

62213-Абз.

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. Н. СУМАРОКОВА

Реакции комплексообразования
галогенидов элементов IV и V групп
с органическими веществами

Доклад в связи с соисканием ученой степени
доктора химических наук
по опубликованным работам

Работа выполнена в Институте
химических наук Академии наук
Казахской ССР

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

МОСКВА, 1963

Исследование реакций комплексообразования галогенидов металлов с органическими веществами является частным разделом работ по исследованию неводных растворов. Автор исходит из глубокого убеждения в правильности химической теории растворов Д. И. Менделеева, получившей свое дальнейшее развитие в работах Д. П. Коновалова и советских школ Н. С. Курнакова, И. А. Каблукова, В. А. Плотникова, Я. А. Фиалкова, Н. А. Измайлова, М. И. Усановича и др. Совершенно естественно, что общие закономерности следует искать в растворах различной природы, любой концентрации и в любых термодинамических условиях существования растворов.

Поэтому представленная работа содержит данные по изучению физико-химических и термодинамических свойств неводных растворов без всяких концентрационных ограничений.

Руководящей идеей в изучении реакций комплексообразования служит обобщенная теория кислот и оснований, а также представление об амфотерности, как общем свойстве веществ.

Этим определяется выбор объектов исследования: галогениды металлов, выступающие в роли апротонных сильных кислот, с одной стороны, а с другой — органические кислород-, азот- и серусодержащие вещества, выступающие в качестве оснований. Таким образом, реакции комплексообразования рассматриваются как кислотно-основное взаимодействие.

Интерес к этим реакциям вызван также тем, что галогениды металлов IV и V групп периодической системы принадлежат к числу так называемых конденсирующих средств, которыми пользуются при синтезе органических соединений, и, в

частности, в реакциях полимеризации. В настоящее время никто не сомневается в том, что синтезы органических соединений осуществляются через образование промежуточных комплексных соединений между «конденсирующими средствами» и теми органическими веществами, которые активируются в их присутствии. О механизмах взаимодействия этих комплексных соединений с органическими веществами высказываются различные предположения и их нельзя считать окончательно установленными. Поэтому мы полагаем, что накопление данных о составе и строении комплексных соединений подобного рода может оказать службу при рассмотрении механизмов реакций органического синтеза.

Кроме того, комплексные соединения IV и V групп представляют самостоятельный интерес для химии комплексных соединений.

Реакции комплексообразования в растворах исследовались нами: методом физико-химического анализа (вискозиметрия, кондуктометрия, волюметрия, криоскопия и термический анализ), спектроскопически и методом меченых атомов. Кроме того, в ряде случаев комплексные соединения выделялись препаративным путем и подвергались анализу.

В настоящем докладе рассматриваются лишь те из использованных методов, которые получили то или иное развитие в работах автора с сотрудниками.

Ввиду обширности экспериментального материала, посвященного исследованию реакций комплексообразования галогенидов элементов IV и V групп в неводных средах и разработке методов физико-химического анализа, целесообразно сгруппировать работы представленные на рассмотрение Ученому совету, в следующие разделы:

Раздел I. Методы исследования: а) Термический анализ и криоскопия; б) Кондуктометрия; в) Аппаратура и приемы работы.

Раздел II. Реакции комплексообразования тетрагалогенидов олова и титана.

Раздел III. Реакции комплексообразования пентахлорида сурьмы.

Раздел IV. Реакции комплексообразования тригалогенидов мышьяка и сурьмы.

I. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

а) Термический анализ и криоскопия

Проблема исследования природы растворов весьма обширна и чрезвычайно сложна ввиду многообразия явлений и равновесий, которые осуществляются в растворах. Новые методы исследования, как-то: оптические, меченные атомы и т. д., вносят много ценного и полезного в понимание природы растворов. В то же самое время классические методы, построенные на изучении коллигативных свойств, т. е. методы, в основе которых лежат законы Рауля, сохраняют свое первостепенное значение и сейчас, так как они позволяют непосредственно оценивать макроскопические изменения, происходящие в растворах. Поэтому эти методы успешно развиваются и совершенствуются и в настоящее время.

Одним из таких весьма эффективных методов исследования природы растворов является криоскопия. Криоскопический метод получил свое развитие, главным образом, в работах советских исследователей (Удовенко, Фиалков, Измайлова), а также в работах французских (Сушей, Бие, Пти, Дармуа, Досье), немецких (Кордес, Яр, Гаазе) и швейцарских исследователей (Шварценбах, Парасакис).

Как известно, криоскопия построена на понижении температуры замерзания одного вещества (растворителя) при растворении в нем других веществ. Зависимость понижения температуры замерзания растворителя (депрессия) от концентрации растворенного вещества выражается уравнением:

$$\Delta T = -\frac{RT_0}{Q} T \ln N,$$

выведенным Шредером, а затем Ле-Шателье термодинамическим путем. Так как уравнение Шредера было выведено для идеальных растворов, то приложимость его к реальным системам стала предметом исследования многих авторов.

В связи с обнаружившимися отклонениями от уравнения Шредера появилось множество работ, в которых предлагались те или иные поправки к уравнению.

Мы произвели анализ (1) уравнения Шредера и установили, что это уравнение в общем случае описывает кривую ликвидуса с перегибом, положение которого в поле диаграммы определяется величиной $K = \frac{RT_0}{Q}$, т. е. энтропией плавления. При малых значениях K точка перегиба находится

$x > 1$, т. е. не реализуется на диаграмме и кривая ликвидуса имеет обычный вид, т. е. вогнута к оси состава. При $K=0,5$ точка перегиба падает на молярную долю $x=1$; при $K > 0,5$ точка перегиба находится на малые значения x и может быть легко перекрыта кривой ликвидуса второго компонента. При этом условии кривые ликвидуса на всем протяжении выпуклы к оси состава.

Таким образом показано, что кривые ликвидуса, проходящие через точку перегиба, получаются и в случае соблюдения логарифмического закона, т. е. такие кривые не обязательно являются следствием отклонения системы от идеальности. К такому же выводу независимо от нас пришел Аносов (Изв. СФХА, 22, 67, 1953).

