| $\text{Ntd}$    | - 50,45     | 51,50         |
| $\text{K}$      | - 13,84     | 14,09         |

Следовательно, три атома активного иода в свежесоажденной комплексной соли не равноценны. В то время как два из них очень прочно удерживаются и не упалются при длительном хранении на открытом воздухе в прямых солнечных лучах, третий весьма подвижен. Он удерживается лишь при хранении комплексной соли в закрытом сосуде в парах иода. Присутствие его обуславливает запах и блеск комплексной соли. Если бы не постоянство содержания активного иода в комплексной соли, приготовленной в различных условиях, можно бы предположить, что третий атом активного иода просто адсорбирован на сильно развитой поверхности этой соли.

Некоторое расхождение между аналитическими и расчетными данными следует отнести за счет неизбежного выделения паров

иода в процессе взвешивания и анализа. Это, естественно, обуславливает изменение соотношения и других компонентов. Что касается продукта длительного стояния на открытом воздухе в лучах солнца, то здесь повидимому неизбежны следы окислительного и иодирующего действия паров удаляющегося иода.

Комплексная соль кальция.

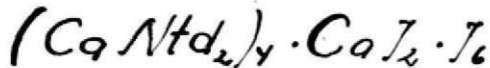
Насыщенный раствор комплексной соли натрия осажден 2 н раствором нитрата кальция. Выпавший осадок комплексной соли кальция отфильтрован, промыт и высушен в вакуум эксикаторе в парах иода до постоянного веса.

Определение состава.

0,8824 г в-ва: 0,1 н  $Na_2 S_2 O_3$  -20,05 мл;

0,1 н  $AgNO_3$  - 26,45 мл;

0,4122 г в-ва:  $CaSO_4$  0,0853 г  $Ca$  -0,0251 г



M-2736

|          | Найдено в % | Вычислено в % |
|----------|-------------|---------------|
| $I$ акт. | 28,80       | 27,85         |
| $I$ общ. | 38,10       | 37,10         |
| $I'$     | 9,30        | 9,25          |
| $Ca$     | 6,10        | 7,35          |

Взаимодействие нитроинданциона натрия с иодом.

Комплексная соль нитроинданционата натрия.

Нитроинданционат натрия растворенный в минимальном количестве воды при перемешивании с растертным в ступке иодом

не растворяет последнего и не меняет свой бледно-желтой окраски.

Однако, при длительном стоянии этой смеси в пробирке, на четвертые сутки она обращается в студнеподобную массу, состоящую из кристаллов игольчатого строения, характерную для комплексных солей. Титрование этой смеси тиосульфатом в присутствии крахмала, а затем нитратом серебра в присутствии эозината калия дает одинаковый расход обоих реагентов. На содержимое пробирки пошло:

*0,1н  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  - 39,35 мл, 0,1н  $\text{AgNO}_3$  - 39,45 мл*

Следовательно, ионного иода в этой комплексной соли не содержится. Если к водному раствору нитроинданциона добавить спиртовый раствор иода, то последний выпадает в виде аморфного осадка как из воды. Если затем добавить немного раствора хлористого натрия смесь принимает вид студня, состоящего из игольчатых кристаллов комплексной соли (несомненно участие иона натрия). Все это позволяет утверждать, что нитроинданционат натрия реагирует и непосредственно с иодом с образованием комплексной соли.

#### Взаимодействие нитроинданционата калия с иодом.

Комплексная соль нитроинданционата калия.

1) 0,35 г нитроинданциона частично нейтрализовано при нагревании р-ром 0,1 г углекислого калия в 4 мл воды. Туда же добавлено 0,2 г иода, растертого в мелкий порошок. Осадок иода стал быстро расти, принимая вид хлопьев, состоящих из нагромождения войлоко-образно переплетенных игольчатых кристаллов. При нагреве кристаллы растворяются, жидкость принимает окраску иодной настойки. При охлаждении жидкость

вновь закристаллизовывается. Продукт оттитрован тиосульфатом, затем нитратом серебра. Расход обоих реагентов практически одинаков.

Пошло: 11,65 мл 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
и 11,75 мл 0,1 н.  $\text{AgNO}_3$

Ионного иода не обнаружено.

2) 1,5 г нитроиндандиона и 0,45 г углекислого калия всыпали в колбу с 50 мл кипящей воды. Получился слабо-кислый раствор нитроиндандионата калия. (Для полной нейтрализации требуется 0,46 г углекислого калия). Слабая кислотность раствора необходима дабы избежать возможности появления ионного иода за счет последующего взаимодействия избытка углекислого калия с иодом. К раствору нитроиндандионата калия добавлен насыщенный кипящий раствор иода в спирте до темно-вишневой окраски (не следует доводить до выпадения иода из раствора). Раствор оставался прозрачным. Колба сразу закрыта пробкой и оставлена в покое. Через 2 часа все содержимое колбы обратилось в студень, состоящий из характерных игольчатых кристаллов. Осадок отфильтрован, промыт и высушен на открытом воздухе до постоянного веса в течение 5-ти суток. Осадок имел вид коричневого картона слоистого строения, лишенный запаха.

Анализ показал:

0,2405 г в-ва: 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  - 3,45 мл;  
 $\text{AgNO}_3$  - 3,50 мл; 0,1 н.  $\text{NaOH}$  - 8,55 мл

(2 Ntd) 5. J<sub>2</sub>

М - 1399

Найдено в % J акт. - 18,20

Ntd - 67,40;

Вычислено в % J " - 18,25

Ntd - 67,90.

Для проверки постоянства состава соли другая порция была приготовлена с очень большим избытком иода. Образовавшийся осадок представлял собою механическую смесь кристаллов комплексной соли и аморфного свободного иода. Однако, после высушивания на открытом воздухе в течение 5-ти суток до постоянного веса в комплексной соли все же оказалось 17,95% активного иода. Это постоянство состава <sup>указывает</sup> на то, что упомянутая соль представляет собою устойчивое комплексное соединение т.к. состав ее не меняется с изменением условий приготовления.

#### Взаимодействие нитроиндандионата этилендиамина с иодом.

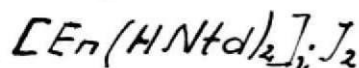
Комплексная соль этилендиамина.

1,5 г нитроиндандиона ( $\text{HNId} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) растворено в 200 мл воды и нейтрализовано этилендиамином. Выпал нитроиндандионат. При нагреве до  $80^\circ$  осадок перешел в раствор. Туда же добавлено 0,3 г иода растворенных в 3 мл спирта и раствор доведен до объема в 250 мл. Постепенно охлаждаясь, содержимое колбы оставалось прозрачным до  $50^\circ$ . При этой температуре сперва в шейке колбы, а затем в сферической части ее стали появляться шарообразные, зеленоватые скопления игольчатых кристаллов. Они быстро росли нагромождаясь друг на друга наподобие кактуса. Через час кристаллы заполнили весь объем колбы. Для более полного осаждения колба с комплексной солью оставлена до утра. Затем осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в парах иода в вакуум эксикаторе до постоянного веса. Выход 1,2 г. Хранить необходимо в парах иода. Соль обладает резким запахом иода, при стоянии на открытом воздухе теряет в весе и изменяется в составе.

### А н а л и з.

0,4555 г вещества. Пошло 6,35 мл 0,1 н. р-ра  $Na_2S_2O_3$   
Содержание иода - 17,8%. Черный осадок комплексной соли  
обратился при этом в светло-желтый нитроиндандионат эти-  
лендиамина. Он отфильтрован в фильтр-тигле, слегка про-  
мыт водой и высушен при  $50^{\circ}$  до постоянного веса. Оказа-  
лось - 0,3317 г. Содержание нитроиндандионата этилендиа-  
мина - 72,9%. Перекристаллизованный из воды он имеет точ-  
ку плавления  $203^{\circ}$  (что соответствует литературным данным<sup>1)</sup>).  
Потери иода при взвешивании и титровании значительны т.к.  
даже на глаз заметно выделение фиолетовых паров. Что ка-  
сается нитроиндандионата этилендиамина, то некоторая часть  
остается в маточном растворе и промывной воде. Раствори-  
мость около 0,55 г в литре. Сопоставление результатов ана-  
лиза приводит к составу:

$M=1138$



|                 | Найдено: | Вычислено: |
|-----------------|----------|------------|
| Этилендиамина   | 9,9%     | 10,55%     |
| Нитроиндандиона | 63,0%    | 66,90%     |
| Иода            | 17,8%    | 22,55%     |

Формула подтверждается тем обстоятельством, что свежесаж-  
денная, влажная комплексная соль дает при анализе соотноше-  
ние между иодом и этилендиамином - 2:1. Для подтверждения  
этого соотношения были поставлены следующие опыты:

1,1 г комплексной соли натрия растворено в 110 мл воды.

