АКАДЕМИЯ НАУК СССР ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Ф. Б. ГЛИКИНА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫМИ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ям. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописа

Ф. Б. ГЛИКИНА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫМИ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в конце

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР. 31/2-617

Дата рассылки автореферата

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР канд. хим. наук (М. А. ГЛУШКОВА)

Работа выполнена в Московском Городском Педагогическом институте им. Потемкина (ныне МГПИ им. Ленина).

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор М. С СКАНАВИ — ГРИГОРЬЕВА

> доктор химических наук, профессор C. 3. MAKAPOB.

Значение внутрикомплексных соединений для общей, апалитической и биологической химии неизменно растет.

Среди лигандов, образующих со многими металлами внутрикомплексные соединения, одними из важнейших являются оксикислоты, в том числе салициловая кислота. Салициловая кислота давно применяется, как реагент-комплексообразователь, удерживающий в растворенном состоянии некоторые металлы при аналитическом их разделении. Изучение комплексных салицилатов приобретает все большее значение в связи с задачей разделения элементов и, в частности, отделения урана от редерземельных элементов.

В последние годы О. Е. Звягинцевым, Б. Н. Судариковым и некоторыми другими авторами проведен ряд исследований в области химии комплексных салицилатов железа, хрома, циркония, лантана, плутония, молибдена, титана, вольфрама и урана. Однако до сих пор существует еще мало работ, посвященных систематическому исследованию комплексных са-

лицилатов различных металлов.

В настоящей работе исследовались комплексные салици-

латы марганца.

Трудность работы с комплексными соединениями марганца, и особенно трехвалентного, обусловлена их легкой гидролизуемостью в водных растворах. В связи с этим мы исследовали пути синтеза и выделения полученных комплексов, применяя очистку вещества от продуктов гидролиза послесинтеза в водном растворе при определенных значениях РН, а также синтез в спиртовых растворах.

Это дало возможность выделить в кристаллическом состоянии однородные в поляризованном свете вещества.

Работами В. И. Кузнецова и Л. М. Кульберга установлено, что, вводя в состав органического радикала реактива различные заместители, можно регулировать растворимость самого реактива и соединений, которые он образует с металлами.

Введение заместителя влияет также на способность реактива к комплексообразованию.

В этом плане совершенно неизученным является вопрос о комплексообразующей способности производных салициловой кислоты.

Мы использовали в качестве лигандов, помимо салициловой кислоты, 5—Cl—салициловую, 5—Br—салициловую и 5—J—салициловую кислоты.

Целью настоящей работы явилось получение и исследование состава и строения комплексных соединений марганца с вышеназванными лигандами.

Как показали наши опыты, галогенопроизводные салициловой кислоты являются лучшими комплексообразователями, чем сама салициловая кислота.

Для определения строения молекул и природы внешнесферного иона использован, наряду с физико-химическими, химический метод исследования—замещение иона NH_4^+ на Ag^+ . В результате было получено 2 ряда комплексов: аммонийные и серебряные.

Из физико-химических измерений определены показатели преломления, сингонии и плотность кристаллов; измерена молекулярная электропроводность в метиловом спирте, что дало возможность сделать вывод о количестве ионов в молекулах растворимых соединений; исследованы спектры поглощения в метиловом спирте и магнитная восприимчивость комплексов, на основании чего высказано суждение о строении комплексных ионов и о природе связи между центральным атомом и лигандами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Анализ полученных соединений.

Сложное для анализа сочетание элементов в полученных комплексах (серебро в присутствии галогенов, углерод и водород в присутствии галогенов, марганец в присутствии серебра, ароматически связанные галогены во внутренней сфере и др.) требовало разработки методики анализа каждого из полученных соединений. Количественно определяли азот, водород, углерод, марганец, галоген, серебро, воду.

Количество азота, углерода и водорода определяли микрометодом.