Проверка приложимости уравнения Шредера к реальным системам показала, что идеальные растворы представляют не сравнительно редко встречающийся случай, а довольно распространенную категорию и что уравнение Шредера соблюдается при этом без всяких концентрационных ограничений (2—4). Поэтому в идеальных системах кривая ликвиду-

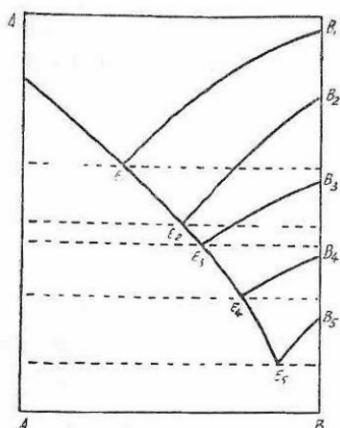


Рис. 1. Кривая ликвидуса как геометрическое место эвтектических точек (схема).

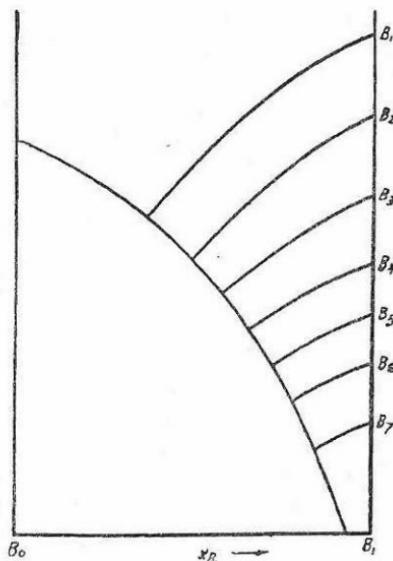


Рис. 2. Схема В. Свентославского, изображающая серию двухкомпонентных эвтектик, образованных компонентом Bo и серией химически сродных соединений.

са общего компонента является геометрическим местом эвтектических точек (2—4). Кривые же ликвидуса вторых компонентов исходят из точек, соответствующих температурам плавления этих компонентов, и идут в зависимости от их энтропии плавления с различной крутизной (рис. 1). К аналогичным результатам до нас пришел Свентославский при изучении термодинамических свойств систем, образуемых веществами, принадлежащими к одному гомологическому ряду. Различие состоит в том, что кривые ликвидуса вторых компонентов идут с одинаковой крутизной и располагаются по Свентославскому параллельно друг другу, так как энтропии плавления вторых компонентов практически можно считать одинаковыми (рис. 2). Ход кривых ликвидуса, описываемый уравнением Шредера, различен, вследствие того, что в закон входят индивидуальные константы, иными словами, различие в ходе кривых имеет, в сущности говоря, чисто масштабный характер. Поэтому, если построить кривые ликвидуса в приведенных (безразмерных) координатах, т. е. откладывать соотношение $\frac{1-\theta}{K\theta}$ как функцию x , где $\theta = \frac{T}{T_0}$; $K = \frac{RT_0}{Q}$, Q — теплота плавления и x — молярная доля, то кривые ликвидуса самых различных веществ ($SbCl_3$, $SbBr_3$, $SnCl_4 \cdot 2C_6H_5COOH$, $C_8H_7(NO_2)_3$, $C_{10}H_8$, KF , Au , Si и т. д.) накладываются друг на друга, т. е. выражаются одной общей кривой (2). (рис. 3).

Из совокупности данных с неизбежностью вытекает, что уравнение Шредера, т. е. законы идеальных растворов во многих случаях (даже в расплавленных солях) соблюдаются без всяких концентрационных ограничений.

Криоскопия в расплавленных солях (Дармуа, Досье, Пти и др.) и в кристаллогидратах солей (Левенгерц, Яр, Кордес, Сушей, Шварценбах) также свидетельствует о соблюдении законов Рауля. В работах этих исследователей показано, что понижение температуры плавления солей или температуры перехода кристаллогидратов солей вызывают лишь ионы, «чужеродные» ионам растворителя; ионы же, одноименные с ионами растворителя, криоскопически не действуют, т. е. не вызывают понижения температуры плавления или перехода. Эти экспериментальные факты о поведении расплавов солей находят себе объяснение в работах Темкина, а также Гаазе.

Обычно криоскопические определения производят в пределах концентраций 0,05—1,0 моля в 1000 г растворителя, при этом всегда предполагается, что этим концентрациям отвечает область разбавленных растворов. Поэтому для расчетов польз-

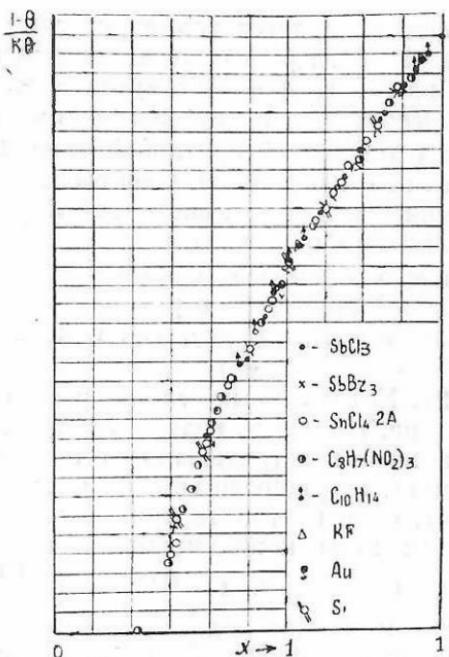


Рис. 3. Кривая ликвидуса в приведенных координатах.

зуются приближенной формулой, которая, как известно, получается разложением логарифма в ряд:

$$-\lg N = -\lg(1-x) = x$$

или

$$\Delta T = \frac{E \cdot x \cdot 1000}{Mg}.$$

Здесь возникает вопрос, всегда ли можно пользоваться при расчетах депрессии или молекулярного веса приближенной формулой, т. е. считать, что при указанных концентрациях $-\lg(1-x)=x$? Ответ на этот вопрос содержится в результатах расчетов, приведенных в табл. 1. Из таблицы видно, что при работе с растворителями, обладающими высоким молекулярным весом, указанные пределы концентраций в действительности отвечают не разбавленным, а концентрированным растворам (см. графы 6 и 9). Ошибка в расчете депрессии по приближенной формуле по мере увеличения молекулярного веса от 60 до 438 возрастает от 0,3 до 5,6% для растворов 0,1 моля в 1000 г растворителя и от 4,2 до 30% для