Добавлено 0,2271 г солянокислого этилендиамина растворен-  
ного в 40 мл воды, что соответствует 0,1025 г свободного  
этилендиамина. Через час образовавшийся осадок комплексной

соли этилендиамина отфильтрован, промыт 3 мл воды и растворен в минимальном объеме воды при 15°. Потребовалось 361 г. Так как маточный раствор (150 мл) также представляет собой насыщенный раствор комплексной соли этилендиамина, то содержание этилендиамина в насыщенном растворе ее комплексной соли составляет:  $\frac{0,1025 \cdot 361}{150+361+3} = 0,0720$  г. Насыщенный раствор комплексной соли (361 мл) оттитрован. Пошло 11,55 мл 0,1 н. р-ра . Содержание активного иода - 0,1468 г. Соотношение между иодом и этилендиамином:

$$\frac{0,1468}{0,0720} = 2,04.$$

Контрольный опыт.

1 г комплексной соли натрия растворен в 130 мл воды. Добавлен раствор 0,2081 г солянокислого этилендиамина в 20 мл воды, что соответствует 0,0942 г свободного этилендиамина. Сразу образуется осадок комплексной соли во всей массе. Через 1 час осадок отфильтрован, промыт 3 мл воды, слит в колбу Клайзена с 90 мл воды, оттитрован 0,1 н. тиосульфатом. Пошло 10,75 мл, что соответствует содержанию 0,137 г иода. Что касается этилендиамина, то он распределился между маточным раствором и осадкам.

В первом содержалось (см. выше):

$$\frac{0,1025 (130 + 20 + 3)}{(150 + 361 + 3)} = 0,0306 \text{ г}$$

В осадке:  $0,0942 - 0,0306 = 0,0636$  г

Соотношение между иодом и этилендиамином

$$\frac{0,137}{0,0636} = 2,15$$

Соотношение расчетное (по формуле):

$$\frac{127,2}{60,2} = 2,12$$

Та же комплексная соль этилендиамина может быть приготовлена и другим способом.

1,5 г нитроиндандиона растворить в 200 мл воды и нагреть до растворения вышедшего нитроиндандионата. Добавить 0,7 г иода, предварительно растворенных в конц. растворе 0,7 г иоди-  
стого калия. Объем довести водой до 250 мл. Дальше обрабаты-  
вать как указано выше. Результаты анализа практически те же.

0,5374 г в-ва; 0,1 н.  $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$  - 7,75 мл;

$E_n(\text{HNtd})_2$  - 0,3925 г;

Найдено %  $J$  акт. - 18,3%; %  $E_n(\text{HNtd})_2$  - 73,1;

Вычислено: %  $J$  акт. - 22,55%; %  $E_n(\text{HNtd})_2$  - 77,45.

Того же состава комплексная соль получается из нитроиндан-  
дионата этилендиамина перекристаллизованного из воды. Навес-  
ка комплексной соли этилендиамина при стоянии на открытом  
воздухе в лучах палящего солнца потеряла в весе 5,32%, лиши-  
лась запаха и блеска. Дальнейшее пребывание в этих условиях  
не отражалось ни в весе, ни во внешнем виде, ни в результатах  
анализа.

Анализ показал:

0,2871 г в-ва; 0,1 н.  $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$  - 2,25 мл;

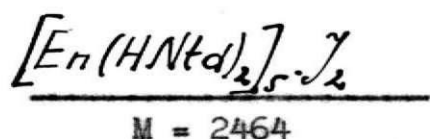
0,1 н.  $\text{AgNO}_3$  - 2,95 мл;

$E_n(\text{HNtd})_2$  - 0,2496 г

Найдено: %  $J$  акт. - 9,75; %  $J$  общ. - 13,00; %  $J'$  - 3,25;

%  $E_n(\text{HNtd})_2$  - 87,00

Вычислено: %  $J$  акт. - 10,30; %  $E_n(\text{HNtd})_2$  - 89,70.



Образование ионного иода следует отнести за счет побочных процессов иодирования ядра и окислительного

действия иода под фотохимическим влиянием солнечных лучей. Интересно отметить близость формулы найденной для комплексной соли этилендиамина к формуле устойчивой комплексной соли калия  $(KNtd)_r \cdot J_2$ , полученной в отсутствие иона иода.

К вопросу о наличии иоднитроиндандиона  
в комплексных солях.

Появление неизвестного до сих пор иоднитроиндандиона в комплексной соли должно сопровождаться переходом эквивалентного количества иода в ионное состояние.

Поэтому были поставлены опыты с целью обнаружения этой ионизации.

По калийной комплексной соли.

1) 1 г иода растворен в концентрированном растворе 1,2 г  $KJ$ . Дистиллированной водой об'ем доведен до 75 мл.

2) В 2 колбы дано пипеткой по 30 мл этого раствора.

3) В первую колбу добавлено 25 мл дистиллированной воды, во 2-ую 25 мл раствора 0,6 г нитроиндандионата калия в воде.

Во второй колбе происходит образование комплексной соли, поэтому количество свободного иода должно соответственно убыть.

Из 0,6 г нитроиндандионата калия образуется 1 г комплексной соли. В реакцию вступает 0,36 г  $J_2$ . Из них должно ионизи-

роваться 0,09 г, что составляет к заданному во вторую колбу (0,5 г иода) - 18%.

Поскольку  $I_2$  и  $KI$  в избытке, есть основание полагать, что свободного нитроиндандиона в растворе окажется незначительное количество т.к. реакция будет для нитроиндандиона смещена в сторону образования комплексной соли.

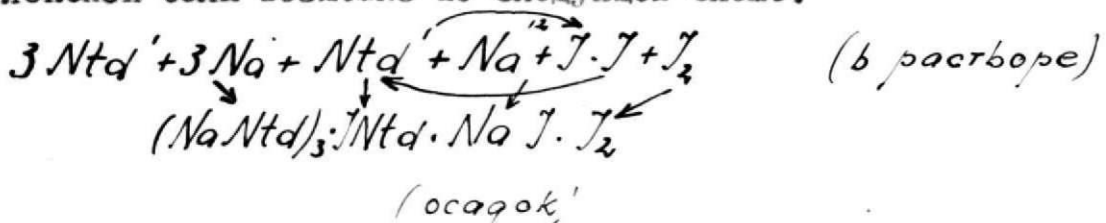
При титровании тиосульфатом жидкости из 1-ой и 2-ой колбы во втором случае расход должен быть на 18% ниже. Триады брали пипеткой из каждой колбы по 15 мл раствора и титровали 0,1 н  $Na_2S_2O_3$  в присутствии крахмала. При титровании жидкости из первой колбы (без нитроиндандионата калия) шло по 9,7 мл, из 2-ой по 9,75 мл.

Как следствие проведенного опыта следует считать доказанным, что по крайней мере в водном растворе мы иоднитроиндандиона не имеем. Содержание калия в комплексной соли также не соответствует присутствию иоднитроиндандиона. В последнем случае требуется 9,8% К, анализ показывает 12,55%. Поэтому следует считать более вероятной принятую ранее формулу для калийной комплексной соли:  $(KNtd)_3 \cdot KI \cdot I_2$

Примечание: через час после приготовления раствора во 2-ой колбе остаток в ней закристаллизовался, приняв обычный вид комплексной соли.

По натриевой комплексной соли.