Для устранения ошибки, связанной с присутствием галогенов, последние улавливались при определении углерода и водорода серебряной проволокой или порошком серебра. При определении содержания марганца прокаливали полученные аммонийные комплексы до постоянного веса, поместив их в платиновую лодочку, в трубчатой печи, доводя постеленно

температуру до 1000—1100°, после чего взвешивали обра-

зующуюся Мп₃О₄.

Валентность марганца в аммонийных комплексах устанавливалась с помощью иодометрического титрования. Исследования показали, что во всех полученных соединениях со-

держится Mn³⁺.

В присутствии серебра указанный выше метод определения количества марганца непригоден. Поэтому для серебряных солей использовался объемный метод. При этом исходили из соображения, что степень окисления марганца при обменной реакции получения серебряной соли из аммонийной не изменяется и остается равной 3+, а следовательно, для определения количества марганца можно использовать окислительно-восстановительное (йодометрическое) титрование.

Все полученные нами серебряные комплексы нерастворимы в воде. Поэтому для определения количества серебра прежде всего комплекс разлагали кипячением с азотной кислотой, после чего весовым или объемным методом определяли со-

держание серебра.

Наиболее трудной оказалась задача определения содержа-

ния галогенов.

Во всех полученных соединениях галоген прочно связан с бензольным ядром. Попытки превратить ковалентно-связанный галоген в галоген-ион путем плавления комплекса с калийной селитрой и содой или определения галогена по методу Степанова оказались безуспешными для наших соединений. Удовлетворительные результаты удалось получить, используя предложенный в 1955 г. микрометод Шенигера.

Определение содержания воды осуществлялось гидридным

методом А. Г. Елицура.

2. Синтез комплексных соединений

В работе получено восемь новых комплексных соединений. Многочисленные опыты показали, что добавление раствора соли Mn^{2+} к аммиачному раствору салициловой кислоты или ее галогенопроизводных вызывает комплексообразование, сопровождающееся окислением Mn^{2+} до Mn^{3+} . Для ускорения процесса окисления использованы различные окислители, как-то: персульфат калия, аммония, перекись водорода, озон. Наилучшие результаты были получены при применении персульфата калия.

При работе в водных растворах использованы в качестве исходных соединений следующие соли марганца:

 $MnSO_4 \cdot 5H_2O$; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$; $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Применение любой из этих солей приводило к одинаковым результатам. При синтезе в спирту исходной солью служил нитрат — $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

1. Комплексные соединения с салициловой кислотой.

Получающийся при приливании раствора соли Mn^2+ к аммиачному раствору салициловой кислоты в присутствии окислителя серый осадок представляет собой неоднородные иглы. Для очистки его растворяли в этиловом спирте, отфильтровывали от нерастворимых примесей и ставили в вакуум-эксикатор над серной кислотой.

После испарения спирта в чашке оставались золотистокоричневые кристаллы (под микроскопом — пластинки), хорошо растворимые в воде с быстронаступающим гидролизом,

в спирте, пиридине.

Реакцию проводили при PH=10,0. Идентичное соедичение получено при синтезе в спиртовом растворе. Для этого использован насыщенный при 20° раствор аммиака в этиловом спирте.

Полученное соединение имеет следующий состав:

Обменной реакцией в этиловом или метиловом спирте удалось полностью заместить $\mathrm{NH_4^+}$ на $\mathrm{Ag^+}$. Таким образом получено нерастворимое соединение состава: $\mathrm{Ag}\left[\mathrm{Mn}\left(\mathrm{Sal^{2-}}\right)_2\left(\mathrm{H_2O}\right)_2\right]$ — коричневые кристаллы.

II. Комплексные соединения с 5—Cl—салициловой кислотой.

Добавление водного раствора соли Mn^{2+} к аммиачному раствору 5—Cl—салициловой кислоты в присутствии окислителя, при PH=10.5, быстро вызывало образование блестящего коричневого осадка, который отсасывался, промывался несколькими порциями эфира и сушился в вакуум-эксикаторе над серной кислотой.

Полученное вещество представляет собой однородные, коричневые, с шелковым блеском кристаллы (под микроскопом шестиугольники), растворимые в воде, спирте, пиридине, ледяной уксусной кислоте. В воде быстро наступает гидролиз.