Таблица 1

Вещество	Формула	Молекулярная масса	Температура плавления, °C	Кристаллическое состояние	At pacq. no Upperepy		At pacq. no Lowerepy		At pacq. no 1,0 M/1000 g		% омнисок	
					Mol. %	% омнисок	Mol. %	% омнисок	Mol. %	% омнисок	Mol. %	% омнисок
Вода	H ₂ O	18,016	273,2	1,859	0,18	0,186	0,0	1,77	1,832	+ 0,2		
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	60,05	289,85	3,57	0,60	0,356	+ 0,3	5,67	3,426	+ 4,2		
Калий хлористый	KCl	74,56	1045,2	25,2	0,74	2,51	+ 0,4	6,94	23,77	+ 6,0		
Бензол	C ₆ H ₆	78,11	278,69	5,069	0,78	0,504	+ 0,5	7,25	4,794	+ 5,7		
Диоксан	C ₄ H ₈ O ₂	88,10	286,2	4,71	0,88	0,468	+ 0,6	8,10	4,405	+ 6,9		
Фенол	C ₆ H ₅ OH	94,11	313,2	7,81	0,93	0,775	+ 0,8	8,60	7,29	+ 7,1		
Нафталин	C ₁₀ H ₈	128,16	353,3	6,98	1,27	0,692	+ 0,8	11,35	6,442	+ 8,3		
п-Дихлорбензол	C ₆ H ₄ Cl ₂	147,01	326,4	3,5	1,45	0,348	+ 0,5	12,82	3,232	+ 8,3		
Грихлоруссная кислота	CCl ₃ COOH	163,40	330,2	12,0	1,61	1,188	+ 1,0	14,06	10,77	+ 11,4		
Кальций хлористый	CaCl ₂ ·6H ₂ O	219,9	302,7	4,47	2,16	0,441	+ 1,3	18,05	3,977	+ 12,3		
Треххлористая сурьма	SbCl ₃	228,13	346,4	17,9	2,23	1,765	+ 1,4	18,59	15,42	+ 16,0		
Натрий сернокислый	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	322,22	305,58	3,62	3,13	0,354	+ 2,3	24,37	3,080	+ 17,5		
Ртуть бромная	HgBr ₂	360,44	508,2	36,7	3,49	3,58	+ 2,6	26,53	29,53	+ 24,3		
Олово бромное	SnBr ₄	438,65	302,65	4,21	2,712	+ 5,6	30,48	21,53	+ 30,0			

растворов 1,0 моля в 1000 г растворителя (см. графы 8 и 11). Следовательно, в этих случаях необходимо учитывать молярную долю растворителя и расчеты производить по логарифмическому уравнению.

Для исследования взаимодействий, происходящих в растворах, предложено несколько вариантов криоскопического метода физико-химического анализа (Удовенко, Измайлова). Фиалков совместно с Музыкой предложил использовать изменение депрессии, вызываемое прибавлением все возрастающих количеств одного из компонентов к раствору другого компонента в данном криоскопическом растворителе. Мы распространяли этот метод на реакции осаждения, т. е. на случаи, когда образующиеся соединения нерастворимы в криоскопическом растворителе (5). Реакции осаждения оказались особенно удобными для криоскопического исследования, так как при этом получаются кривые, выражающие зависимость депрессии от состава, с сингулярными точками, отвечающими составу соединений. Криоскопическое титрование широко используется нами при исследовании реакций комплексообразования в растворах.

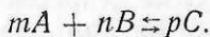
Включение реакций осаждения значительно расширило возможность применения криоскопии. Так, например, найден способ установления состава соединений в двойной жидкой системе А—В действием на нее третьего вещества (С), способного с компонентом А и В образовывать соединения, нерастворимые в криоскопическом растворителе (6). Криоскопический метод применен для целей количественного анализа смесей органических веществ (7, 8). Теоретически установлены типы диаграмм депрессия — состав для идеального случая (отсутствия взаимодействия) и случаев взаимодействия (9). Показано, что системам А—В — растворитель с химическим взаимодействием соответствуют три типа диаграммы депрессия — состав. Один тип характеризуется падением, другой — постоянством, а третий — ростом депрессии до точки эквивалентности.

На основе уравнения Шредера выведено уравнение, описывающее эти случаи.

$$\Delta T = - \frac{RT_0}{Q} T \ln \frac{G}{G + a + z - \frac{m+n-p}{p} y} \quad (1)$$

где G — число молей растворителя, а — первоначальное число молей компонента А, z — прибавляемое число молей компонента В, у — число молей образовавшегося соединения.

т, п и р — стехиометрические коэффициенты реакции, записанной в общем виде:



Уравнение (1) описывает диаграммы депрессия — состав в общем виде. При реакциях, идущих до конца, уравнение (1) распадается на два уравнения.

До точки эквивалентности справедливо уравнение:

$$\Delta T = -\frac{RT_0}{Q} T \ln \frac{G}{G + a - \left(\frac{m-p}{n}\right) z}, \quad (2)$$

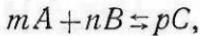
а после точки эквивалентности:

$$\Delta T = -\frac{RT_0}{Q} T \ln \frac{G}{G + z - \left(\frac{n-p}{m}\right) a}. \quad (3)$$

Эти уравнения дают возможность рассчитать кривую криоскопического титрования на всем протяжении изменений концентраций в предположении протекания тех или иных реакций комплексообразования и сопоставить результаты расчетов с опытом. Эти расчеты облегчают истолкование экспериментальных данных. Они становятся особенно полезными, когда ветви кривой криоскопического титрования пересекаются под тупым углом (что определяется стехиометрией реакции) или когда в растворе последовательно образуется несколько соединений (ЖХХ, 32, 683, 2408, 2412, 1962). Кривые криоскопического титрования позволяют устанавливать термодинамические условия образования тех или иных соединений и служат практическим руководством для выделения этих соединений.

По кривым криоскопического титрования можно также рассчитать равновесные концентрации и константы равновесия реакций (10).

Представим, что реакция комплексообразования протекает по уравнению:



и что при криоскопическом титровании компонента А компонентом В получена кривая, изображенная на рис. 4. Расчитаем по уравнению Шредера изменение депрессии в предположении отсутствия взаимодействия между компонентами А и В. Предположим, что в результате расчета получена кри-

вая II (рис. 4). Из рисунка видно, что кривая II дает значения депрессии для каждого данного состава двойной системы A и B, которые равны сумме депрессий a и b, пропорционально связанных с исходным числом молей соответственно компонента A и B.