Образование иоднитроиндандиона в составе натриевой комплексной соли возможно по следующей схеме.







из нитроиндандиона, этилендиамина и спиртового раствора иода, так и последний анализ доказали со всей очевидностью, что в комплексной соли этилендиамина иона иода нет.

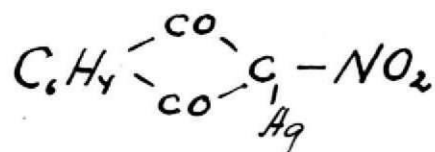
#### Приготовление нитроиндандионата серебра.

600 мл дистиллированной воды нагреть до кипения.

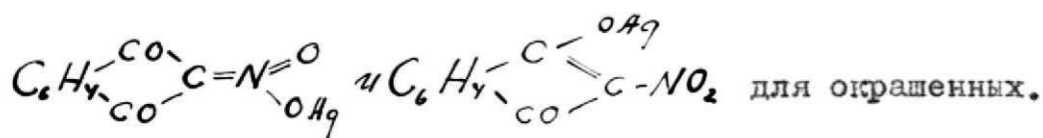
2,5 г азотнокислого серебра и 3,4 г нитроиндандиона засыпать мелкими порциями в эту воду. Последовательность безразлична, но быстрое добавление ведет в выбросу жидкости из колбы. Получается зеленовато-желтый прозрачный раствор. По мере остывания выпадает кристаллический осадок вначале желтый и оранжевый призматического строения, в конце белый игольчатый. Эти три модификации, соответствующие возможно различным изомерным структурам нитроиндандионата серебра, равноценны (как показал опыт) в качестве исходного материала для дальнейшего синтеза иоднитроиндандиона. Кстати, белая игольчатая модификация нитроиндандионата серебра наименее устойчива и при высушивании очень быстро самопроизвольно переходит в желтую призматическую, но в маточном растворе, в затемненном месте может около 2-х месяцев сохраняться без изменения в виде сноповидных скоплений.

Для более полного выпадения нитроиндандионата серебра раствор следует оставить в покое на 24 часа на холоду. Осадок отфильтровать, слегка промыть дистиллированной водой и сушить на воздухе в затемненном месте. Выход - 2,14 г сухого нитроиндандионата серебра. Выход на затраченное азотнокислое серебро составляет 49% от теоретического. Растворимость нитроиндандионата серебра по данным проф. Г.Ванаг<sup>14)</sup> составляет около 3 г в литре воды. Поэтому весьма целесообразно

в данном случае использовать маточный раствор, представляющий собою практически чистый насыщенный раствор нитроиндандионата серебра. Для этого следует нагреть маточный раствор до кипения, добавить 2 г азотнокислого серебра и 2,8 г нитроиндандиона. Получится при охлаждении 3,38 нитроиндандионата серебра т.е. 96,5% от теоретического количества. Можно готовить нитроиндандионат серебра на холоду осаждением водных растворов нитроиндандионата серебра нитроиндандионом или нитроиндандионатами щелочных металлов. В этом случае необходимо полученный нитроиндандионат серебра перекристаллизовать из воды т.к. он выпадает сразу в виде творожистой массы, на поверхности которой неизбежно адсорбированы реагирующие растворы. Одной промывкой освободиться от примесей после осаждения затруднительно т.к. практически нельзя установить конец этой промывки. Что касается трех модификаций нитроиндандионата серебра, выпадающего из азотнокислого раствора, то возможны 3 таутомерные формы:



для белой модификации,



для окрашенных.

Последние 2 модификации, соответствующие солям нитроновой кислоты и кето-энольной форме, благодаря наличию системы сопряженных двойных связей должны быть окрашены. С другой стороны различная окраска и форма кристаллов нитроиндандионата серебра возможно соответствуют различной резонансной структуре этой соли. Выяснение этого вопроса представляет собою безусловно теоретический интерес, но в нашу задачу оно не входило и воп -

рос остается открытым для дальнейших исследований.

При определении точки плавления в капилляре нитроиндандионат серебра при  $239^{\circ}$  дает вспышку с полным разложением. После охлаждения в нижней части капилляра остается черный налет серебра, в верхней части - белые игольчатые кристаллы фталевого ангидрида.

#### Взаимодействие нитроиндандионата серебра с иодом.

##### Получение и анализа иоднитроиндандиона.

14,62 г нитроиндандионата серебра тщательно растереть в ступке и перемешать с 9,5 г иода. Соотношение - 0,76 моля иода на моль нитроиндандионата серебра. Опыт показывает, что при большем соотношении в данных условиях избыточный иод в реакцию не вступает. Получится 16 мл коричневого порошка с резким запахом иода. Насыщенный вес 1,5 г/мл.

Продукт насыпать в пробирку и оставить в затемненном месте. При комнатной температуре взаимодействие происходит очень медленно в течение нескольких суток, зато совершенно безопасно. В то же время реакция заканчивается в несколько минут при нагреве до  $125^{\circ}$ , но такое проведение реакции опасно т.к. часто сопровождается сильнейшим взрывом. Большого использования нитроиндандионата серебра (если обойдется без взрыва) и в этом случае достигнуть не удастся. После 5-ти суток стояния при комнатной температуре содержание пробирки значительно побледнеет и запах иода будет слабым. Для доведения реакции до конца необходимо пробирку нагреть до  $100^{\circ}$  и держать при этой температуре в течение 5-10 минут. Хотя в этих условиях взрыва и не бывало, мы из предосторожности все же пробирку помещали в металлическую трубку и в таком виде опускали в кипящую водяную баню. Пробирку не следует плотно зак-

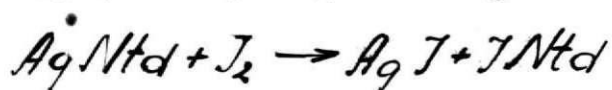
рывать. С одной стороны нужно защитить от возможности проникновения внутрь ее паров воды, но с другой, в случае значительного остатка иода пробирка может разорваться под давлением его паров. После такого подогрева содержимое пробирки представляет отчасти сцементировавшуюся бледно-желтую массу без запаха, состоящую из смеси иоднитроиндандиона, иодистого серебра и остатка непрореагировавшего нитроиндандионата серебра. Того же результата можно добиться и без подогрева. Для этого содержимое пробирки, после 5-ти суточного стояния высыпать снова в ступку, растереть и оставить на сутки или двое в эксикаторе до полного посветления и исчезновения запаха иода. Вес готового продукта - 23,91 г. Т.к. улетучиться мог лишь иод, то потери его составляют  $24,12 - 23,91 = 0,29$  г. Продукт реакции целиком растворим в пиридине. Нитроиндандионат и иодистое серебро при этом переходит в комплексные соединения, иоднитроиндандион разлагается с образованием нитроиндандионата пиридина. Следовательно, для разделения компонентов смеси этот растворитель целиком отпадает. Иод прореагировал с нитроиндандионатом серебра в соотношении 0,74 моля иода на моль нитроиндандионата серебра. Для извлечения иоднитроиндандиона из полученной смеси мы применяли кипящий бензол, предварительно осушенный прокаленным хлористым кальцием (погруженным на 2 суток в бензол). Как нитроиндандионат, так и иодистое серебро в этих условиях практически нерастворимы. Продукт следует промывать кипящим бензолом на воронке с подогревом. Не следует кипятить продукт в бензоле при экстракции, как ни заманчиво такое извлечение с целью получения возможно более концентрированного раствора иоднитроиндандиона. Кипячение приводит не только к снижению вы-

хода за счет частичного разложения иоднитроинданциона (с выделением иода), но и к загрязнению получаемого иоднитроинданциона продуктами его разложения. При извлечении горячим бензолом фильтрат вначале идет желтый и быстро закристаллизуется при охлаждении. Таковы первые 50-60 мл, в них основная масса иоднитроинданциона. Промывать следует до безцветного бензола и отсутствия реакции на иодистый калий. Высушенный на открытом воздухе до исчезновения запаха бензола, остаток весил 12,4 г. Экстрагировано бензолом

$23,91 - 12,4 = 11,41$  г. Остаток после удаления бензола был экстрагирован кипящей водой. Сперва промывная вода (250 мл) идет желтая. При ее остывании выпадают желтые призматические кристаллы с температурой вспышки в капилляре  $239^{\circ}$ , идентифицированные как нитроинданционат серебра. Экстрагировали до бесцветной промывной воды и отсутствия реакции на катион серебра. Остаток после экстрагирования водой высушен до постоянного веса при  $50^{\circ}$ . Оставалось 8,45 г. Растворилось в кипящей воде нитроинданционата серебра  $12,40 - 8,45 = 3,95$  г. Остаток, нерастворимый в кипящей воде и бензоле, нерастворим и в нашатырном спирте, растворим на холоду в концентрированном растворе тлосульфата, в пиридине. При нагревании он становится сперва интенсивно желтым, потом оранжевым и красным. Плавится при температуре красного каления стекла без разложения. При охлаждении, застывая, вновь переходит через красную, оранжевую и желтую окраску к первоначальному виду. Вещество явно неорганической природы было идентифицировано как иодистое серебро.

