



нии водных растворов комплексной соли наступает бурное выделение фиолетовых паров иода и жидкость светлеет. После удаления всего иода в растворе остается нитроиндандионат калия и иодистый калий.

Уже ранее неоднократно было отмечено, что нитроиндандион по многим свойствам напоминает галогеноводородные кислоты, т. е. радикал нитроиндандиона  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C(NO_2)$ , в дальнейшем обозначаемый через Ntd, является новым примером псевдогалогенов<sup>(3)</sup>. Образование комплексов с иодом еще раз подчеркивает большое сходство нитроиндандиона с галогеноводородными кислотами.

Если, таким образом, нитроиндандионат калия напоминает иодид калия, то можно было ожидать образование комплекса с иодом и без участия иодида калия, аналогично  $KJ \cdot J_2$  и др. Однако иод в концентрированном водном растворе нитроиндандионата калия не растворяется и раствор последнего остается таким же желтым, каким был первоначально. Если же к концентрированному водному раствору нитроиндандионата калия добавить насыщенный спиртовой раствор иода до темновишневой окраски раствора, не доводя, однако, концентрацию до выпадения элементарного иода, то вся жидкость превращается в густую массу войлокообразно переплетенных длинных игольчатых кристаллов, состоящих только из нитроиндандионата калия и иода с сильным запахом последнего.

Попытка получения аналогичным образом комплексной соли натрия не увенчалась успехом. Даже после 30 суток стояния в закрытом сосуде не было обнаружено появления кристаллов или изменения окраски раствора. Как выяснилось впоследствии, эта неудача объясняется относительно большей растворимостью натриевой комплексной соли по сравнению с калиевой.

Комплексную соль натрия удалось, наконец, приготовить следующим путем. В концентрированный раствор нитроиндандионата натрия внесен иод, растертый в мелкий порошок. Последний как бы начинает расти и через 24 часа, после перемешивания, весь раствор превращается в густую массу войлокообразно переплетенных длинных игольчатых кристаллов комплексной соли, состоящих только из нитроиндандионата натрия и иода с сильным запахом последнего. Аналогично может быть получена и комплексная соль калия. Что составные части полученных комплексных солей не претерпели более глубокого изменения, видно из следующего. Иод комплексных соединений титруется тиосульфатом как свободный иод и при кипячении раствора полностью удаляется из раствора. Прибавлением окислителя к оставшемуся раствору выделяется весь иод из иодистого калия. Прибавлением конц. соляной кислоты к оставшемуся раствору или прямо к раствору комплексной соли выделяется свободный нитроиндандион.

Количественное определение составных частей комплексных солей велось несколькими путями, из которых наилучшим оказался следующий:

1. Содержание активного иода определялось титрованием 0,1*N* раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

2. Содержание иона иода определялось дальнейшим титрованием полученного раствора 0,1*N* раствором нитрата серебра в присутствии эозината калия по Фаянсу. Из полученного общего содержания иода вычиталось полученное при первом титровании содержание активного иода.

3. Содержание калия или натрия определялось обычным путем в виде сульфата.

4. Содержание нитроиндандиона определялось в остатке после определения общего содержания иода по Фаянсу. Раствор, отфильтрованный от иодистого серебра, содержит весь нитроиндандион в виде соли. Его осаждают при нагревании избытком хлористоводородной соли бензидина. Получается нерастворимая бензидиновая соль нитроиндандиона непостоянного состава, но содержащая весь нитроиндандион. Промытый осадок суспендируется в горячей воде и титруется едким натрием в присутствии фенолфталеина как свободный нитроиндандион. Кроме того, сжиганием определялся азот обычным путем.

Ввиду того что комплексные соли не удается перекристаллизовать и что они легко теряют часть иода, их состав показывал некоторые колебания. Проведенные многочисленные опыты получения этих комплексных солей в разных условиях и при различном соотношении компонентов, однако, показали, что их состав является постоянным. Так например, состав тройной комплексной соли калия приблизительно соответствует формуле  $(\text{KNtd})_3\text{KJ}\cdot\text{J}_3$ .

	Найдено %	Вычислено %
Иод активный	30,05	30,90
Иод-ион	9,95	10,30
Нитроиндандион-ион	45,75	46,15
Калий	12,30	12,65
Азот	3,50	3,41

При стоянии на воздухе тройная комплексная соль теряет один атом иода. Остаток при дальнейшем хранении на воздухе больше не изменяется и состав его близко соответствует формуле  $(\text{KNtd})_3\text{KJ}\cdot\text{J}_2$ . Двойная комплексная соль „нитроиндандионат калия — иод“ легко теряет на воздухе иод. Высушенная в вакуум-эксикаторе в парах иода соль приблизительно соответствует составу  $(\text{KNtd})_4\text{J}_2$ .