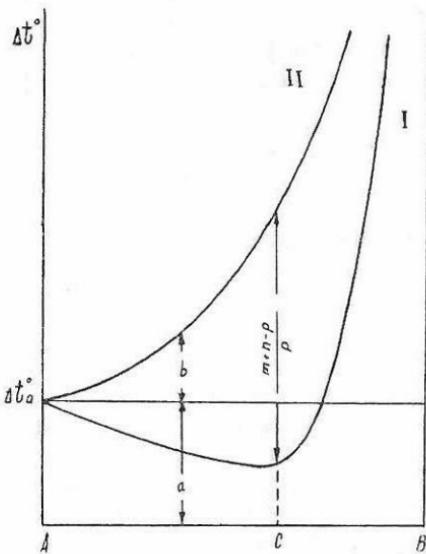


Рис. 4. Схема расчета: I — кривая криоскопического титрования; II — расчет по Шредеру.

Очевидно, разность, получаемая вычитанием кривой I из кривой II, дает величины депрессий, пропорциональные уменьшению числа частиц в растворе вследствие взаимодействия компонентов A и B.

Обозначим через y — величину депрессии, пропорциональную выходу реакции. Тогда:

$$\Delta_{II} - \Delta_I = \frac{m+n-p}{p} y^*.$$

Отсюда:

$$y = \frac{(\Delta_{II} - \Delta_I) p}{m + n - p}.$$

Разность $a - \frac{m}{p} y$ дает величины депрессии, пропорцио-

* Δ — депрессия.

нальные числу молей компонента А, не вошедших в реакцию. Величины депрессий, пропорциональные несвязанному числу молей компонента В, равные $b - \frac{n}{p}y$, могут быть найдены вычитанием $a + \frac{n}{p}y$ из Δ_{II} , т. е. $b - \frac{n}{p}y = \Delta_{II} - \left(a + \frac{n}{p}y\right)$.

В состоянии равновесия общее число частиц в растворе будет пропорционально сумме депрессий:

$$\Sigma \Delta_i = a + b - \frac{m+n-p}{p}y,$$

которая дается непосредственно кривой 1. Очевидно, равновесные концентрации компонента А и В и соединения С записуются в виде:

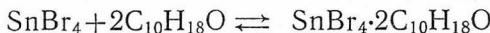
$$y' = \frac{y}{\Delta_I}, \quad a' = \frac{a - \frac{m}{p}y}{\Delta_I}; \quad b' = \frac{b - \frac{n}{p}y}{\Delta_I},$$

Отсюда для константы равновесия реакции получим:

$$K = \frac{\left(a - \frac{m}{p}\right)^m \left(b - \frac{n}{p}\right)^n}{y^p (\Delta_I)^{p-m-n}}.$$

Способ расчета константы равновесия иллюстрируется на примере кривых криоскопического титрования цинеола бромным оловом и обратно (рис. 5 и 6).

Реакция комплексообразования протекает по уравнению:



На рис. 7 изображены кривые, характеризующие зависимость равновесных концентраций от состава для бромного олова (кривая I), для цинеола (кривая II) и для образующегося соединения (кривая III). Кривая III проходит через максимум при 34 мол.% SnBr_4 и отвечает согласно закону действующих масс, выходу соединения $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Кривая I имеет положительные отклонения от закона Рауля в области концентраций 100—50 мол.% бромного олова и отрицательные — в области 50—0 мол.% бромного олова. Таким образом, кривая I проходит через точку инверсии С при 50 мол.%, что находится в соответствии с составом образующегося соединения 1 : 2. Кривая II, описывающая изменение равновесных концентраций цинеола от состава, имеет S — образный ход, она на всем протяжении

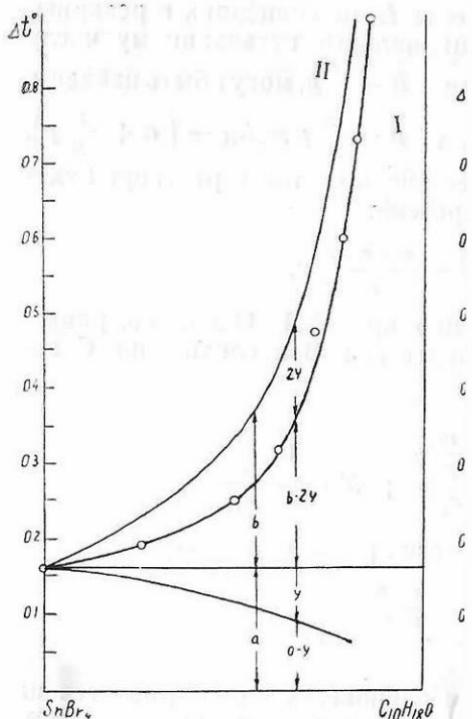
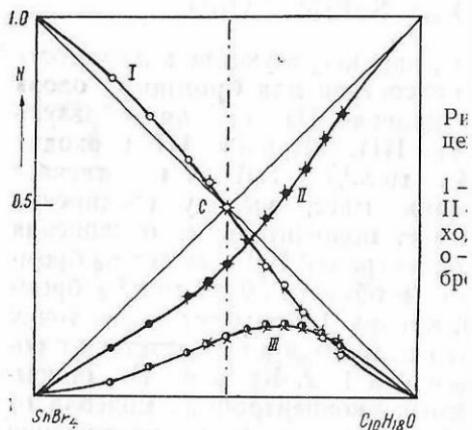


Рис. 5. I — кривая криоскопического титрования бромного олова цинеолом; II — расчет по Шредеру.



концентраций имеет отрицательные отступления от прямой и тангирует с ней лишь вблизи 100% цинеола.

Константа равновесия, вычисленная по кривым прямого и обратного криоскопического титрования в интервале концентраций 20—80 мол.% SnBr_4 , равна $0,42 \pm 0,07$.

Из исследований в области термического анализа мы хотели бы обратить внимание на следующие результаты.