Качественное и количественное исследование продуктов реакции было предпринято с целью уточнения качественной и количест-

венной стороны процесса взаимодействия нитроиндандионата серебра с иодом. Реакция идет в направлении:



и не доходит до конца. В реакцию вступает судя по остатку 73% от взятого нитроиндандионата серебра. С другой стороны степень превращения нитроиндандионата серебра в иоднитроиндандион характеризуется также количеством иода вступившим в реакцию (по привесу к нитроиндандионату серебра). При расходе 9,29 г иода согласно уравнения должно прореагировать 10,9 г нитроиндандионата серебра.

Результаты расчета очень близко совпадают с фактическим расходом, если из затраченного количества нитроиндандионата серебра вычесть его неизменный остаток

$$14,62 - 3,95 = 10,67 \text{ г.}$$

Попытки увеличения избытка иода не приводили в данных условиях к смещению реакции вправо и большему использованию нитроиндандионата серебра. Иод оставался неизменным, так же как и остаток нитроиндандионата. При условии вступления в реакцию 73% от затраченного нитроиндандионата серебра (10,67г) по уравнению следует ожидать 8,4 г иодистого серебра. Если же считать по вступившему в реакцию иоду, то следует ожидать 8,6 г иодистого серебра.

Практически получено иодистого серебра в остатке после экстракции горячей водой 8,45 г, что также очень близко соответствует расчетным данным. Теоретически при вступлении в реакцию 10,67 г нитроиндандионата серебра можно получить 11,35 г иоднитроиндандиона. При расчете же на прореагировавший иод - 11,5 г. Практически экстрагировано бензолом

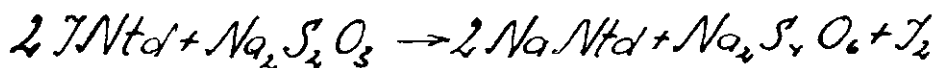
11,41 г. Выкристаллизовалось из него 8,35 г иоднитроиндандиона. Остальное - в маточном растворе. Выход иоднитроиндандиона на прореагировавший нитроиндандионат серебра - 73,5% от теоретического. Выход по прореагировавшему иоду составляет 72,5%. При условии использования маточного раствора после кристаллизации из бензола выход иоднитроиндандиона может быть несколько повышен. Все вышеизложенное не оставляет сомнения в направлении реакции между нитроиндандионатом серебра и иодом. Идентифицированные продукты реакции почти количественно совпадают с расчетными данными. Реакция протекает по указанному выше уравнению почти количественно. Побочных продуктов не обнаружено.

Первичный иоднитроиндандион, выкристаллизовавшийся после экстракции из бензола в виде бледно желтых кристаллов квиновидного строения имеет т.пл.  $125^{\circ}$ .

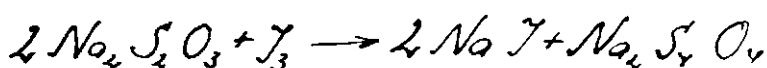
Для полной очистки достаточно перекристаллизовать его вторично из бензола. Получается продукт с т.пл.  $128^{\circ}$ .

После ряда испытаний мы остановились на следующем методе <sup>анализа</sup> и доказательстве состава полученного вещества.

Навеска: - 0,1249 продукта перекристаллизованного из бензола с точкой плавления  $128^{\circ}$  была оттитрована 0,1 н. раствором тиосульфата. Продукт сам по себе не обладает запахом иода и не дает реакции на крахмал. Но первая же капля тиосульфата вызывает почернение продукта от выделяющегося аморфного свободного иода. Количество последнего увеличивается по мере титрования тиосульфатом, достигая максимума после 3,95 мл последнего (половина общего расхода). В этот момент в осадке - чистый иод количественно выделившийся из иоднитроиндандиона по уравнению:



Над выделившимся элементарным иодом имеем желтый раствор нитроиндандионата натрия. Продолжаем титрование в присутствии крахмала. Количество черного осадка на дне колбы уменьшается. Расходуется еще 3,95 мл тиосульфата. Осадок на дне колбы исчезает, а с ним и темно синяя окраска и запах раствора. Раствор становится желтым прозрачным. Свободный элементарный иод оттитрован по основному уравнению иодометрии:



Суммарное уравнение по всему титрованию:

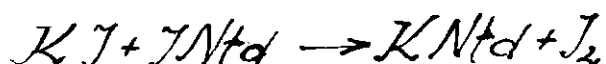


Израсходовано 0,1 н. раствора тиосульфата - 7,9 мл.

Содержание иода - 40,2%. Теоретическое содержание иода - 40,1%. При расчете необходимо принять во внимание, что лишь половина тиосульфата реагирует с иодом, другая половина расходуется на ионизирование радикала нитроиндандиона.

Жидкость после титрования нагрета до кипения. Туда добавлено 30 мл кипящего водного раствора 0,2 г бензидина и 5 капель концентрированной соляной кислоты. На утро осадок отфильтрован, промит водой до нейтральной реакции и оттитрован 0,1 н. раствором щелочи. Пошло 3,9 мл. Содержание радикала нитроиндандиона - 59,25%. Теоретическое содержание 59,9%. Если вместо бензидинового метода определения нитроиндандиона применить осаждение раствора (после титрования тиосульфатом) равным количеством концентрированной соляной

кислоты то выпадает сразу чистый нитроинданцион. После фильтрования, промывки ледяной уксусной кислотой и сушки на воздухе имеем шелковистые желтые иголки с т.пл.  $119^{\circ}$ , показывающие все реакции характерные для нитроинданциона. Но вес их составляет 68,1% от навески иоднитроинданциона вместо необходимых по расчету 71,5%. Остальные 3,4% нитроинданциона остаются в солянокислом и уксуснокислом растворах. Что касается определения иода, то он был нами определен еще следующим способом: 0,2353 г иоднитроинданциона дано в Эрленмейеровскую колбу с 0,3 г иодистого калия растворенными в воде. Образуется желтый прозрачный раствор с резким запахом иода. Реакция проходит количественно в направлении:



Иод оттитрован 0,1 н. раствором тиосульфата. Пошло 14,8 мл. Содержание иода - 39,95%. В этом случае тиосульфат не расходуется на титрование радикала нитроинданциона т.к. последний при добавлении иодистого калия сразу восстанавливается переходя в состояние аниона, но в расчет необходимо принять лишь половину оттитрованного иода т.к. вторая половина принадлежит прореагировавшей части иодистого калия. Если раствор иодистого калия применять очень концентрированным, то от при добавления иоднитроинданциона получается густая темная кашица кристаллов комплексной соли нитроинданционата калия -

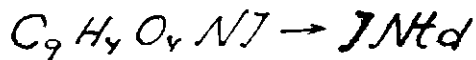
$(KINtd)_2 \cdot KI \cdot I_2$ . На результатах анализа это обстоятельство никак не отражается. Титровать и рассчитывать следует как указано выше.

Результаты анализа:

0,1249 г в-ва: 7,90 мл  $N_2 S_2 O_3$                       3,90 мл  $N_2 OH$   
5,643 мл в-ва; 0,211 мл  $K_2$       ( $13^{\circ}$ , 766 мм).