	Найдено %	Вычислено %
Иод активный	22,10	21,75
Нитроиндандион-ион	65,30	64,90
Азот	5,13	4,78
Калий	13,20	13,35

При стоянии на открытом воздухе до исчезновения запаха иода оставшаяся соль приблизительно соответствует составу  $(\text{KNtd})_5\text{J}_2$ .

Аналогично тройной комплексной соли калия были приготовлены и анализированы и соответствующие соли натрия, аммония и кальция. Тройная комплексная соль натрия, по свойствам совершенно напоминающая соответствующую соль калия, оказалась следующего состава:  $(\text{NaNtd})_4\text{NaJ}\cdot\text{J}_3$  и при стоянии на воздухе также легко теряет один атом иода.

Кальциевая соль дает сильно блестящий темнорозоватый осадок с фиолетовым оттенком, показывающий под микроскопом строение темных серых игол. По составу и свойствам кальциевая соль очень напоминает натриевую соль  $(\text{CaNtd}_2)_4\text{CaJ}_2\cdot 3\text{J}_2$ .

По внешнему виду на тройные комплексные соли натрия и калия похожа и соль аммония, которая приготовлена аналогичным образом из нитроиндандионата аммония и раствора иода в иодистом аммонии, причем сразу образуется густой почти черный осадок. После высушивания в вакуум-эксикаторе в парах иода получено темнофиолетовое вещество с резким запахом иода. Согласно анализу, состав этой соли приблизительно отвечает формуле  $12\text{NH}_4\text{Ntd}\cdot 2\text{NH}_4\text{J}\cdot 5\text{J}_2$ . Тройная комплексная соль аммония, в отличие от солей натрия и калия, при продолжительном стоянии на открытом воздухе полностью разлагается с выделением элементарного иода и переходит в нитроиндандио-

нат аммония. Двойная комплексная соль „нитроиндандионат натрия—иод“, „выросшая“ из порошка иода в растворе нитроиндандионата натрия, резко пахнет иодом и на воздухе его очень легко теряет, так что определение точного состава затруднительно. Состав приблизительно отвечает формуле  $\text{NaNtd} \cdot \text{J}_2$ .

Как видно, состав этих соединений довольно своеобразен и сложен. Их можно отнести к группе „полипсевдогалогенидов“<sup>(4)</sup>, где имеются подобные примеры:  $\text{KSCN} \cdot 6\text{J} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CsJ} \cdot 2\text{J}(\text{CN})$  и др.

В дальнейшем было испробовано осаждение растворами полученных тройных комплексных солей калия и натрия (как реактивами) других катионов. И действительно, часто получались характерные осадки, например хлорид или нитрат кальция дают кристаллические, темновишневые, сильно блестящие мало растворимые осадки.

С солями стронция также сразу образуется темнофиолетовый кристаллический осадок, по внешнему виду весьма похожий на комплексную соль кальция. Под микроскопом видны ромбические коричневые кристаллы. При стоянии под раствором они медленно покрываются бледножелтыми иглами нитроиндандионата стронция. В течение нескольких суток происходит полное превращение. Подобным же образом раствор соли бария дает бурый хлопьевидный осадок, по внешнему виду похожий на гидроокись железа. Под микроскопом — длинные войлокообразно переплетенные иглы. При стоянии эта соль еще быстрее переходит в нитроиндандионат бария.

Нитрат свинца дает с комплексной солью щелочного металла очень мало растворимый, сильно блестящий вишневый осадок кристаллического строения. При стоянии свежесажженной комплексной соли золотисто-коричневые пластинки постепенно покрываются бледножелтым налетом нитроиндандионата свинца. В течение нескольких суток этот переход завершается полностью.

С другими испробованными катионами получить осадок комплексной соли не удалось. Получается или смесь иодидов, полииодидов и нитроиндандионатов, или осадка вообще не образуется.

Таким образом, соли нитроиндандиона имеют тенденцию к образованию комплексных соединений с иодом. Комплексные соли образуются легче и более стабильны, если участие в образовании комплекса принимает также иодид. Часть иода связана весьма лабильно и при стоянии на воздухе улетучивается. С увеличением атомного веса металла комплексные соли становятся менее прочными и быстрее или медленнее разлагаются на свои составные части.

Институт химии  
Академии наук Латвийской ССР

Поступило  
14 XII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Costin D. Nenitzescu, Ber., 62, 2669 (1929). <sup>2</sup> Г. Я. Ваняг и Э. Ю. Гудришнице, ЖОХ, 19, 1542 (1949). <sup>3</sup> Г. Я. Ваняг и М. М. Липман, ДАН, 68, № 4 (1949). <sup>4</sup> Я. А. Фиалков, ЖОХ, 18, 1741 (1948).