Нами было проведено количественное сопоставление диаграмм состояния систем без взаимодействия и с взаимодействием. При этом, как уже упоминалось, было установлено, что в случае идеальных систем кривая ликвидуса общего компонента является геометрическим местом эвтектических точек (2—4). В системах же с химическим взаимодействием мы обнаружили, что кривые ликвидуса общего компонента идут не по множеству направлений, а располагаются определенным образом по нескольким направлениям в зависимости от состава образующихся в системе соединений. Нами было установлено также, что в некоторых случаях по этим направлениям идут кривые ликвидуса компонентов, которым соответствуют эвтектические диаграммы состояния. Такое совпадение кривых ликвидуса свидетельствует о том, что во всех случаях молярная доля общего компонента одинакова. Совпадение же молярных долей при всех температурах может соблюдаться лишь в том случае, если в системах, которым соответствуют, эвтектические диаграммы плавкости, происходит взаимодействие, приводящее к образованию соединений одинакового молекулярного состава. Исследования жидкой фазы этих систем подтверждают такой вывод. Таким образом, было показано, что по самому ходу кривой ликвидуса можно в ряде случаев делать заключение не только о наличии взаимодействия, но и о составе образующегося соединения (11).

Одной из причин отсутствия экстремумов на диаграмме состояния является кинетика процессов, протекающих в системах. Так, например, при исследовании реакций комплексообразования в системе $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ методом термического анализа были получены две диаграммы плавкости: диаграмма плавкости с одной эвтектикой и диаграмма с дистектическим максимумом, отвечающим соединению эквимолекулярного состава. При этом было установлено что образование химического соединения идет в жидкой фазе во времени (40). Взаимодействие получало отражение на диаграмме при снятии кривых охлаждения смесей, выдержаных некоторое время в расплавленном состоянии. При термографировании свежеприготовленных смесей диаграмма

состояния имела эвтектический вид. Детальное изучение этого вопроса показало, что даже ионные равновесия в расплаве могут иногда устанавливаться довольно медленно во времени, что находит свое отражение на виде диаграмм состояния. При термографировании смесей, в которых те или иные процессы протекают во времени, термограмма фиксирует то квазиравновесное состояние, которое было достигнуто в момент измерений (записи). Поэтому для получения более точных и надежных данных по термическому анализу необходимо учитывать влияние фактора времени (в особенности варьировать продолжительность выдерживания смесей в жидким состоянии) (Ж. Н. Х., 1, 2027, 1956, 5, № 11, 2477 (1960)).

б) Кондуктометрия

Первая попытка объяснения возникновения электропроводности в растворах с точки зрения химического взаимодействия принадлежит, как известно, Коновалову. Коновалов установил существование определенной связи между величиной электропроводности и силой химического сродства компонентов, вступающих во взаимодействие. Представления Коновалова получили дальнейшее свое развитие в работах Кендалля, Усановича. Кендалль, занимаясь изучением электропроводности и вязкости систем, образуемых трихлоруксусной и уксусной кислотами с различными кислородсодержащими органическими соединениями, пришел к химической интерпретации возникновения электропроводности. Усанович на основании исследований в области неводных (главным образом, эфирных) растворов, пришел к заключению, что появление электропроводности при смешении непроводящих компонентов происходит за счет комплексообразования, в результате которого возникает соль. Так как образование соли всегда является результатом взаимодействия между кислотой и основанием, то, следовательно, во всех тех случаях, когда взаимодействие приводит к образованию электролита, глубина кислотно-основного взаимодействия может быть охарактеризована величиной электропроводности. Однако, величина удельной электропроводности зависит не только от концентрации электролита, но и от его природы (подвижность ионов) и от вязкости среды. Для того чтобы исключить влияние вязкости, следует вносить поправку на вязкость путем перемножения величин удельной электропроводности и вязкости, относящихся к одному и тому же составу смеси. Эта

поправка равносильна приведению системы к постоянной вязкости. Полученная в результате такого расчета «приведенная» или «исправленная» электропроводность должна быть пропорционально связана с концентрацией образующегося электролита. Принимая во внимание эти соображения, мы в свое время произвели сопоставление величин исправленной электропроводности для систем, образуемых одним общим компонентом — HClO_4 с уксусной кислотой и ее хлорзамещенными (12). Из результатов сопоставления вытекает, что рост исправленной электропроводности происходит закономерно и что наибольшая электропроводность наблюдается там, где хлорная кислота сочетается с наиболее сильным основанием, т. е. CH_3COOH .

Таким образом, нами было показано, что величина исправленной электропроводности является мерой глубины кислотно-основного взаимодействия и может характеризовать силу кислот и оснований (13). В дальнейшем этот вывод получил полное подтверждение на многочисленных примерах; этим приемом мы широко пользуемся для характеристики глубины кислотно-основного взаимодействия при исследовании реакций комплексообразования в растворах. Необходимо отметить, что при таком сопоставлении не учитывается природа электролитов, т. е. индивидуальное различие в подвижности ионов. О том, что исправленная электропроводность является функцией концентрации электролита, свидетельствует также качественный вид изотерм исправленной электропроводности, которые, как правило, своим ходом удивительным образом повторяют изотерму выхода реакции.

Это подсказывает нам, что функция $x\eta = f(c)$ должна удовлетворять уравнению, которое вытекает из закона действующих масс*:

$$x\eta = Ax^m(1-x)^n.$$

где А — постоянная, которая может быть найдена из экспериментальных данных: для этого достаточно знать величину исправленной электропроводности для одной произвольной концентрации, x и $(1-x)$ — молярные доли компонентов; m и n — стехиометрические коэффициенты.

В качестве примера приведем изотерму исправленной электропроводности системы $\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Эта изотерма проходит через максимум при 33 мол.% HClO_4 и точку перегиба при 67 мол.% HClO_4 (рис. 8). На рисунке крестиками обоз-

* При условии, что $y \rightarrow 0$, т. е. выход продукта реакции очень мал.

значены экспериментальные данные и кружочками — значения, вычисленные по формуле:

$$x\eta = 1,19 x(1-x)^2.$$

Как мы видим, расчет величины на всем протяжении концентраций совпадет с опытными данными.