Состав полученного соединения отвечает следующей формуле:

$$NH_4 [Mn (C1 - Sal^{2-})_2 (H_2O)_2]^2$$
.

Синтез данного соединения в спирту идет очень медленно. С помощью обменной реакции в метиловом или этиловом

$$\begin{array}{c}
-COO - \\
-COO$$

спирте, ввиду гидролиза в водном растворе, легко удается

замещение NH₄+ на Ag+.

Таким образом получено нерастворимое соединение состава: Ag $[M\bar{n}\,(Cl-Sal^{2-})_2\,(H_2O)_2]$ — коричневые кристаллы.

III. Комплексные соединения с 5-Вг-салициловой кислотой.

Получающийся при PH=11 аммонийный комплекс Mn³⁺ с 5—Br—салициловой кислотой не требует дополнительной очистки (кроме промывки эфиром).

Вещество представляет собой коричневые с шелковым блеском кристаллы (под микроскопом — шестиугольники) растворимые в воде, спирте, пиридине, ледяной уксусной кислоте.

В воде быстро наступает гидролиз.

Состав соответствует следующей формуле:

$$NH_4 [Mn (Br - Sal^{2-})_2 (H_2O)_2].^3$$
.

При обменной реакции в метаноле получено вещество состава: Ag [Mn ($Br-Sal^{2-}$) $_2$ (H_2O) $_2$], , представляющее собой коричневый кристаллический порошок (под микроскопом — ромбики), нерастворимое в воде и органических растворителях.

IV. Комплексные соединения с 5—J—салициловой кислотой.

Синтез аммонийного комплекса с 5—J—салициловой кислотой осуществлен в водном растворе при PH=11,2 с последующей промывкой ацетоном и эфиром. Синтез в этаноле проходит очень быстро и приводит к аналогичным результатам.

Полученное соединение после сушки в вакуум-эксикаторе представляет собой серый мелкокристаллический порошок, хорошо растворимый в воде, спирте, пиридине, ледяной уксусной кислоте. В воде быстро наступает гидролиз. Состав вещества соответствует формуле: $NH_4 \left[Mn \left(J - Sal^2 \right)_2 \left(H_2O \right)_2 \right]^4$. Обменной реакцией в метиловом спирте получена нерастворимая серебряная соль состава: $Ag \left[Mn \left(J - Sal^2 \right)_2 \left(H_2O \right)_2 \right] -$ — серый мелкокристаллический порошок.

$$4(J - Sal^2 -) - J - C_6H_3 - COO -$$

Многочисленные опыты показали нам, что наилучшие результаты получаются при следующих соотношениях реагируюших веществ.

	Количество г-мол веществ, приходя- щееся на 1 г-мол соли Мп ²⁺				
Формула синтезируемого соединения	салициловая кисло- та или ее галогено- производное	$K_2S_2O_S$	NH ₃		
NH ₄ [Mn (Sal ²⁻) ₂ (H ₂ O) ₂]	4	0,5	13,5		
$NH_4 [Mn (Cl - Sal^2 -)_2 (H_2O)_2]$	4	0,5	26,8		
$NH_4 [Mn (Br - Sal^2 -)_2 (H_2O)_2]$	4	0,5	140,5		
$NH_4 [Mn (J - Sal^2)_2 (H_2O)_2]$	4	0,5	. 80		

Применение десяти- и даже двадцатикратного количества салициловой, 5—Cl—, 5—Br— и 5—J—салициловых кислот не приводило к получению комплекса с большим, чем два, содержанием остатков кислоты в молекуле комплексного соединения.

Соотношение количеств г-молей соли Mn^{2+} и $\mathrm{K_2S_2O_8}$, равное I: 0,5, соответствует окислению Mn^{2+} до Mn^{3+} .

