

На правах рукописи

А. З. ЧХЕНКЕЛИ

*кандидат химических наук,
доцент Тбилисского Государственного
медицинского института*

О НЕВОДНЫХ
КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТАХ
ГАЛОГЕНИДОВ
ДВУХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Москва — 1954 г.

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н. С. КУРНАКОВА АКАДЕМИИ НАУК СССР

На правах рукописи

А. З. ЧХЕНКЕЛИ

*кандидат химических наук,
доцент Тбилисского Государственного
медицинского института*

**О НЕВОДНЫХ
КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТАХ
ГАЛОГЕНИДОВ
ДВУХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

Москва — 1954 г.

Д. И. Менделеев, придавая большое значение для дальнейших успехов химии исследованию таких мало прочных (неопределенных) соединений, как растворы, дал толчок для более глубокого изучения не только самих растворов, но и таких твердых продуктов взаимодействия растворителей и растворенных веществ, как водные и неводные кристаллосольваты — гидраты, аммиакаты, алкоголяты, эфиры и др.

Развитие научного исследования в последнем направлении оказалось очень плодотворным: его следствием явилось учение о комплексных соединениях, выдающимся представителем которого являются Л. А. Чугаев и его ученики — акад. И. И. Черняев, члены-корреспонденты АН СССР В. В. Лебединский, А. А. Гринберг, Н. К. Пшеницын и др.

Из исследований отечественных ученых по изучению неводных кристаллосольватов необходимо отметить работы Л. А. Чугаева, В. Е. Тищенко, В. А. Плотникова и многих других и, в особенности, Б. Н. Меншуткина, исследование которого «Об эфирах и других молекулярных соединениях бромистого и иодистого магния» является выдающимся трудом в этой области.

Мы также посвятили свою работу исследованию подобных комплексных соединений, для чего избрали вопрос о получении и изучении неводных кристаллосольватов галогенидов двухвалентного марганца — соединений $MnCl_2$, $MnBr_2$ и MnJ_2 с кислородсодержащими органическими веществами: алкоголями, эфирами, альдегидами, кетонами и кислотами, с целью выявить комплексообразовательную способность марганца. До начала нашей работы было известно только пять подобных соединений двухвалентного марганца: полученные Л. А. Чугаевым соединения галогенидов марганца с диметилпироном следующего состава: $MnCl_2 \cdot 2C_7H_8O_2$, $MnBr_2 \cdot 2C_7H_8O_2$ и $MnJ_2 \cdot 2C_7H_8O_2$, а также $MnCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ и $MnBr_2 (C_2H_5)_2O$, полученные — первое Бурионом, а второе Дюсселье.

Такой пробел в получении и изучении веществ, относящихся к указанному классу соединений галогенидов двухвалентного марганца, этого очень интересного в теорети-

ческим и важном в практических отношениях металла, и послужил поводом к нашему исследованию.

Нами было получено 55 неводных кристаллосольватов галогенидов двухвалентного марганца, изучены их физико-химические свойства и установлены некоторые закономерности в изменении свойств этих соединений.

Исходными веществами для получения этих соединений были: электролитный металлический марганец, его обезвоженные галогениды и органические кислородсодержащие растворители.

Получение неводных кристаллосольватов $MnCl_2$, $MnBr_2$ и MnJ_2 производилось следующими методами:

1. Растворением солей в органических жидкостях и выделением образовавшихся соединений из растворов кристаллизацией в эксикаторе с концентрированной серной кислотой или безводным хлористым кальцием, или действием на растворы очищенными и обезвоженными индифферентными растворителями: бензолом, петролейным эфиром и др.

2. Растворением кристалло-эфиратов $MnBr_2$ и MnJ_2 в тех или других растворителях.

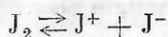
3. Кристалло-эфираты $MnBr_2$ и MnJ_2 получались методом Н. Д. Зелинского — взаимодействием металлического марганца с эфирным раствором галогенов. В этой реакции Н. Д. Зелинский впервые открыл замечательную химическую активность эфирного раствора галогенов и каталитическое действие эфиров.

Для объяснения каталитической роли эфиров во время синтеза кристаллоэфиратов, повидимому, решающее значение в основном имеет фактор образования комплексов эфиров с галогенами (Br и J); галогены образовавшихся комплексов взаимодействуют с атомами марганца, давая комплексные соединения — кристалло-эфираты соответствующих солей марганца.

Галогены, растворяясь в эфирах, химически связываются с ними; эта связь осуществляется между кислородом эфиров и галогенами; при этом, по исследованиям А. Е. Арбузова, в случае этилового эфира, имеет место образование соединения $(C_2H_5)_2O \cdot Br_2$. Кислород притягивает не молекулу брома в целом, а отдельные атомы. Следовательно, во время взаимодействия брома с эфиром должно происходить ослабление связи между атомами брома в его молекуле, вследствие более сильного притяжения атомов брома кислородом эфира.