Найдено: % N -4,56, % J -40,20, % Ntd -59,25

Вычислено: % N - 4,43, % J -40,10, % Ntd -59,90



M = 317.

Для более быстрого приготовления нитроиндандиона мы пользовались нагревом нитроиндандионата серебра с иодом в запаянной ампуле. Для ~~этого~~ растирали и тщательно перемешивали в ступке: 1,5 г нитроиндандионата серебра с 0,95 г иода, помещали в толстостенную ампулу и запаивали на кислородно-газовом пламени. Объем ампулы должен быть около 5-ти мл для того чтобы лишь половина объема была занята продуктом. Запаивание должно быть произведено быстро дабы верхний слой смеси не нагревался до температуры взрыва. Излишний объем также вреден, он снижает парциальное давление паров иода при нагреве. Запаянную ампулу ~~ампулу~~ оставляли на сутки при комнатной температуре, давая возможность прореагировать части компонентов для уменьшения вероятности взрыва. Ампулу обертывали в медную сетку и помещали в стальную трубку, закрываемую с обеих сторон железными пробками с резьбой. Трубку с ампулой погружали в шкаф и нагревали до 115-120° в течение 10 минут. Охлаждения до комнатной температуры. Извлекали ампулу из трубки. Если содержание не оказывалось бледно желтым и на стенках видны кристаллики иода, повторяли 5-ти минутный нагрев в тех условиях до исчезновения свободного иода. Если реакция закончена, то и горячая ампула не заполнена фиолетовыми парами, как это имеет место при наличии остатка иода. Но такое рассмотрение горячей ампулы не рекомендуется т.к. возможен взрыв. Во всяком случае нельзя вынимать горячую ампулу из медной сетки. Вскрытие ампулы по окончании реакции также должно сопровождаться всеми предосторожностями необходимыми при вскрытии

ампулу под давлением. Хотя в большинстве случаев, если ампула не взорвалась при нагреве, в ней и не оказывалось никакого давления при вскрытии, все же было и несколько случаев, когда ампула разлеталась в куски при ее вскрытии или давала выстрел. Объясняется это обстоятельство неудачным запаиванием. Продукт из благополучно вскрытой ампулы подвергался экстракции кипящим бензолом, затем кипящей водой, как описано выше. Непрореагировавший нитроиндандионат серебра оказывался достаточно чистым для повторного его использования, также и первая промывная вода из которой он выкристаллизовывался при охлаждении. Иодистое серебро не использовалось, но, конечно, может быть снова переведено в нитрат и нитроиндандионат. Так что получение иоднитроиндандиона при условии регенерации серебра не связано со значительным расходом последнего.

Взаимодействие нитроиндандионата натрия с иодом в запаянной ампуле при нагреве.

Поскольку реакция между нитроиндандионатом серебра и иодом пошла в направлении образования иоднитроиндандиона, мы испытывали в тех же условиях нитроиндандионат натрия.

0,8274 нитроиндандионата натрия и 0,54 г иода (теоретически необходимы 0,495 г иода) были запаяны в ампуле. Произведен быстрый нагрев до  $150^{\circ}$ , затем ампула выдерживалась в течение 5,5 часов при  $115^{\circ}$ . В горячем состоянии она была темно-фиолетовой. По охлаждении и конденсации паров иода стала безцветной. Осадок стал коричневым. На стенках заметны темные маслянистые пятна, немного длинных игольчатых и призматических кристаллов. При вскрытии ампулы давления не было. Содержимое титровали 0,1 н. раствором тиосульфата. Пошло 40,85 мл. Остаток непрореагировавшего иода:  $0,0127.4 \cdot 85 = 0,517$  г. Ес-

ли учесть, что часть иода улетучилась при запаивании и вскрытии ампулы, то недостаток 0,023 г иода не может быть отнесен за счет какой либо реакции. Жидкость после титрования тиосульфатом дает обильный характерный осадок нитроиндандионата с солянокислым анилином, дает комплексную соль с триодидом калия и превращается в кашицу игольчатых кристаллов нитроиндандиона от прибавления концентрированной соляной кислоты. Все это говорит о том, что значительная часть нитроиндандионата натрия осталась неизменной. Следовательно, взаимодействие иода и нитроиндандионата натрия в указанном направлении не происходит. Имеет место некоторое разложение, не представляющее интереса для дальнейшего исследования.

Взаимодействие нитроиндандиона с иодом в запаянной ампуле при нагреве.

Для окончания серии опытов с иодом было исследовано его взаимодействие с безводным нитроиндандионом. И здесь не исключена была возможность окислительного действия иода в направлении:  $2HNtd + I_2 \rightarrow 2HI + Ntd - Ntd$

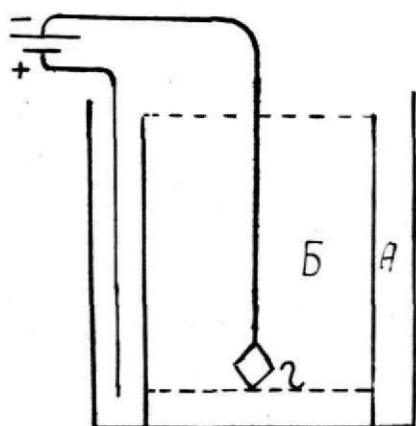
Конечно, по приведенным выше соображениям и неизбежному росту давления можно скорее ожидать обратного процесса. Все же для проверки опыт был поставлен.

0,637 г обезвоженного нами нитроиндандиона и 0,98 г иода было запаено в ампуле и выдержано при 75° в течение 3,5 часов. Продукт имел вид застывшей темно-коричневой смолы. При вскрытии ампулы обнаружено давление. Содержимое растворено в спирте и оттитровано тиосульфатом. Пошло 77,85 мл. Оставалось свободного иода - 0,935 г. Таким образом иод не переходит в ионное состояние и димеризации с образованием динитро-дифтальиэтана не наблюдается. Если продукт взаимодействия с иодом не-

посредственно оттитровать тиоскльфатом остается желтое кристаллическое вещество в отличие от нитроинданциона нерастворимое в воде и в отличие от обычного термополимера нитроинданциона растворимое в спирте.

### Электролиз нитроинданциона.

Электролизер был приготовлен из стеклянного стаканчика (А) емкостью в 40 мл и помещенного внутри его стеклянного фильтр-тигля (Б) емкостью - 20 мл .



Диафрагмой служила пористая керамиковая пластинка (Г) на дне фильтр-тигля. Ток брали от сети постоянного тока напряжением в 110 вольт. Electroды - платиновые. Поверхность анода  $1,5 \text{ см}^2$ , катода -  $3 \text{ см}^2$ .

0,5 г нитроинданциона растворено в 20 мл воды, залито в анодное пространство (А). В катодное пространство (Б) была залита дистиллированная вода. Электролизер помещен в стеклянную водяную ванну емкостью 500 мл (для охлаждения электролизера). С включением тока началось обильное выделение газов на аноде и катоде. Длительное пропускание электрического тока не внесло изменений в систему. В катодном пространстве жидкость оставалась бесцветной, нейтральной (дистиллированная вода). Уровень ее повышался за счет поступления воды из анодного пространства (электроосмос). В анодном - жидкость кислая, желтая. Исследование показало неизменный нитроинданцион. Спустя 2,5 часа электролиз был прекращен т.к. было ясно, что в этих условиях нитроинданцион не изменяется. Сила тока - 3 м А. Плотность тока на аноде  $\frac{0,003}{1,5} = 0,002 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$  (сантим<sup>2</sup>). Плотность тока на

катоде

$$\frac{0,003}{3} = 0,001 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}.$$