В случаях, когда один из компонентов, вступающих в реакцию комплексообразования, проводит ток, мы использовали прием, позволяющий выделить ту часть электропроводности, которая падает на долю кислотно-основного взаимодействия. Допустим, что в двойной системе А—В компонент А обладает собственной электропроводностью и вступает во взаимодействие с компонентом В с образованием электролита эквимолярного состава АВ. Изобразим схематически изотерму исправленной электропроводности такой двойной системы (рис. 9, кривая I). Представим, что собственная электропроводность компонента А при разбавлении его индифферентным растворителем изменяется по кривой II. Тогда естественно предположить, что различие в ходе этих двух изотерм ис-

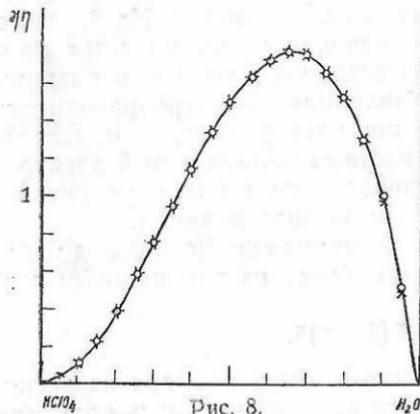


Рис. 8.

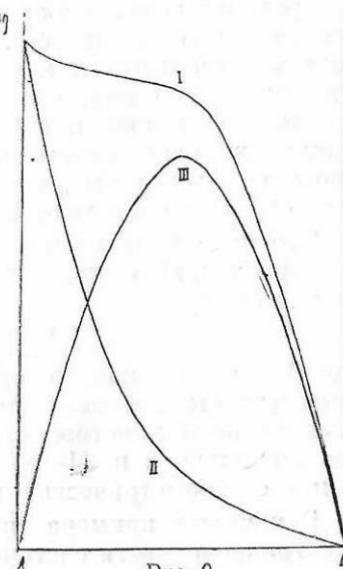


Рис. 9.

Рис. 9. I — исправленная электропроводность системы с взаимодействием и с одним проводящим компонентом; II — изменение исправленной электропроводности проводящего компонента с разбавлением его индифферентным растворителем; III — исправленная электропроводность, соответствующая образованию нового электролита.

Рис. 8. Исправленная электропроводность системы $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$: x — экспериментальные данные, $—$ расчет.

правленной электропроводности I и II вызвано взаимодействием. Поэтому, если мы вычтем величину собственной электропроводности из электропроводности двойной системы с взаимодействием при каждом данном составе, т. е. произведем вычитание кривой II из кривой I, то получим ту долю электропроводности, которая возникла в результате образования электролита (кривая III). При таком расчете мы делаем упрощающее допущение, что собственная электропроводность компонента A в обоих случаях изменяется с концентрацией одинаково. Из рисунка видно, что кривая III, полученная в результате вычитания, проходит через максимум при составе соединения и показывает величину исправленной электропроводности, пропорциональную количеству образовавшегося в системе электролита.

в) Аппаратура и приемы работы

При исследовании химических и физико-химических свойств неводных растворов, особенно тех, которые являются предметом настоящего исследования, необходимы особые меры предосторожности. В связи с этим нами разработаны свои приемы очистки препаратов и производства измерений. Чистота препаратов контролировалась измерениями различных свойств при нескольких температурах. Для оценки найденных констант препарата строились графики зависимости данного свойства от температуры по литературным источникам. На эти графики наносились наши данные. Этот способ позволяет наиболее надежно сопоставлять результаты собственных измерений с литературными данными, которые при этом (в свою очередь) критически оцениваются.

Чистые препараты затем разгонялись в специальном аппарате в ампулы, которые последовательно отпаивались по мере перегонки. Таким образом исключался контакт с окружающей средой и запаивание в ампулы проводилось в эвакуированной системе в собственных парах вещества (ЖОХ, 9, 1967 (1939)). Все операции, необходимые по ходу работы (приготовление растворов, наполнение приборов для измерения свойств, фильтрация, промывание осадков, взятие на весок и т. д.), проводились в специально сконструированном шкафу. Атмосфера в этом шкафу постоянно высушивалась P_2O_5 . В этом же шкафу производились измерения электропроводности и температур замерзания растворов. Кристаллические измерения производились в приборе, собранном на

шлифах и снабженном электромагнитной мешалкой. Электромагнит мешалки питался от электронного прерывателя, специально сконструированного для этой цели (14). Измерения температуры замерзания растворов определялись по кривым нагревания, что значительно увеличивает точность измерений, так как при этом исключаются явления переохлаждения растворов, и сокращается время, необходимое для производства измерений. Измерения электропроводности и вязкости проводились в комбинированном приборе, также собранном на шлифах (40).

II. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ОЛОВА И ТИТАНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

В литературе описаны многочисленные комплексные соединения Me^{4+} с веществами, принадлежащими к самым различным классам органических соединений. Преобладающее большинство комплексных соединений тетрагалогенидов металлов IV группы отвечает составу $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A}$, в соответствии с координационным числом Me^{4+} равным шести. За последнее десятилетие с несомненностью доказано существование соединений, в которых число присоединенных аддендов превышает координационное число Me^{4+} . Высказаны различные соображения о строении этих комплексных соединений. В частности, некоторые английские и немецкие авторы полагают, что эти комплексные соединения являются продуктами внедрения.

Автором с сотрудниками исследовано 95 реакций комплексообразования тетрагалогенидов олова и титана с органическими соединениями и некоторое небольшое число реакций вытеснения одних органических аддендов другими. Выбор аддендов был сделан на основе представлений об амфотерности как общем свойстве веществ. С одной стороны, были выбраны соединения с преобладанием основных свойств, а с другой — соединения, обладающие явными амфотерными свойствами. К первой группе следует отнести органические окиси, а также мочевину, тиомочевину и пиридин, ко второй группе — карбоновые кислоты, сложные эфиры монокарбоновых кислот, аминокислоты, спирты, амины и диамины.

Реакциям комплексообразования тетрагалогенидов олова и титана с аддендами, представленными второй группой, уделено большое внимание в связи с теоретическими соображениями, из которых вытекает, что при сочетании тетрагало-

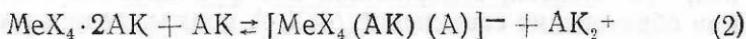
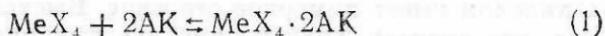
генидов металлов IV группы с этими веществами должны образовываться комплексные соединения с кажущимся аномальным координационным числом 7 и 8.