Вышеизложенное хорошо объясняется взглядом Я. А. Фиалкова, согласно которому неполярные молекулы брома и иода под влиянием такого химического фактора, как эфир, обладают свойством поляризоваться. Это может привести молекулы

галогенов к диссоциации на положительно и отрицательно заряженные ионы, например:



То обстоятельство, что с атомом кислорода эфира связаны атомы брома, а не его молекула, должно вызвать возрастание активности галогена. Вот в этой возросшей активности атомов брома и пода и надо искать объяснение каталитического действия эфиров как простых, так и сложных во время синтеза кристалло-эфиров.

Причина перехода брома из молекулярного состояния в атомарное должна заключаться в следующем: теплота диссоциации молекулы брома равна 4,2 ккал на моль, а теплота растворения брома в эфире, по определению А. Е. Арбузова, равна 8,8 ккал на моль. Последнее количество энергии больше чем вдвое превышает теплоту диссоциации молекулы брома и, следовательно, может быть причиной ослабления связи между атомами в молекуле брома.

На основании этих соображений каталитическое действие эфиров должно обуславливаться величинами теплот растворения галогенов в них. Следовательно, если теплота растворения галогена в каком-либо эфире будет больше, чем в этиловом, то и галоген будет активнее и каталитическое действие этого эфира будет сильнее.

Для выяснения вопроса о том, соответствует ли большей активности галогена в эфирном растворе, а следовательно более сильное каталитическое действие эфира, большей теплоте растворения галогена в нем, было произведено определение теплоты растворения брома в этил-ацетате, в котором галогены (Br и J) обнаруживают большую активность, чем в этиловом эфире.

Определение, выполненное совместно с В. А. Соколовым и Н. Н. Падуковой, дало для величины теплоты растворения брома в этил-ацетате 11,4 ккал на моль.

Следовательно, большая сила взаимодействия кислорода эфира и молекулы галогена влечет за собой большую ее диссоциацию и активность и, следовательно, более сильное каталитическое действие и больший тепловой эффект.

По литературным данным состав бромида этил-ацетата по числу присоединенных атомов брома аналогичен с составом бромида этилового эфира, т. е. выражается формулой $CN_3COOC_2H_5 \cdot Br_3$.

Состав полученных комплексных соединений исследовался аналитическим методом — объемным и весовым — осаждением галоген-ионов и вычислением количеств неорганических и ор-

$MnCl_2$ монокл.	$MnCl_2 \cdot 2CH_3OH$ ромб.	$MnCl_2 \cdot 3CH_3OH$ ромб.
$MnBr_2$ ромбич.	$MnBr_2 \cdot C_2H_5OH$ монокл. $MnBr_2 \cdot CH_3COOH$ монокл. или трикл.	$MnBr_2 \cdot C_4H_9OH$ монокл.

ганических компонентов. Марганец определялся в виде Mn_2O_4 и $MnSO_4$. Определение весовых количеств углерода и водорода производилось сжиганием. Молекулярный вес определялся криоскопическим методом.

Изучались следующие физико-химические свойства неводных кристаллосольватов:

1. Кристаллооптические характеристики,
2. Температуры плавления,
3. Растворимость (определение производилось с установлением состава твердых фаз),
4. Электропроводность,
5. Теплоты образования и растворения.
6. Упругость диссоциации (в трех сериях), измерявшаяся статическим методом.

Кристаллооптический анализ обнаружил у $MnCl_2 \cdot 2CH_3OH$ диморфизм: это вещество кристаллизуется в моноклинной и ромбической системах.

Кристаллосольваты, полученные из хлорида и бромида марганца, имеют другую сингонию, чем эти галогениды, что видно из табл. 1.

Согласно взгляду Д. И. Менделеева, плавление кристаллосольватов состоит в растворении в кристаллизационной жидкости; следовательно, в случае неводных кристаллосольватов галогенидов марганца плавление должно заключаться в растворении галогенидов марганца в органических компонентах, заключающихся в комплексах.

В нижеследующей таблице приводятся найденные величины температур плавления некоторых неводных кристаллосольватов.

Неводные кристаллосольваты разлагаются водой, что вызывается замещением органических веществ молекулами воды.

При действии на эфиры галогенидов марганца разных кислородсодержащих органических растворителей, наблюдается энергичное взаимодействие с замещением молекул эфира молекулами этих растворителей с выделением большого количества тепла.

Таблица 1

$MnCl_2 \cdot 3nC_4H_9OH$ ромб.	$MnCl_2 \cdot 2dC_8H_{11}OH$ ромб.	$MnCl_2 \cdot 3dC_8H_{11}OH$ ромб.
$4MnBr_2 \cdot 3C_4H_9OH$ монокл.	$MnBr_2 \cdot 3nC_5H_{11}OH$ монокл.	$MnBr_2 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ монокл. или трикл.