Замена платинового анода медной сеткой сразу привело к быстрому отложению на ней желтого кристаллического осадка, исследование которого показало, что это - нитроиндандионат меди. Отложение осадка изолировало медную сетку и сила тока резко падала. Вода уходила в катодное пространство. Через 2 часа в аноде не оставалось жидкости. Катодная жидкость осталась бесцветной и нейтральной. На диафрагме отложился голубовато-зеленый коллоидный осадок, который чернеет при нагревании, растворим в слабой соляной кислоте с образованием голубоватой жидкости, принимающей интенсивно синюю окраску от прибавления раствора аммиака. Осадок - гидроксид меди (результат электрофореза). Электролизер был тщательно вымыт, медная сетка снова заменена платиновым анодом и раствор нитроиндандиона залит в анодное и катодное пространство. При включении постоянного тока катодная жидкость быстро темнеет, выпадает фиолетовый аморфный осадок - (продукт восстановления нитроиндандиона). Осадок не растворим на холоду в воде и органических растворителях. Лишь конц. серная кислота растворяет его на холоду с фуксино-красным окрашиванием. Окраска исчезает с разбавлением раствора водой. Осадок растворяется при кипячении в воде, окраска при этом изменяется от фиолетовой до голубовато-синей. При этом происходит значительные изменения осадка т.к. из такого водного раствора не удается вновь выделить исходный продукт. Осадок также растворим при нагревании с водным раствором. Интенсивно синяя окраска исчезает при подкислении и вновь восстанавливается при добавлении щелочи. Осадок плавиться при  $183^{\circ}$ . При более сильном нагревании спокойно и

медленно разлагается с образованием темной маслянистой жидкости, Окислов азота при этом не выделяется. По всем данным этот продукт электролитического восстановления нитроинданциона на катоде-нингидриновая синь, загрязненная другими компонентами. Подробнее - в общей части.

#### Электролиз нитроинданционата натрия.

0,25 г нитроинданционата натрия было растворено в 10 мл воды и залито в анодное пространство того же электролизера. Катод был залит дистиллированной водой. Электроды - платиновые. Ток - постоянный напряжением в 110 вольт. Охлаждение - той же водяной ванной. При электролизе в течение 8-ми часов осадка не образовалось, цвет не изменялся, качественная проба на анилине показала наличие неизменного нитроинданциона. Катодная жидкость оставаясь безцветной, приняла сильно щелочную реакцию. Как обычно на катоде выделялся водород, на аноде - кислород. Таким образом электролиз нитроинданционата натрия в этих условиях не приводит к химическим изменениям нитроинданциона (не считая разделения соли на основание и кислоту). Лишь газообразование под диафрагмой говорит о незначительном разложении. Попадение водорода или кислорода под диафрагму исключается конструкцией электролизера. При перемене полюсов жидкость на катоде быстро потемнела, выпал фиолетовый осадок, совершенно идентичный по свойствам продукту электролитического восстановления нитроинданциона (нингидриновая синь). Оно и неизбежно т.к. после перемены полюсов в катодном пространстве оказался раствор нитроинданциона.

0,25 г нитроинданционата натрия было растворено в 25 мл дистиллированной воды. Раствор был залит в пробирку и подвергая

электролизу постоянным током при платиновых электродах без диафрагмы. Охлаждение - в литровом стакане с водой. Во избежание короткого замыкания электроды были изолированы стеклянными трубками. Жидкость сразу окрасилась в темно-фиолетовый цвет прозрачная в слое толщиной лишь в 1 мм. Спустя 1,5 часа электролиза жидкость была подкислена разбавленной серной кислотой. Образовался обильный, темный, хлопьевидный аморфный осадок. Жидкость стала светло-желтой, прозрачной. Осадок отфильтрован, промт, высушен. Строение - аморфное, цвет - фиолетовый. По свойствам совершенно идентичен описанному выше продукту электролитического восстановления нитроинданциона (нингидриновая синь). 0,25 г нитроинданционата натрия растворено в 25 мл воды, слегка подщелочено содой и подверглись электролизу в описанных выше условиях в пробирке. Жидкость лишь слегка потемнела, сделалась коричневой, но осталась прозрачной. После 2-х часового электролиза изменений нет. Интенсивной фиолетовой окраски тоже нет. Реакция из слабо щелочной сделалась слабо кислой. При подкислении разбавленной серной кислотой выпадает бурый хлопьевидный аморфный осадок, который пока далее не исследовался.

#### Электролиз бис-инданционата натрия.

Для электролиза бис-инданционата натрия был применен электролизер и условия описанные выше. 0,42 г бисинданциона переведено в раствор в 30 мл воды с помощью 0,23 г  $N_2OH$ . Получился прозрачный коричневый раствор бисинданционата. Повышенный против теории расход щелочи объясняется частичным гидролизом соли, вследствие слабо кислотных свойств бис-инданциона. Раствор залит в анодное пространство электролизера, катод-

ное пространство заполнено водой. Сразу после включения тока началось газообразование на аноде и катоде. Это говорит об отсутствии ассоциации анионов на аноде. Катодная жидкость стала резко щелочной, оставаясь бесцветной и прозрачной. Анодная жидкость посветлела. На аноде сразу образовался темно-фиолетовый аморфный осадок. Он не растворим в воде, растворим в щелочах (едких и углекислых), а также в аммиачной воде. Хорошо растворим в нитробензоле. Перекристаллизуется на него в виде фиолетовых призм. Т.пл.  $280^{\circ}$ . Плавится без разложения. Идентифицирован как исходный бис-инданцион. Таким образом бис-инданцион ведет себя при электролизе так же как и нитроинданцион, выделяясь в неизменном виде на аноде. Отличаясь от нитроинданциона нерастворимостью в воде, он выпадает в виде осадка. В другом случае раствор бис-инданционата натрия был залит в катодное пространство, но признаков восстановления не обнаружено. Выпадения осадка или изменения цвета жидкости не произошло.

В Ы В О Д.

1. Разработана методика количественного определения нитроинданциона.
2. Получены комплексные соединения нитроинданциона, уточнен способ их приготовления, разработана методика анализа, определен состав.
3. Выяснена роль иона мода при образовании комплексных солей нитроинданциона.
4. Исследованы качественные реакции комплексных солей на 19 неорганических катионов и на 36 органических оснований.
5. Реакции комплексных солей пригодны как для обнаружения нитроинданциона, так и многих катионов.
6. Разработан метод быстрого, приближенно-количественного определения и выделения этилендиамина из смеси его с некоторыми другими, близкими по свойству, соединениями.
7. Доказано отсутствие иоднитроинданциона в комплексе.
8. Получен иоднитроинданцион. Разработан метод его синтеза, выделения из реакционной смеси и методика анализа. Определены физические и химические свойства его.
9. Доказано получение в аналогичных условиях бромнитроинданциона.
10. Установлено отсутствие димеризации радикала нитроинданциона во всех случаях воздействия иода на нитроинданцион и нитроинданционаты как в водной среде, так и при непосредственном их взаимодействии в различных условиях.
11. Проведены опыты электролиза нитроинданциона, нитроиндан-

дионата и бисиндандионата натрия. Выделены и идентифицированы продукты электролиза.

Тезисы.

1. Для количественного определения нитроинданциона необходимо осадить его солянокислым бензидином в нейтральной среде и выпавшую смесь солей титровать щелочью. Этот метод применяется нами для ~~качественного~~ определения состава комплексных соединений нитроинданциона.

2. Нитроинданционаты щелочных и щелочно-земельных металлов в водных растворах осаждаются поливодидами этих металлов с образованием комплексных соединений кристаллического строения. Устойчивость солей и их растворимость в воде падает с повышением атомного веса катиона. Общая их формула -

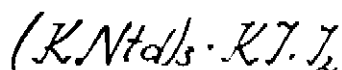


3. Водные растворы нитроинданционатов щелочных металлов осаждаются также спиртовым раствором иода с образованием кристаллических осадков комплексных солей другого состава -



4. Атомы активного иода в комплексных солях нитроинданциона не равноценны. Часть их весьма прочно удерживается солью, другие самопроизвольно выделяются на открытом воздухе. Одновременно исчезает запах и блеск соединения. Соотношение между количеством прочно удерживаемого и легко удаляемого из комплексного соединения активного иода составляет 2:1.