Применение большего количества окислителя приводит к получению того же комплекса Mn^{3+} , но с большим количеством примеси MnO_2 . В отсутствие же кислорода и других окислителей комплексообразования не наблюдалось. Это позволило заключить, что для комплексов с примененными лигандами стабильным является трехвалентное состояние марганца.

Отклоненне от указанных выше значений РН при синтезе вызывало образование значительного жоличества продуктов гидролиза.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Кристаллооптические исследования в поляризованном свете показали, что полученные вещества однородны.

Для всех соединений определены показатели преломления и кристаллические сингонии. (Последние не удалось определить для комплексов 5—J—салициловой кислоты).

Результаты измерений приведены в таблице I.

2. Определение плотности кристаллов.

Внешне кристаллы полученных соединений кажутся аномально легкими. Измерения их плотности в толуоле показали, что кажущейся легкостью вещества обязаны большой рыхлости кристаллических порошков. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица I Показатели преломления, кристаллические сингонии и плотность полученных соединений.

N.N. H/H.	Формулы соединений	N ₁	N ₂	Синго-	d_{25}^{1}
1	NH ₄ [Mn (Sal ²⁺) ₂ (H ₂ O) ₂]	1,737	1,525	ромбич.	1,512
2	Ag [Mn (Sa 1^2 –) ₂ (H ₂ O) ₂]	1,780	1,759	ромбич.	1,895
3	$NH_4 [Mn (Cl - Sal^{2-})_2 (H_2O)_2]$	1,759	$ 1,735>N_2 $ >1,731	ромбич.	1,690
4	Ag [Mn (Cl — Sal ² -) ₂ (H ₂ O) ₂]	1,770	1,735	ромбич.	2,006
5	$NH_4 [Mn (Br - Sal^{2+})_2 (H_2O)_2]$	>1,780	1,552	ромбич.	1,975
6	Ag $[Mn (Br - Sal^{2-})_2 (H_2O)_2]$	1,780	1,531	ромбич	2,702
7	$NH_1[Mn(J-Sal^{2-})_2(H_2O)_2]$	$1.780 > N_1$ 1.759	1,731 KN ₂	мелко-	2,125
8	Ag [Mn (J $-$ Sal ²⁻) ₂ (H ₂ O) ₂]	>1,780	₹1,735	кристал- лические порошки	2,903

3. Определение молекулярной электропроводности в метиловом спирте

Вследствие гидролизуемости полученных соединений молекулярную электропроводность их измеряли в метиловом спирте. Для определения количества ионов в молекулах использовали данные об электропроводности в метаноле, полученные Л. М. Зайцевым и Г. С. Бочкаревым в 1957 г. Результаты измерений сведены в табл. 2.

Таблица 2 Молекулярная электропроводность растворимых комплексов в метиловом спирте

Ne.Ne 11 11	Формулы веществ	Молекулярная электропроводност в ом ⁻¹ см ² при разведениях:				
		500 л/моль	1000 л моль	4000 л/моль		
1	$\mathrm{NH_4}\left[\mathrm{Mn}\left(\mathrm{Sal}^{2-}\right)_2\left(\mathrm{H_2O}\right)_2\right]$	73	85	89		
2	$NH_4 [Mn (Cl - Sa1^{2-})_2 (H_2O)_2]$	73	80	89		
3	$NH_{4} [Mn (R_{2} - Sal^{2})_{2} (H_{2}O)_{2}]$	72	79,5	87		
4	$NH_{4}[Mn (J - Sal^{2-})_{2} (H_{2}O)_{2}]$	66,5	73,5	79,5		

Во времени электропроводность не менялась.

Полученные данные свидетельствуют о том, что все исследованные комплексы являются двухионными электролитами, устойчивыми в метиловом спирте и во времени и при разбавлении.

Учитывая легкость замены NH_4^+ на Ag^+ , считаем, что молекулы изучаемых соединений состоят из катиона NH_4^+ (или Ag^+) и комплексного апиона.

Сохранение при обменной реакции обеих молекул воды, мы считаем, может служить доказательством нахождения последних во внутренней сфере комплексов. Это тем более вероятно, что обычным для Mn^{3+} является координационное число = 6.