Таблица 2

№№	Вещество	t плавления
1	$MnJ_2 \cdot 6CH_3OH$	75°
2	$MnJ_2 \cdot 2CH_3COOC_2H_5\alpha$	70°
3	$MnJ_2 \cdot 2CH_3COOC_2H_5\beta$	60°
4	$MnBr_2 \cdot 3C_6H_4CHO(OH)\alpha$	115°
5	$MnBr_2 \cdot 3C_6H_4CHO(OH)\beta$	90°
6	$MnJ_2 \cdot 4C_6H_4CHO(OH)\alpha$	110°
7	$MnJ_2 \cdot 4C_6H_4CHO(OH)\beta$	70°
8	$MnJ_2 \cdot 3(CH_3)_2CO$	78°
9	$MnJ_2 \cdot C_8H_7COOH$	125°

Большинство неводных кристаллосольватов галогенидов марганца хорошо растворяются во входящих в их состав кислородсодержащих органических растворителях, иногда с обогащением комплекса молекулами растворителя (например, $MnCl_2 \cdot 2CH_3OH$ переходит в $MnCl_2 \cdot 3CH_3OH$).

Растворимость кристаллосольватов растет от комплексов хлорида к комплексам иодида, причем с повышением температуры растворимость вообще увеличивается, за исключением кристаллоэфиратов, у которых в начале растворимость растет с повышением температуры, а потом падает.

Для изучения строения неводных кристаллосольватов была определена их молекулярная электропроводность при разбавлении на 1000 литров при 25°С и осаждаемость галогенид-ионов ионом серебра.

Для определения молекулярной электропроводности кристаллосольваты растворялись в соответствующих органических компонентах. В таблице 3 приведены величины молекулярной электропроводности неводных кристаллосольватов при разведении на 1000 литров при 25°С.

На основании вышеизложенных данных, а также величин электропроводности солей марганца и других металлов в раз-

Таблица 3

№№	Вещество	Молек. электропровод.	
1	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	120	$\text{ом}^{-1} \text{см}^2$
2	$\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	130	»
3	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	38	»
4	$\text{MnBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	40	»
5	$\text{MnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\alpha$	0,584	»
6	$\text{MnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\beta$	0,384	»
7	$\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})\alpha$	8	»
8	$\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})\beta$	0,4	»
9	$\text{MnBr}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0	»
10	$\text{MnBr}_2 \cdot \text{HCOOH}$	70	»

личных растворителях и аналогии со строением кристаллогидратов, даны возможные структурные формулы неводных кристаллосольватов галогенидов двухвалентного марганца, в которых молекулы растворителей связаны с ионом марганца, отодвигая галогенид-ионы на более далекое расстояние. В связи с этим, например, строение кристаллоалкоголятов можно было бы представить в следующем общем виде: $[\text{Mn}(\text{RON})_n]\text{Hal}_2$

Теплоты образования неводных кристаллосольватов, найденные совместно с А. М. Сухотиным калориметрическим методом, удовлетворительно совпадают с величинами, полученными по упругости диссоциации, что видно из следующей таблицы.

Таблица 4

№№	Вещество	Теплота образования	
		по упругости диссоциации	по калориметрич. данным
1	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	26000 кал.	29000 кал.
2	$\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	28000 »	28300 »
3	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22000 »	27000 »
4	$\text{MnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\beta$	12000 »	13400 »

Определения теплот сольватации производились на микрокалориметре Мищенко, Сухотина и Прониной.

Упругость диссоциации была определена у 13 неводных кристаллосольватов и двух кристаллогидратов $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

1. $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$
2. $\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$
3. $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

4. $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$
5. $\text{MnBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
6. $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$

- | | |
|---|--|
| 7. $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ | 12. $\text{MnBr}_2 \cdot \text{HCOOH}$ |
| 8. $\text{MnBr}_2 \cdot 3,7\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ | 13. $\text{MnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ |
| 9. $\text{MnBr}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ | 14. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 10. $\text{MnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \alpha$ | 15. $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 11. $\text{MnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \beta$ | |

В связи с особенностями объектов, упругость диссоциации которых надлежало определить, изменена существующая для кристаллогидратов методика подготовки тензиметров для опытов. Прежде всего это коснулось подбора соответствующих поглотителей. Обычно употребляемый при определении упругости диссоциации кристаллогидратов фосфорный ангидрид не поглощает паров органических веществ; серная кислота разлагает спирты с выделением углеводородов, а поглощенный эфир выделяет при нагревании. Поэтому в качестве поглотителей для паров органических веществ были применены активированный уголь (для поглощения паров спиртов, эфиров, ацетона) и безводный CaCl_2 или натронная известь (для кислот).

Кроме того, шарики тензиметров, в которых находились поглотители во время откачивания, после поглощения паров отпаивались и тензиметры в таком виде опускались в термостат.

Замеры упругости диссоциации производились катетометром в течение 7—9 дней до установления равновесия при температуре 10—90°, причем соответствующая температура поддерживалась все указанное время непрерывно (круглосуточно). Замеры делались с точностью до 0,1 мм Hg.

На основе термодинамической связи между упругостью диссоциации и температурой были вычислены по экспериментальным данным: величины свободной энергии ΔF и построены кривые $\Delta F = f(T)$. Были построены кривые, выражающие $\lg p$, как функцию $\frac{1}{T}$ и рассмотрены отклонения от прямой.