Так напр., соль калия высушенная до постоянного веса в вакуум эксикаторе в парах иода имеет состав  $(KNtd)_3 \cdot KI_2$  высушенная до постоянного веса на открытом воздухе



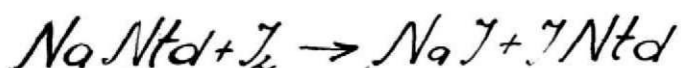
5. Реакция комплексных солей позволяет качественно определять нитроинданцион, а также некоторые катионы.

6. Этилендиамин, в отличие от других органических оснований,

дает в водных растворах комплексных солей щелочных металлов кристаллические осадки. В свежем осадке весовое соотношение между активным иодом и этилендиамином 2:1. Поэтому для выделения и количественного определения этилендиамина достаточно осадить его комплексной солью щелочного металла и оттитровать выпавший осадок комплексной соли нитроинданционата этилендиамина 0,1 н. раствором титосульфата.

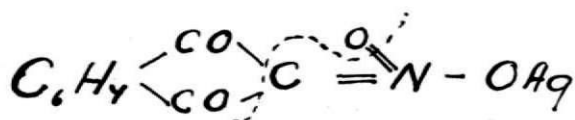
7. Поиски неизвестного до сих пор иоднитроинданциона в составе комплексных солей привели к доказательству его отсутствия и способствовали выяснению состава комплексных соединений.

При этом мы исходили из необходимости частичной ионизации активного иода в случае образования иоднитроинданциона:



Доказано обратное направление этой реакции, протекающее количественно.

8. Взаимодействием нитроинданционата серебра с иодом удалось получить иоднитроинданцион. Он отделяется от непрореагировавшего нитроинданционата и образовавшегося иодида серебра экстракцией горячим бензолом. Перекристаллизованный из бензола имеет кристаллическое строение, т.пл. 128° без разложения, растворим в органических растворителях, не растворим в воде, разлагается при 145° с выделением элементарного иода.
9. При нагревании нитроинданционата серебра с иодом в запаянных ампулах выше 100° наблюдались сильные взрывы. В остатке констатирован фталевый ангидрид. Предполагаемая причина взрыва — образование гремучего серебра.



10. Для количественного определения иоднитроиндандиона применяем титрование тиосульфатом. При этом необходимо учесть, что первая половина расходуемого тиосульфата идет на ионизацию (восстановление) нитроиндандиона и освобождение элементарного иода:



Вторая половина расходуемого тиосульфата вступает в реакцию по обычному уравнению иодометрии:

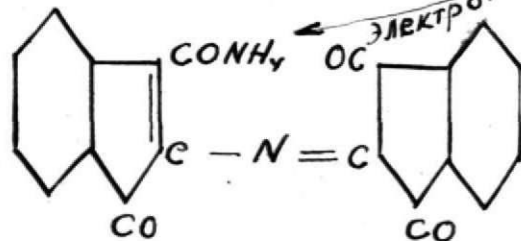
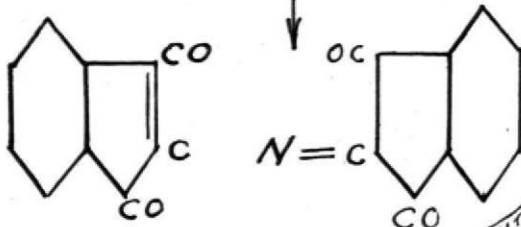
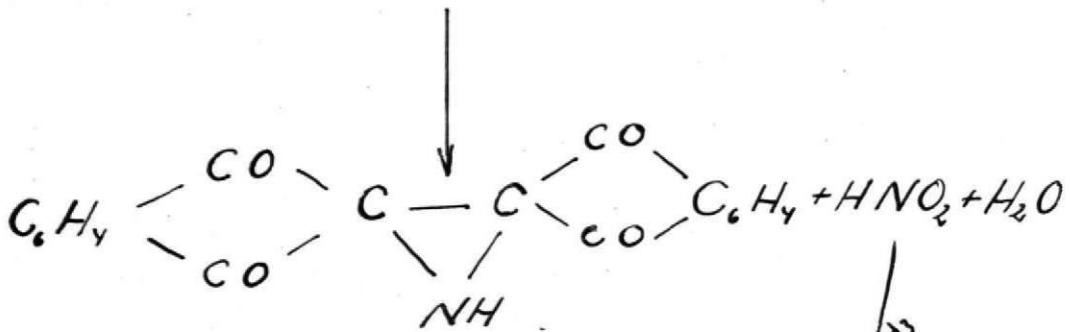
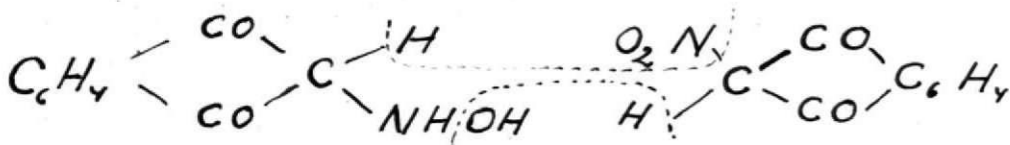
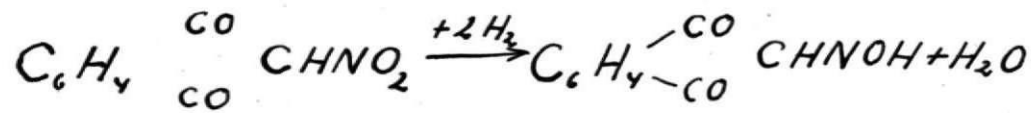


В оставшемся после определения иода растворе нитроиндандионата натрия нитроиндандион определяется описанным выше бензидиновым методом.

11. Нитроиндандионат серебра непосредственно с бромом реагирует очень бурно с разложением. При медленном проведении этой реакции с охлаждением удается количественно получить бромнитроиндандион и бромистое серебро. Первый экстрагируется горячим бензином или бензолом.
12. Электролиз нитроиндандиона, нитроиндандионата и бис-индандионата натрия в водных растворах приводит сразу к выделению водорода на катоде и кислорода на аноде. Последнее не имело бы места в случае димеризации анионов после их электрической нейтрализации на аноде. Анализ продуктов длительного электролиза показывает неизменные нитроиндандион и бис-индандион и не обнаруживает продуктов их разложения. Т.о. электролиз этих соединений не сопровождается химическими изменениями. Ионы нитроиндандиона и бис-ин-

дандиона лишь служат переносчиками электронов. Электролитическое восстановление нитроиндандиона в щелочной среде приводит к образованию темно фиолетового осадка напоминающего по своим физическим и химическим свойствам нингидриновую синь.

Возможное направление реакции:



ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ В NH<sub>2</sub>

Л и т е р а т у р а.

- 1) Viktor Kaufmann, Ber.30, 386 (1897);
- 2) Felix Harthausen, Ber.,26, 2582 (1893);
- 3) Gustav Wanag, A, 510, 280 (1934);
- 4) S.Gabriel und E.Leupold, Ber., 31, 1162 (1898);
- 5) S.Gabriel und E.Leupold, Ber., 31, 1286 (1898);
- 6) Th.Posner und R.Hofmeister, Ber., 59, 1829 (1926);
- 7) D.Radulescu und G.Georgin, Ber., 60, 186 (1927);
- 8) Th.Posner und R.Hofmeister, Ber., 59, 1827 (1926);
- 9) S.Gabriel und E.Leupold, Ber., 31, 1283 (1898);
- 10) S.Gabriel und E.Leupold, Ber., 31, 1159 (1898);
- 11) Ed.Braun, Ber., 28, 1388 (1895);
- 12) Costin D.Nenitzescu, Ber., 62 II, 2669 (1929);
- 13) W.Wislicenus, Ber., 36, 1195 (1903);
- 14) Gustav Wanag, Ber., 69, 1067 (1936);
- 15) W.Wislicenus, Ber., 20, 593 (1887);
- 16) Claisen, Ber., 20, 651 (1887);
- 17) G.Wanag und A.Dambrowski, Ber., 75, 86 (1942);
- 18) G.Wanag und A.Lode, Ber., 70, 547 (1937);
- 19) Gatterman-Wieland. Die Praxis des organischen Chemikers s.149.
- 20) " " " " " " " " s.160.
- 21) G.Heller, Ber., 52, 741 (1919);
- 22) G.Heller, Ber., 59, 704 (1926);
- 23) A.Hautsch und E.Czapp, Ber., 63, 566 (1930);
- 24) G.Wanag und Udo Walbe, Ber., 71, 1448 (1938);
- 25) Я.А.Филалков и К.Я.Каганская Ж.О.Х. 17.2.,291 (1948);
- 26) S.Ruhemann, J.Ch.Soc., 99, 1489 (1911);
- 27) Л.Кульберг, Ж.О.Х. 17, 1089 (1947);
- 28) Hofmann, A. 67, 61 (1848);
- 29) G.Wanag und J.Bunge, Ber., 76, 763 (1943);
- 30) А.Я.Якубович, Усп.Хим. 15,5,577 (1946);
- 31) G.Wanag, Ber., 70, 275 (1937);
- 32) A.Shenberg and R.Moubasher, J.Ch.Soc.april 1948 p.56 (сообщ.общ-ва).
- 33) I.E.Purvis, J.Ch.Soc., 99, 1958 (1911);
- 34) H.Nass, L.Seigle, I.org.Chem.5, 100 (1940)