Известно, что введение в органическую молекулу электроотрицательных атомов, т. е. атомов, способных притягивать электроны от связанных с ним атомов, таких, например, как Cl, NO₂ — группа и т. д., увеличивает кислотные свойства органической молекулы.

Аналогичное усиление кислотных свойств происходит, когда органическая молекула присоединяется к Me⁴⁺, обладающему чрезвычайно высокой электроотрицательностью. В случае, когда Me⁴⁺ присоединяется не только к таким амфотерным молекулам, как RCOOH, RNH₂, ROH, но и к RCOOR', RCOOC_l, RCN, (RCO)₂O, имеет место такое сильное подкисление, что становится возможной электролитическая диссоциация органических молекул с отщеплением радикал-катионов при наличии в растворе молекул основного характера, способных принять на себя эти катионы.

Так как Me⁴⁺ обладает координационным числом 6, то в результате присоединения двух молекул адденда образуются комплексные двуосновные кислоты, которые в зависимости от кислотно-основных свойств партнера могут отщеплять один или два радикал-катиона.

Эти соображения могут быть записаны уравнениями:



где Me — олово или титан, X=Cl, Br, J, AK — органическая молекула, A — анион, K — водород, алкил- или ацил-радикал.

Из уравнений (1—3) вытекает, что растворы, в которых протекают подобные реакции комплексообразования, должны проводить электрический ток*.

Таким образом, первой стадией является кислотно-основное взаимодействие между MeX₄ (кислота) и аддендом (основание), вследствие которого образуются соединения MeX₄ · 2A. Молекулы адденда, присоединенные непосредственно к Me⁴⁺, подкисляются и получают возможность к дальнейшему

* Мы не исследовали реакций комплексообразования галогенидов металлов IV группы с нитрилами, ангидридами и галоидангидридами кислот, но не сомневаемся в том, что в этих системах образуются соединения MeX₄ · 2A, MeX₄ · 3A и MeX₄ · 4A и наблюдается электропроводность.

му кислотно-основному взаимодействию. Третья и четвертая молекула аддента присоединяется во внешней сфере комплекса, при этом координационное число сохраняет свое значение, равное шести.

В тех же случаях, когда подкисление органических молекул не вызывает электролитической диссоциации, реакции комплексообразования останавливаются на присоединении двух молекул аддента. Так обстоит дело с органическими соединениями, представленными первой группой.

1. Комплексные соединения $\text{MeX}_4 \cdot \text{A}$ и $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A}$

Работы [16—21] посвящены исследованию реакций комплексообразования тетрагалогенидов металлов с органическими соединениями, содержащими $\text{C}=\text{O}$ и $-\text{COC}-$ группы (хинон, диоксан, фурфурол, цинеол, димедон, мочевина) и тиомочевиной. При этом было установлено, что все органические адденты, за исключением хинона, образуют соединения $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A}$. Хинон с хлорным оловом и четыреххлористым титаном дает комплексные соединения $\text{MeX}_4 \cdot \text{A}$. Диоксан с галогенидами олова и титана, наряду с соединениями $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A}$, образует также соединения $\text{MeX}_4 \cdot \text{A}$. Криоскопические измерения показали, что комплексное соединение хлорного олова с хиноном имеет димерное строение. Высказано предположение, что диоксан, содержащий две функциональные группы при образовании соединений $\text{MeX}_4 \cdot \text{A}$ проявляет по отношению к галогенидам олова и титана координационную емкость, равную 2, и что эти соединения также являются димерами. Отсутствие соединений эквимолекулярного состава с фурфуролом можно объяснить близостью расположения двух функциональных групп в молекуле фурфурола.

Заслуживают особого внимания свойства комплексного соединения $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Это соединение, обладающее высоким молекулярным весом (747), возгоняется при температуре всего около 35° , в то время как бромное олово и цинеол представляют собою малолетучие вещества, кипящие соответственно при 202 и 177° . Изотерма давления пара проходит через усеченный максимум, что указывает на летучесть образующегося соединения и на гетерогенность системы. Низкая температура возгонки заставляет предполагать строго симметричную структуру молекул соединения. Однако дипольный момент соединения $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ оказался равным 3,88 Дебая. В поисках соединений, обладающих подобны-

ми свойствами, исследовано взаимодействие хлорного и бромного олова с димедоном, близким по своему строению к цинеолу. При этом были получены соединения $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A}$, которые при 100° представляли собою чрезвычайно вязкие жидкости, застывающие при комнатной температуре в стекло. Эти соединения тока не проводят.

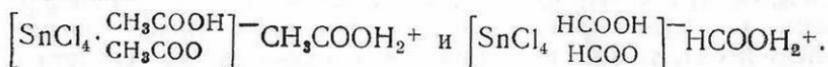
Для выяснения вопроса, какая из двух функциональных групп мочевины и тиомочевины участвует в образовании связи, исследованы ИК — спектры комплексных соединений олова и титана. Установлено, что мочевина присоединяется к хлорному олову и четыреххлористому титану по карбонильному кислороду, а к бромному олову — по азоту NH_2 — группе. Причины различия в характере связи следуют, по-видимому, искать в геометрии молекул. Тиомочевина во всех случаях присоединяется по сере.

2. Комплексные соединения $\text{MeX}_4 \cdot 3\text{A}$ и $\text{MeX}_4 \cdot 4\text{A}$ или $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A} \cdot \text{B}$ и $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A} \cdot 2\text{B}$

Исследованиям реакций комплексообразования тетрагалогенидов металлов IV группы с карбоновыми кислотами, сложными эфирами, спиртами, аминокислотами и диаминами посвящены работы [22—49].

а) Карбоновые кислоты

В литературе описаны комплексные соединения галогенидов олова с карбоновыми кислотами $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A}$. Указания на существование соединения $\text{MeX}_4 \cdot 3\text{A}$ были получены в работе Странатана и Стронга при исследовании вязкости и электропроводности системы $\text{SnCl}_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$. Усанович и Калабановская подтвердили эти данные и выделили в кристаллическом состоянии аналогичное соединение с муравьиной кислотой $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{HCOOH}$. Эти авторы высказали предположение, что присоединение третьей молекулы происходит во внешней сфере комплекса и приписали этим соединениям строение:



Нами исследованы физико-химические свойства (электропроводность, вязкость, плотность, температура замерзания) растворов, образуемых хлорным и бромным оловом с карбоновыми кислотами жирного ряда и с некоторыми хлорзамещенными кислотами (22—29).