Были определены теплоты сольватации ΔH по уравнению Клапейрона — Клаузиуса:

$$\Delta H = 4,574 (\lg p_2 - \lg p_1) \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

Были вычислены из уравнения убыли свободной энергии $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ величины изменений энтропии ΔS :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T}.$$

Если сравнить кристаллоалкоголяты MnCl_2 по убывающим величинам упругости диссоциации, то они располагаются

в следующем порядке: $MnCl_2 \cdot 3CH_3OH$ (1 и 2 серии), $MnCl_2 \cdot 2CH_3OH$ (2 серии) $MnCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$ (2 серии) и $MnCl_2 \cdot C_4H_9OH$ (1 и 2 серии).

Кристаллоалкоголяты же $MnBr_2$ располагаются в следующем порядке: $MnBr_2 \cdot 2CH_3OH$ (1 и 2 серии), $MnBr_2 \cdot C_2H_5OH$, $MnBr_2 \cdot 2C_4H_9OH$ и $MnBr_2 \cdot 3nC_5H_{11}OH$.

Такая последовательность в убывании величин упругости диссоциации от метанолатов к пентанолатам закономерна, так как отвечает такому же уменьшению упругости пара в ряду алкоголей от метанола к пентанолу.

У $MnCl_2 \cdot 3CH_3OH$, упругость диссоциации выше, чем у $MnCl_2 \cdot 2CH_3OH$, так как большее число молекул алкоголя в молекуле комплекса должно повышать упругость диссоциации.

Из других неводных кристаллосольватов наибольшей упругостью диссоциации обладает $MnBr_2 \cdot CH_3COOC_2H_5 \alpha$, а остальные располагаются в следующем порядке: $MnBr_2 \cdot CH_3COOC_2H_5 \beta$, $MnBr_2 \cdot (CH_3)_2CO$, $MnBr_2 \cdot HCOOH$ (до 55°) и $MnBr_2 \cdot CH_3COOH$.

Наибольшее понижение упругости пара растворителя, равное 87%, наблюдается у $MnBr_2 \cdot C_2H_5OH$, а за ним следуют вещества: $MnCl_2 \cdot 2CH_3OH$ — 74,15%, $MnBr_2 \cdot (CH_3)_2CO$ — 64,20%, $MnBr_2 \cdot 2C_4H_9OH$ — 60,21%, $MnBr_2 \cdot 2CH_3OH$ — 26,33%, $MnCl_2 \cdot C_4H_9OH$ — 21,3% и $MnBr_2 \cdot CH_3COOH$ — 15,04%.

Большее снижение упругости пара растворителя должно указывать на более сильное химическое средство в комплексах; например, в $MnBr_2 \cdot HCOOH$ упругость пара $HCOOH$ снижена до 41,66%, а в $MnBr_2 \cdot CH_3COOH$ до 15,04%; следовательно, в первом соединении химическое средство должно быть сильнее, чем во втором.

Пример ступенчатой диссоциации даст разложение $MnCl_2 \cdot 3CH_3OH$, который при 50° разлагается согласно равенству: $MnCl_2 \cdot 3CH_3OH \rightleftharpoons MnCl_2 \cdot 2CH_3OH + CH_3OH$; теплота этой реакции в пределах $10-50^\circ$ равна 6000 кал.

$MnCl_2 \cdot 2CH_3OH$ в пределах $60-70^\circ$ разлагается согласно равенству: $MnCl_2 \cdot 2CH_3OH \rightleftharpoons MnCl_2 \cdot CH_3OH + CH_3OH$ с тепловым эффектом 23600 кал. и, наконец, $MnCl_2 \cdot CH_3OH \rightleftharpoons MnCl_2 + CH_3OH$ — с тепловым эффектом 24000 кал. Таким образом теплота образования $MnCl_2 \cdot 3CH_3OH$ равна 53000 кал.

У большинства исследованных веществ наблюдается постоянство величин энтропии ΔS при разных температурах, что вообще характерно для идеальных обратимых процессов.

В кристаллогидратах $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ замечается следующее: $MnBr_2$ понижает упругость пара воды в большей степени, чем $MnCl_2$. Отсюда можно заключить, что хими-

ческая связь между солью и водой больше в кристаллогидрате бромида, чем хлорида.

У обоих кристаллогидратов ΔF с повышением температур увеличивается.

У кристаллогидратов $MnCl_2$ и $MnBr_2$ величины ΔS более колеблющиеся и более высокие, чем у неводных кристаллосольватов тех же солей.

Сравнивая упругости диссоциации водных и неводных кристаллосольватов $MnCl_2$ и $MnBr_2$ мы приходим к следующим выводам:

а) ΔF с повышением температуры увеличивается у обеих групп соединений.

б) ΔS кристаллогидратов вообще выше, чем у неводных кристаллосольватов: у первых она в среднем равна 12-ти, а у вторых 8 (приблизительно).