При разбавлении растворов в два, в четыре и в восемь раз молекулярная электропроводность в метиловом спирте увеличивается на единицы, как это имеет место в водных растворах.

4. Измерение магнитной восприимчивости.

Измерение магнитной восприимчивости было произведено в ИОНХе АН СССР Верой Ивановной Беловой. Измерения производились по методу Саксмита. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 Результаты определения магнитной восприимчивости

№№ п/п.	Формулы соединений	Эффективный мо- мент в µ _b 295 К		
1	$NH_4 [Mn (Sal^{2-})_2 (H_2O)_2]$	4,88		
2	Ag [Mn (Sal ²⁻) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,83		
3	$NH_4 [Mn (Cl - Sal^{2-})_2 (H_2O)_2]$	4,92		
4	Ag [Mn (Cl $-$ Sal ²⁻) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,80		
5	$NH_4 [Mn (Br - Sal^{2-})_2 (H_2O)_2]$	4,85		
6	Ag [Mn (Br — Sal $^{2-}$) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,43		
7	$NH_4 [Mn (J - Sa ^{2-})_2 (H_2O)_2]$	4,96		
8	$Ag [Mn (J - Sal^{2-})_2 (H_2O)_2]$	4,75 (5,19)		

Величины эффективных магнитных моментов подтверждают нахождение в комплексах Mn^{3+} .

В докладе на секции химической связи Международного симпозиума по химии координационных соединений в 1958 г. Л. Саттон указывал:

«...можно сказать, что в неорганической химии всегда происходили колебания между этими двумя крайними точками зрения (теорией направленных валентностей и теорией «поля лигандов»), что ни одна из них не является полностью правильной, что обе полезны и что поэтому мы должны дать некий сплав из этих двух концепций».

Для интерпретации полученных данных магнитных исследований мы считаем в данном случае вполне возможным использовать тот «сплав» из концепции Паулинга и теории поля лигандов, о котором говорил Л. Саттон, применяя также понятие о внешних и внутренних комплексах, введенное в хи-

мию координационных соединений Tavбе в 1952 г.

Полученные в настоящей работе внутрикомплексные соединения Mn^{3+} с салициловой кислотой и ее галогенопроизводными, имея μ эфф., близкое к μ эфф., рассчитанному для иона Mn^{3+} , в то же время никак не напоминают по свойствам ионные соединения. Наличие же в ионе Mn^{3+} четырех неспаренных 3d — электронов, занимающих четыре 3d — ячейки, делает невозможным образование ковалентных $3d^2$ 4S $4p^3$ — связей, как это должно быть в октаэдрическом комплексе. Поэтому мы предполагаем следующее:

- 1. Полученные соединения относятся к категории внешних, спинсвободых комплексов с $4S4p_34d_2$ гибридизацией связей.
- 2. Салициловая кислота и ее галогенопроизводные, применсиные в качестве лигандов, создают «слабое» октаэдрическое поле, и расщепление 3d уровней происходит без принулительного спаривания электронов на t_2g орбитах, в силу чего в центральном атоме остаются 4 неспаренных 3d электрона.

5. Исследование спектров поглощения.

В литературе имеется мало данных о спектрах поглощения комплексов Mn³⁺. Это, вероятно, связано с гидролизуемостью последних в водных растворах.

Нами в качестве растворителя применен метиловый спирт. Концентрация исследуемых растворов $C=0.25.10^{-2}$ мол/литр. Сняты спектры поглощения четырех полученных раствори-

мых аммонийных комплексов.

Ввиду малочисленности и разноречивости литературных данных о спектрах поглощения салициловой кислоты и ее галогенопроизводных сняты также спектры поглощения свободных молекул примененных лигандов, причем растворитель и концентрация были взяты одинаковыми для комплексов и для лигандов. Для 5—СІ— и 5—Вг—салициловой кислот спектры поглощения сняты впервые.