О г л а в л е н и е.

|          |           |
|----------|-----------|
| Введение | стр.<br>1 |
|----------|-----------|

О б щ а я ч а с т ь.

|   |    |
|---|----|
| 1. Синтез исходных материалов   | 11 |
| 2. Взаимодействие нитроиндандионатов с триодидами щелочных металлов                         | 12 |
| 3. Методика определения состава комплексных солей   | 18 |
| 4. Комплексные соли щелочно-земельных металлов  | 20 |
| 5. Комплексная соль свинца  | 23 |
| 6. Осаждение комплексных солей другими неорганическими катионами                            | 24 |
| 7. Взаимодействие растворов комплексных солей щелочных металлов с органическими основаниями | 25 |
| 8. Комплексная соль нитроиндандионата этилендиамина   | 30 |
| 9. К вопросу о наличии иоднитроиндандиона в комплексных солях щелочных металлов.            | 31 |
| 10. Взаимодействие нитроиндандионата серебра с иодом  | 32 |
| 11. Взаимодействие нитроиндандионата серебра с бромом                                       | 31 |
| 12. О продукте электролитического восстановления нитроиндандиона                            | 42 |
| 13. К вопросу о термической устойчивости нитроиндандионатов щелочных металлов               | 45 |

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я  
ч а с т ь.

1.

|  |    |
|--|----|
| Методика количественного определения нитроиндандиона | 46 |
|--|----|

2.

Взаимодействие нитроиндандионатов с полииодидами в водных растворах

1. Комплексная соль нитроиндандионата натрия 51
2. Комплексная соль нитроиндандионата калия 55
3. Комплексная соль нитроиндандионата кальция 58

3.

Взаимодействие водных растворов нитроиндандионатов щелочных металлов с иодом

1. Комплексная соль нитроиндандионата натрия 58
2. Комплексная соль нитроиндандионата калия 59

4.

Взаимодействие нитроиндандионата этилендиамина с иодом 61

5.

К вопросу о наличии иоднитроиндандиона в комплексных солях 65

6.

Взаимодействие сухих нитроиндандионатов с иодом

1. Приготовление нитроиндандионата серебра 69
2. Взаимодействие нитроиндандионата серебра с иодом 71
3. Взаимодействие нитроиндандионата натрия с иодом 79
4. Взаимодействие нитроиндандионата с иодом 80

7.

Э л е к т р о л и з .

1. Электролиз нитроиндандиона 81

|  |    |
|--|----|
| 2. Электролиз нитроиндандионата натрия | 83 |
| 3. Электролиз бис-индандионата натрия  | 84 |
| 8.                                     |    |
| <u>Выводы.</u>                         | 86 |
| 9.                                     |    |
| <u>Тезисы.</u>                         | 88 |
| 10.                                    |    |
| <u>Литература.</u>                     | 92 |
| 11.                                    |    |
| <u>Оглавление.</u>                     | 93 |

## Анотация по работе:

"Взаимодействие солей нитроиндандиона с иодом".

Во введении дана историческая справка о прошлых попытках синтеза дифталлэтилена (карбонил-индиго), не приведших к желаемой цели.

Сделан критический обзор других работ, могущих по теоретическим соображениям автора, при некоторых обстоятельствах привести к желаемой цели.

В общей части приведены результаты опытов взаимодействия нитроиндандионатов с полииодидами щелочных металлов и с иодом в водной среде.

Доказано образование в этих условиях комплексных соединений кристаллического строения различного состава.

Произведен анализ продуктов реакции, установлен состав. Даны физические и химические свойства комплексных соединений щелочных и щелочно-земельных металлов. Установлена некоторая закономерность свойств. В частности, с повышением атомного веса катиона уменьшается устойчивость комплексных соединений и растворимость их в воде.

Приведены реакции на 19 неорганических катионов и 36 органических оснований. Они могут служить качественному определению нитроиндандиона и некоторых катионов.

Нитроиндандионат этилендиамина в отличие от других органических оснований дает малорастворимую в воде устойчивую комплексную соль кристаллического строения. Поэтому этилендиамин может быть осажден комплексными солями нитроиндандионатов щелочных металлов, выделен из

из смеси, определен количественно, очищен. Нитроинданционат серебра с иодом реагирует в другом направлении с образованием неизвестного до сих пор иоднитроинданциона и иодистого серебра. Реакция в условиях нагрева сопровождается взрывом, вероятно по причине образования в этих условиях гремучего серебра.

В экспериментальной части приведены способы приготовления комплексных солей нитроинданциона. Разработана методика анализа, приведены результаты, даны выводы.

Для приготовления комплексной соли осаждают нитроинданционат полииодидом в водной среде.

При анализе навеску комплексной соли титруют тиосульфатом для определения активного иода, затем нитратом серебра по Фаянсу для определения общего содержания иода. Содержание ионного иода определяли по разности:

Наконец, этот раствор осаждают солянокислым бензидином и полученный в осадке нитроинданционат бензидина, титруют щелочью для определения содержания нитроинданциона. Содержание металла определяется сульфатным способом.

Атомы активного иода не равноценны в комплексном соединении. Некоторые прочно удерживаются при хранении на открытом воздухе, другие, наоборот, в этих условиях удаляются. Комплексная соль при этом переходит в устойчивое состояние (напр.  $(KNO_3)_3 \cdot KJ_3$  переходит в  $(KNO_3)_3 \cdot KJ_2$ )\*. При этом изменяются и физические свойства.

\*  $NO_2^-$ -анион: нитроинданциона

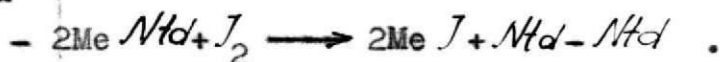
В других условиях получены комплексные соли нитроиндандионатов щелочных металлов не содержащие ионного иода.

Полученный взаимодействием иода и нитроиндандионата серебра иоднитроиндандион отделяется от других компонентов экстракцией бензолом и перекристаллизуется из него.

Даны физические и химические свойства иоднитроиндандиона а также методика анализа его.

Навеска иоднитроиндандиона с водным раствором иодистого калия реагирует количественно с образованием нитроиндандионата калия и элементарного иода. Последний определяется тиосульфатом.

Оставшийся в растворе нитроиндандионат определяется бензидиновым методом. Количественное выделение элементарного иода под действием тиосульфата на иоднитроиндандион ( $2 \text{InId} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{NaInId} + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ) является следствием меньшей окислительной способности иода чем радикала  $\text{InId}$  и подтверждает невозможность окислительной димеризации нитроиндандиона иодом в направлении



Реакция идет в обратном направлении.

Даны результаты анализа нитроиндандиона, и бис-индандионата натрия, показывающие неожиданную устойчивость анионов этих соединений против электролитической димеризации.

Электролитическое восстановление нитроиндандиона в щелочной среде приводит к образованию нингидриновой сини.