в) У большинства неводных кристаллосольватов наблюдается постоянство величин ΔS при разных температурах, а у кристаллогидратов более колеблющиеся.

г) Кристаллогидраты $MnCl_2$ и $MnBr_2$ вообще более прочны, чем их неводные кристаллосольваты.

Синтез большинства неводных кристаллосольватов происходил в растворах алкоголей и кислот. Молекулы алкоголей и кислот представляют собой диполи, поэтому они взаимодействуют между собой. В результате взаимодействия образуются ассоциированные группы — двойники, тройники и т. д.

Главнейшей причиной ассоциации молекул является водородная связь (мысль о существовании которой впервые в 1887 году высказал почетный академик АН СССР М. А. Ильинский и обосновал положение о двойной природе водорода).

Для выяснения вопроса о влиянии ассоциации алкоголей и кислот на состав молекул комплексов было проделано определение молекулярного веса $MnBr_2 \cdot HCOOH$ и $MnBr_2 \cdot CH_3COOH$.

Результаты оказались следующие:

Таблица 5

№№	Вещество	Молекулярный вес		Точность определ.
		по аналит. данным	найд.	
1	$MnBr_2 \cdot HCOOH$	269,786	232,26	10,9%
2	$MnBr_2 \cdot CH_3COOH$	275,09	255,30	7,3%

Следовательно, во время синтеза образуются не полимеры, а мономеры и во время комплексообразования с $MnBr_2$ в реак-

цию вступает по одной молекуле HCOOH или CH_3COOH , т. е. водородная связь в ассоциированных молекулах кислот разрывается.

У неводных кристаллосольватов $\text{MnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{MnJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})$ и $\text{MnJ}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})$ в результате изучения их состава и свойств обнаружены по 2 формы, которые отличаются друг от друга растворимостью, упругостями диссоциации, температурами плавления и кристаллооптическими свойствами, что может указывать на существование изомерии.

Получение неводных кристаллосольватов галогенидов двухвалентного марганца и исследование их свойств дает возможность сравнить комплексообразовательную способность его и некоторых других элементов в отношении образования соединений подобного типа.

При этом необходимо отметить, что физико-химические свойства неводных кристаллосольватов галогенидов многих элементов мало изучены, вследствие чего характеристика их в указанных отношениях затруднена. Поэтому для подобного сравнения приходится ограничиться, главным образом, составом этих соединений. Это обстоятельство дает возможность рассмотрения только количественной стороны комплексообразовательной способности марганца и других элементов.

В табл. 6 дан состав соединений солей разных элементов всех групп (за исключением шестой и нулевой) периодической системы с алкоголями, простыми и сложными эфирами, альдегидами и кетонами.

Рассмотрение таблицы приводит к следующим выводам:

Галогениды MgCl_2 , MgBr_2 и MgJ_2 присоединяют до 6-ти, а галогениды элементов 3 и 4 групп периодической системы элементов, меньшее число молекул алкоголей (2, 3); что же касается галогенидов марганца, то они дают с алкоголями соединения следующего состава: MnCl_2 присоединяет до 4-х молекул алкоголя, MnBr_2 — до 3-х, а MnJ_2 — до 6 молекул. Галогениды элементов восьмой группы в двухвалентном состоянии присоединяют: FeCl_2 — до 4-х молекул, CoCl_2 и CoBr_2 — до 4-х, CoJ_2 — до 6-ти, а NiCl_2 — до 2-х молекул алкоголей.

Сравнение комплексообразовательной способности марганца с одной стороны со способностью благородно-газовых ионов Mg^{++} и Ca^{++} , а с другой — с ионами не типа благородных газов — Fe^{++} , Co^{++} и Ni^{++} , показывает следующее: Mg^{++} и Ca^{++} в количественном отношении являются более сильными комплексообразователями, чем Mn^{++} и элементы семейства железа, у которых эта способность почти одинаково развита, если не считать небольшого понижения у никеля.

Таблица 6

№№	Соли	Число присоед. молекул					
		алкоголи	простые эфиры	сложные эфиры	альдегиды	кетоны	кислоты
1	2	3	4	5	6	7	8
1	AgBr	—		1			
2	AuBr ₃			1			
3	MgCl ₂	6					
4	MgBr ₂	1, 2, 6	1, 2	2, 3	3	3	6
5	MgJ ₂	4, 6	2	3, 4, 6	6	6	6
6	CaCl ₂	3, 4, 6					
7	ZnBr ₂			1			
8	CdBr ₂			1			
9	HgBr ₂			1			
10	AlCl ₃	3					
11	AlBr ₃			1			
12	AlJ ₃			1			
13	SnCl ₄	3					3
14	SnBr ₄	2		1	1, 2		
15	PbBr ₂			1			
16	AsCl ₃			1, 2			
17	AsBr ₃			1, 2			
18	SbCl ₃			2, 1			
19	SbBr ₃			1, 2			1/2
20	BiBr ₃			1, 2			
21	MnCl ₂	1, 2, 3, 4				2	
22	MnBr ₂	1, 2, 3	1	1	2, 3	1, 2	1
23	MnJ ₂	1, 4, 6	1	2	2, 4	2, 3	1
24	FeCl ₂	1, 2, 4		1			
25	CoCl ₂	2, 3, 4					
26	CoBr ₂	1, 2, 3, 4					
27	CoJ ₂	1, 5, 6					
28	NiCl ₂	1/2, 1, 2	1	1			

Сходство марганца с элементами семейства железа закономерно, так как все они характеризуются недостроенным предпоследним электронным слоем.