Съемка производилась на нерегистрирующем кварцевом фотоэлектрическом спектрофотометре СФ—4 при комнатной температуре. На кривых поглощения комплексов можно различить три полосы. Из них только самая коротковолновая, третья полоса, имеет ясно выраженный максимум. Вторая полоса имеет перегиб, а первая — площадку. Так что в последних двух случаях можно говорить не о максимумах, а о так называемых околомаксимумах.

Положение максимумов поглощения и их интенсивность представлены в таблице 4.

Таблица 4

Длины волн и логарифмы коэффициентов поглощения;
соответствующие максимумам поглощения.

New 1111.	Формулы соединений	$\lambda_1 m \mu_i$	lg€₁	$\lambda_2 m \mu$	lge₂	$\lambda_a m \mu$	lgε ₃
	H ₄ [Mn (Sa1 ²⁻) ₂ (H ₂ O) ₂]	~520	2,31	~ 320	3,89	285	4,19
100	$H_1 [Mn (C1 - Sal^{-2})_2 (H_2O)_2]$	~520	2,39	~ 325	3,89	285	4,25
3 NI	$H_1 [Mn (Br - Sal^{-2})_2 (H_2O)_2]$	~ 520	2,47	~332	3,89	285	4,30
	H ₄ [Mn (J—Sa], 2) ₂ (H ₂ O) ₂] H ₄ OH COOH H ₃ CI OH COOH ₃ H ₃ Br OH COOH H ₃ J OH COOH	~520 - - -	2,55	~334 305 315 315 320	3,89 3,60 3,58 3,55 3,48	285 235 232 232 232 235	4,31 3,89 3,86 3,82 4,03

Из полученных данных следует, что введение заместителей (Cl, Br, J) в ароматическое ядро лиганда в данном случае не вызывает сдвига 1-й и 3-й полос с изменением длины волны максимума поглощения.

К введению такого рода заместителя оказалась чувствительной 2-ая полоса, претерпевающая батохромный сдвиг при исреходе от салицилата к хлор-бром-иод-салицилату.

При переходе от салицилата к хлор-бром-иод-салицилату растет интенсивность 1-й и 3-й полос поглощения. В видимой области кривые всех наших комплексов имеют горизонтальную площадку, что наблюдали для комплексов Mn^{3+} многие другие авторы. Так что можно считать наличие горизонтальной площадки на длинноволновой полосе характерным для комплексов Mn^{3+} . Тот факт, что длина волны, соответствующая максимуму первой полосы $\approx 520~\text{mp}$, подтверждает наши выводы из магнитных исследований, заключающиеся в том, что примененные лиганды создают слабое кристаллическое поле (как следует из литературных данных, 520~mp наибольшая длина волны, соответствующай максимуму поглощения комплексов Mn^{3+}).

На кривых поглощения свободных молекул лигандов наблюдается по два максимума поглощения, между которыми имеется ясно выраженный минимум. Из сравнения этих кривых с кривыми поглощения комплексов можно предположить, что вторые и третьи полосы комплексов соответствуют полосам поглощения лигандов, претерпевшим изменения (сдвизмаксимумов и исченовение минимумов) за счет образования связи.

Присутствие в спектрах всех исследованных нами комплексных соединений $\lambda \max_1 \approx 520~\text{mp}$ и $\lambda \max_3 = 285~\text{mp}$ дает возможность предположить, что первая и третья полосы сьязаны с общей для всех этих соединений группировкой в молекуле:

$$-C_6H_3$$
 $-\frac{COO}{OO}$ $-\frac{H_2O}{Mn}$ $-\frac{O}{OOC}$ $-\frac{C_6H_3}{OO}$ $-\frac{C_6H_3}{OO}$

О координационных формулах полученных соединений.

На основании даиных анализов, йодометрического титрования, результатов измерения молекулярной электропроводности, магнитной восприимчивости, исследования спектров поглощения, факта легкой замены $\mathrm{NH_4}^+$ на Ag^+ и сохранения при этом обеих молекул воды в комплексе считаем возможным предположить для полученных соединений следующую общую координационную формулу:

$$M \left[\Gamma - C_6 H_3 - \frac{H_2 O}{O - Mn} - O - H_3 C_6 - \Gamma \right]$$

где $M = NH_4^+$ нли Ag^+ , $\Gamma = H$, Cl, Br, J

выводы

- 1. Получены и выделены в кристаллическом состоянии восемь новых комплексных соединений марганца (3+) с салициловой, 5—Cl—, 5—Br— и 5—J—салициловой кислотами.
- 2. Впервые использованы в качестве лигандов галогенопроизводные салициловой кислоты.
- 3. Предложены пути синтеза комплексов в метиловом и этиловом спиртах, а также выделение в виде спиртового раствора после синтеа в водной среде с целью освобождения комплексов от примеси продуктов гидролиза.

4. Показано, что однородные комплексы возможно в дачном случае получить только при высоких, строго определенных значениях рН растворов.

5. Выявлено, что для комплексов с примененными лигандами стабильным является трехвалентное состояние мар-

ганца.

- 6. Установлено, что во внутреннюю сферу комплексов невозможно ввести более двух остатков кислот, примененных в качестве лигандов.
- 7. Иммерсионным методом доказана однородность, определены показатели преломления и сингонии полученных кристаллов.
- 8. При введении галогена в ароматическое ядро лиганда плотность соединений закономерно растет в рядах аммонийных и серебряных солей от салицилатов к Cl—Br—J—салицилатам.
- 9. Применен химический метод исследования строения комплексных соединений замещение внешнесферного иона NH_{\bullet}^{\uparrow} на Ag^{+} .
- 10. По величинам молекулярной электропроводности в метиловом спирте установлено, что полученные растворимые соединения являются двухионными электролитами. Показано, что при увеличении разбавления растворов в 2 и в 8 раз молскулярная электропроводность в метиловом спирте меняется незначительно (на единицы).
- 11. Для установления строения комплексных ионов и поироды связи между центральным атомом и лигандами исследованы спектры поглощения в метиловом спирте и магнитная восприимчивость в кристаллическом состоянии.
- 12. На кривых светопоглощения растворимых комплексов

отмечены три полосы.

- 13. Установлено, что: а) при введении в ароматическое ядро лиганда различных галогенов интенсивность поглощения растет по ряду: салицилат Cl-Br-J- салицилат; б) введение заместителя в ароматическое ядро лиганда не влияет на положение \max_1 и \max_3 и незначительно влияет на положение \max_2 ; в) на длинноволновой полосе наблюдается горизонтальная площадка, характерная для комплексов Mn^{3+} .
- 14. Присутствие в спектрах всех исследованных соединений $\lambda \max_1 \sim 520~\text{mp}$ и $\lambda \max_3 = 285~\text{mp}$ дает возможность предположить, что первая и третья полосы связаны с состоянием электронов в общей для всех этих соединений группировже в молекуле.
- 15. Выявлено, что при образовании связи полосы поглощения лигандов претерпевают глубокие изменения (сдвиг максимумов и исчезновение минимумов).

16. Полученные соединения являются парамагнитными.

17. Величины μ эфф. показывают, что парамагнетизм является чисто спиновым, соответствующим, по Паулингу, че-

тырем неспаренным электронам в центральном атоме.

18. Результаты исследования спектров поглощения и магнитной восприимчивости дают возможность предположить, что: а) полученные соединения относятся к категории внешних, спин-свободных комплексов с $4s\,4p^3\,4d^2$ — гибридизацией связей; б) примененные лиганды создают «слабое» октаэдрическое поле, и расщепление 3d — уровней центрального атома происходит без принудительного спаривания электронов на t_2g — орбитах.

19. На основании проведенных исследований высказано суждение о строении молекул полученных соединений и при-

ведены предполагаемые координационные формулы.

Основное содержание работы опубликовано в печати в виде следующих статей:

1. Ж. неорг. хим. 5, 2, 283—286 (1960).

2. Ж. неорг. хим. 5, 10, 2229—2237 (1960).