Превосходство иона Mg⁺⁺ в образовании неводных кристаллосоединений замечается и в соединениях со сложными эфирами, альдегидами, кетонами и кислотами.

У всех указанных в таблице металлических элементов число присоединенных к солям молекул простых эфиров не превышает двух; причина в данном случае должна быть в природе самих этих эфиров.

У марганца и никеля наблюдается присоединение к галогенидам MnBr₂, MnJ₂, NiCl₂ по одной молекуле, а у MgBr₂ и MgJ₂ до двух молекул (C₂H₅)₂O.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие хлористого, бромистого и иодистого марганца с органическими соединениями: алкоголями ряда метана, эфирами (диэтиловым и уксусно-этиловым), ацетоном, альдегидами (уксусным и салициловым) и кислотами (муравьиной, уксусной и масляной) и получены следующие неводные кристаллосольваты:

А. Кристалло-метанолаты:

1. $MnCl_2 \cdot 2CH_3OH$ — моноклиной системы.
2. $MnCl_2 \cdot 2CH_3OH$ — ромбической системы.
3. $MnCl_2 \cdot 3CH_3OH$
4. $MnCl_2 \cdot 4CH_3OH$
5. $MnBr_2 \cdot 2CH_3OH$
6. $MnBr_2 \cdot 3CH_3OH$
7. $MnJ_2 \cdot 4CH_3OH$, как твердая фаза во время определения растворимости при 0° и 10° .
8. $MnJ_2 \cdot 6CH_3OH$

Б. Кристалло-этанолаты:

9. $MnCl_2 \cdot C_2H_5OH$ и как твердая фаза при определении растворимости $MnCl_2$ в C_2H_5OH .
10. $MnCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$
11. $MnCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$
12. $MnBr_2 \cdot C_2H_5OH$
13. $MnJ_2 \cdot C_2H_5OH$, как твердая фаза при определении растворимости MnJ_2 в C_2H_5OH .

В. Кристалло-пропанолаты:

14. $MnCl_2 \cdot nC_3H_7OH$

Г. Кристалло-бутанолаты:

15. $MnCl_2 \cdot nC_4H_9OH$ и как твердая фаза при определении растворимости $MnCl_2$ в C_4H_9OH .
16. $MnCl_2 \cdot 2nC_4H_9OH$
17. $MnBr_2 \cdot nC_4H_9OH$
18. C_4H_9OMnJ .
19. $MnJ_2 \cdot nC_4H_9OH$ как твердая фаза при определении растворимости MnJ_2 в C_4H_9OH .

Д. К р и с т а л л о - п е н т а н о л а т ы:

20. $MnCl_2 \cdot 2nC_5H_{11}OH$
21. $MnCl_2 \cdot 3nC_5H_{11}OH$
22. $MnCl_2 \cdot 2dC_5H_{11}OH$
23. $MnCl_2 \cdot 3dC_5H_{11}OH$
24. $MnBr_2 \cdot 3nC_5H_{11}OH$
25. $MnJ_2 \cdot nC_5H_{11}OH$, как твердая фаза при определении растворимости MnJ_2 в $C_5H_{11}OH$.

Е. К р и с т а л л о - э ф и р а т ы:

26. $MnBr_2 \cdot (C_2H_5)_2O$
27. $MnBr_2 \cdot CH_3COOC_2H_5\alpha$
28. $MnBr_2 \cdot CH_3COOC_2H_5\beta$
29. $MnJ_2 \cdot (C_2H_5)_2O$
30. $MnJ_2 \cdot 2CH_3COOC_2H_5\alpha$
31. $MnJ_2 \cdot 2CH_3COOC_2H_5\beta$

Ж. К р и с т а л л о - а л ь д е г и д а т ы:

32. $MnBr_2 \cdot 2CH_3CHO$
33. $MnBr_2 \cdot 3C_6H_4CHO(OH)\alpha$
34. $MnBr_2 \cdot 3C_6H_4CHO(OH)\beta$
35. $MnJ_2 \cdot 2CH_3CHO$
36. $MnJ_2 \cdot 4C_6H_4CHO(OH)\alpha$
37. $MnJ_2 \cdot 4C_6H_4CHO(OH)\beta$

З. К р и с т а л л о - к е т о н а т ы:

38. $MnBr_2 \cdot (CH_3)_2CO$
39. $MnJ_2 \cdot 3(CH_3)_2CO$

И. К р и с т а л л о - а ц и д а т ы:

40. $MnBr_2 \cdot HCOOH$
41. $MnBr_2 \cdot CH_3COOH$
42. $MnBr_2 \cdot C_3H_7COOH$
43. $MnJ_2 \cdot xHCOOH$
44. $MnJ_2 \cdot xCH_3COOH$
45. $MnJ_2 \cdot C_3H_7OH$

Получены также нижеперечисленные десять веществ с дробными коэффициентами в формулах:

- | | | | | |
|------------------------------|-------|----------|----------------|------------|
| 1) $3MnCl_2 \cdot 4C_3H_7OH$ | т. е. | $MnCl_2$ | $1\frac{1}{3}$ | C_3H_7OH |
| 2) $2MnCl_2 \cdot C_3H_7OH$ | » | $MnCl_2$ | $\frac{1}{2}$ | C_3H_7OH |
| 3) $2MnCl_2 \cdot 5C_3H_7OH$ | | $MnCl_2$ | $1\frac{1}{2}$ | C_3H_7OH |
| 4) $2MnCl_2 \cdot 3C_4H_9OH$ | | $MnCl_2$ | $1\frac{1}{2}$ | C_4H_9OH |

- 5) $4\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ т. е. $\text{MnCl}_2 \frac{3}{4} \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
 6) $2 \text{MnCl}_2 \cdot 3\text{nC}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ » $\text{MnCl}_2 1\frac{1}{2} \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
 7) $4\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ » $\text{MnBr}_2 \frac{3}{4} \text{C}_4 \text{H}_9\text{OH}$
 8) $2\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{nC}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ » $\text{MnBr}_2 1\frac{1}{2} \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
 9) $2\text{MnBr}_2 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ » $\text{MnBr}_2 1\frac{1}{2} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
 10) $4\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ » $\text{MnBr}_2 \frac{3}{4} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

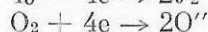
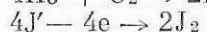
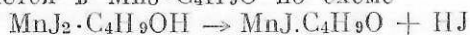
Характерно, что метанол и этанол не дали таких соединений.

2. Получение кристаллосольватов, в составе которых на молекулу соли приходится дробное число молекул органических веществ, указывает на то, что последние или притягиваются анионом соли, или заполняют свободные места в кристаллической решетке.

3. Вещества, полученные как твердые фазы во время определения растворимости солей в безводных органических растворителях, более бедны молекулами растворителя. Например, $\text{MnJ}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (вместо $\text{MnJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$), $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (вместо $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или $\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (вместо $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) и др.

4. У многих кристаллосольватов MnJ_2 замечено окисление иода и превращение кристаллосольвата в продукт замещения.

Например $\text{MnJ}_2 \cdot \text{nC}_4\text{H}_9\text{OH}$ после окисления иода превращается в $\text{MnJ} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ по схеме



В то время, как из водных растворов кристаллоалкоголятов MnJ_2 подид-ион осаждается ионом серебра, из водного раствора $\text{MnJ} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ подид ион ионом серебра не осаждается.

Окисление иода замечено у многих кристаллосольватов MnJ_2 ; поэтому возможно допущение, что превращение и остальных веществ в продукты замещения протекает по указанной схеме.

5. Металлический марганец трудно реагирует с бромом и иодом не только при обыкновенной температуре, но и при нагревании.

6. Металлический марганец с эфирным раствором галогенов (брома и иода) в присутствии алкоголей не реагирует.

7. Металлический марганец в отличие от магния с эфирным раствором этилен-бромидом не реагирует ни при обыкновенной температуре, ни при нагревании.

8. Каталитическое действие эфиров в реакции Зелинского может быть объяснено диссоциацией молекул брома и иода на атомы под влиянием взаимодействия с кислородным атомом эфиров.

9. Большая теплота образования галогенида эфира обуславливает более сильное каталитическое действие последнего.

10. Определена теплота растворения брома в уксусно-этиловом эфире. Она равна 11,4 ккал на моль.

11. $MnCl_2 \cdot 2CH_3OH$ при растворении в метиловом спирте обогащается молекулами растворителя с образованием $MnCl_2 \cdot 3CH_3OH$.

12. $MnCl_2$, $MnBr_2$ и MnJ_2 дают с кислородсодержащими органическими веществами соединения, в которых на молекулу соли приходится три молекулы растворителя. Таковы $MnCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$, $MnCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$, $MnCl_2 \cdot 3nC_5H_{11}OH$, $MnCl_2 \cdot 3dC_5H_{11}OH$ $MnBr_2 \cdot 3CH_3OH$, $MnBr_2 \cdot 3C_6H_4CHO(OH)$, $MnJ_2 \cdot 3(CH_3)_2CO$.

Те же соли с водой тригидратов не дают.

13. Охлаждение растворов солей в метаноле и этаноле повышало число присоединенных к солям молекул растворителей, что не наблюдалось у более высших спиртов (пропанола, бутанола и пентанола).

14. Молекулы кислородсодержащих органических растворителей являются электрически асимметричными и отрицательный зарядок лежит на стороне атома кислорода. Поэтому молекулы этих веществ должны быть связаны с манганом посредством атома кислорода.

15. При образовании комплексов солей марганца с кислородсодержащими веществами главную роль должны играть как взаимодействие заряда Mn^{++} и перманентного диполя растворителей, так и индуцированный диполь, причем связь может закрепляться $3d^5$ электронами.

16. Определением молекулярных весов криоскопическим методом показано, что сильно ассоциирующиеся растворители $HCOOH$ и CH_3COOH образуют комплексы в виде мономеров.

17. В комплексах $MnBr_2 \cdot HCOOH$ и $MnBr_2 \cdot CH_3COOH$ молекула соли связана с одной молекулой растворителя, а не с ассоциированными, сложными молекулами указанных кислот.

18. Во время образования комплексов $MnBr_2 \cdot HCOOH$ $MnBr_2 \cdot CH_3COOH$ установление связи иона марганца с кислородом карбоксильной группы разрывает водородную связь.

19. Кристалло-оптический анализ обнаружил у $MnCl_2 \cdot 2CH_3OH$ диморфизм: это вещество кристаллизуется в моноклинной и ромбической системах.

20. Осуществлено определение упругости диссоциации водных кристаллосольватов.

21. В связи со специфическим характером неводных кристаллосольватов изменен существующий для кристаллогидратов статический метод определения упругости диссоциации в отношении подбора поглотителей; вместо H_2SO_4 применены: активированный уголь, безводный CaCl_2 , натронная известь. Впервые применен метод удаления поглотителей перед опусканием тензиметров в термостат.

22. Проведенные три серии опытов по определению упругости диссоциации дали возможность уточнить вопрос о химической индивидуальности полученных кристаллосольватов и обнаружить у некоторых ступенчатую диссоциацию. Неводные кристаллосольваты MnCl_2 , MnBr_2 и MnJ_2 представляют собой химические соединения.

23. Упругость диссоциации неводных кристаллосольватов, кроме температуры, зависит от упругости пара органического компонента и силы его химической связи с молекулой галогенида.

24. Комплексы, в состав которых входят кислородсодержащие органические соединения с малой упругостью пара (высокой t кипения), характеризуются большей устойчивостью.

25. Расхождение в величинах упругости диссоциации одних и тех же веществ из разных серий может быть объяснено дефектом в структуре кристаллов.

26. В $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ понижается упругость пара воды в большей степени, чем в $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, что указывает на большую силу химической связи в кристаллогидрате бромистого марганца, чем хлористого.

27. Различие в величинах упругости диссоциации должно указывать на существование более стабильных и лабильных форм.

28. Сравнение термодинамических свойств неводных и водных кристаллосольватов приводит к следующему заключению: ΔF диссоциации обеих групп соединений с повышением температуры увеличивается; ΔS кристаллогидратов вообще выше и более колеблющаяся, чем у неводных кристаллосольватов.

29. Результаты изучения электропроводности растворов неводных кристаллосольватов галогенидов двухвалентного марганца в соответствующих растворителях и осаждаемости галогенидов-ионов ионом серебра указывают на хорошую электропроводность вообще и дают в известной степени ключ к пониманию строения этих веществ.

30. В кристаллоалкоголятах молекулы алкогелей должны быть связаны с ионом марганца, отодвигая галогенид-ион на более далекое от него расстояние; поэтому эти соединения должны иметь следующее общее строение $[\text{Mn}(\text{ROH})_n]\text{Hal}_2$.

Молекулы $\text{MnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\alpha$ могут быть построены по типу $[\text{Mn} \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]\text{Br}_2$, а молекулы β — соединения по типу: $[\text{BrMn} \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]\text{Br}$.

$\text{MnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ может иметь строение $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}]\text{Br}_2$;

$\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})\alpha$ — $[\text{BrMn} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})]\text{Br}$;

$\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})\beta$ — $[\text{Br}_2\text{Mn} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})] \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})$.

Комплексы $\text{MnBr}_2 \cdot \text{HCOOH}$ и $\text{MnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ должны быть построены по типу: $[\text{Mn} \cdot \text{HCOOH}]\text{Br}_2$ и $[\text{BrMn} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}]\text{Br}$.

31. У некоторых неводных кристаллосольватов обнаружены по две следующие формы:

1. $\text{MnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\alpha$

2. $\text{MnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\beta$

3. $\text{MnJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\alpha$

4. $\text{MnJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\beta$

5. $\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})\alpha$

6. $\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})\beta$

7. $\text{MnJ}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})\alpha$

8. $\text{MnJ}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}(\text{OH})\beta$

α и β формы отличаются друг от друга растворимостью, упругостью диссоциации, температурами плавления и кристалло-оптическими свойствами, что может указывать на существование изомерии.

32. По способности образования неводных кристаллосольватов марганец слабее магния и кальция и приближается в этом отношении к элементам семейства железа.

Т-01626 Тип. заказ № 53. Подп. к печ. 20/I 1954 г.
Формат бум. 60×92¹/₁₆. Печ. л. 1,25. Уч.-изд. л. 1,25 Тираж 110
2-я тип. Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10