Установлено, что растворы тетрагалогенидов олова с карбоновыми кислотами обладают довольно высокой электропроводностью, что связано с образованием солеобразных продуктов реакции. Ход изотерм вязкости и исправленной электропроводности показывает, что такими продуктами являются комплексные соединения $\text{MeX}_4\cdot3\text{RCOOH}$. На основании сопоставления величины исправленной электропроводности сделано заключение о том, что глубина кислотно-основного взаимодействия падает с увеличением длины кислотного радикала. Так как возникновение электропроводности является результатом вторичного кислотно-основного взаимодействия между $\text{MeX}_4\cdot2\text{RCOOH}$ и RCOOH , то величина исправленной электропроводности характеризует силу комплексных кислот $\text{MeX}_4\cdot2\text{RCOOH}$, которая падает с увеличением длины радикала.

Подкисление карбоновых кислот введением в молекулы Cl или Br приводит к уменьшению глубины кислотно-основного взаимодействия с тетрагалогенидами олова. Так, например, хлорное олово взаимодействует с уксусной и монохлоруксусной и не взаимодействует с ди- и трихлоруксусной кислотами; бромное олово вступает во взаимодействие с уксусной кислотой и не реагирует уже с монобромукусной кислотой. Сопоставление величин исправленной электропроводности в системах, образуемых хлорным и бромным оловом с карбоновыми кислотами, показывает, что хлорное олово является более сильной аprotонной кислотой, чем бромное олово.

б) Спирты

Взаимодействие галогенидов олова со спиртами исследовалось разными авторами. Установлено, что галогениды олова присоединяют две молекулы спирта. В литературе имеются также отдельные указания на существование соединений, более богатых спиртом. Нами исследованы электропроводность, вязкость и плотность систем $\text{SnCl}_4\text{—ROH}$, $\text{R—C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} и C_8H_{17} (30, 31). Так как хлорное олово со спиртами образует кристаллические продукты присоединения $\text{SnCl}_4\cdot2\text{ROH}$, то для изучения физикохимических свойств в более широком интервале концентраций двойные системы были перенесены в индифферентный растворитель — бензол. Диаграммы свойство — состав отражают образование в системах соединений $\text{MeX}_4\cdot2\text{ROH}$ и $\text{MeX}_4\cdot3\text{ROH}$. Возникновение электропроводности в растворах обусловлено образованием соединений $\text{MeX}_4\cdot3\text{ROH}$, которые электролитически диссоции-

рут на два иона $[MeX_4 \cdot (ROH) (RO)]^-$ и ROH_2^+ . Сопоставление величин исправленной электропроводности показывает, что глубина вторичного кислотно-основного взаимодействия $MeX_4 \cdot 2ROH$ с ROH уменьшается при переходе от C_2H_5OH к $C_8H_{17}OH$.

в) Сложные эфиры

Комплексные соединения хлорного олова со сложными эфирами монокарбоновых кислот состава $SnCl_4 \cdot 2A$ впервые были описаны Пфейффером и Гальпериным. Позднее Н. С. Курнаков с сотрудниками изучили методами физико-химического анализа системы, образуемые $SnCl_4$ со сложными эфирами монокарбоновых и дикарбоновых кислот. По электропроводности были изучены только две системы, образуемые этилацетатом с хлорным и бромным оловом.

Поставив перед собой задачу выяснить, образует ли хлорное олово со сложными эфирами соединения $SnCl_4 \cdot 3RCOOR'$ и $SnCl_4 \cdot 4RCOOR'$, т. е. происходит ли электролитическая диссоциация сложных эфиров в соответствии с уравнением (2), мы в качестве объектов исследования выбрали этиловые эфиры хлорзамещенных уксусной кислоты; при этом мы исходили из следующих соображений. Замена кислотного водорода на алифатический радикал не лишает молекулу ее кислых свойств, а лишь ослабляет их. Поэтому можно полагать, что сложные эфиры обладают кислотными свойствами, но эти свойства, т. е. способность к электролитической диссоциации у сложных эфиров выражены значительно слабее, чем у соответствующих карбоновых кислот. Но так как молекулы аддендов, присоединенных к олову, сильно «подкисляются», то кислотные свойства сложных эфиров, слабо проявляющиеся их свободными молекулами, легче могут обнаружиться, когда эти молекулы присоединены к четырехвалентному олову. Правильность этих соображений может быть до некоторой степени экспериментально проверена путем сравнения поведения систем $SnCl_4$ с этиловыми эфирами уксусной,mono- и трихлоруксусной кислот как с поведением соответствующих систем $SnCl_4$ — карбоновые кислоты, так и между собою. Для выяснения влияния длины алифатического спиртового радикала на кислотно-основные свойства сложных эфиров и, следовательно, на реакции комплексообразования с хлорным оловом были исследованы системы, образуемые хлорным оловом с октилацетатом и цетилацетатом [32, 33].

Установлено, что растворы хлорного олова с этилтрихлор-

ацетатом не проводят электрического тока, следовательно, компоненты не образуют солеобразных продуктов реакции. В то же самое время ход изотерм вязкости указывает на взаимодействие хлорного олова с этилтрихлорацетатом. Так как этилтрихлорацетат обладает выраженными кислотными свойствами*, то молекулы его не выступают в качестве основания по отношению к относительно слабой комплексной кислоте $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Поэтому кислотно-основное взаимодействие останавливается на присоединении двух молекул этилтрихлорацетата к хлорному олову, т. е. на образовании соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Изучение системы $\text{SnCl}_4 - \text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ показало, что компоненты системы вступают в кислотно-основное взаимодействие с образованием соединений $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$. Наличие электропроводности в системе и существование соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{RCOOR}'$ свидетельствует о том, что взаимодействие идет дальше, чем в системе $\text{SnCl}_4 - \text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, и показывает, что этилмонохлорацетат обладает более выраженными основными свойствами, чем этилтрихлорацетат. Комплексное соединение $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$, по нашему мнению, является комплексной кислотой, способной отдавать основанию катион C_2H_5^+ ; основанием, которое присоединяет этот катион, является молекула этилмонохлорацетата. В результате такого кислотно-основного взаимодействия образуется соль $\left[\text{SnCl}_4 \frac{\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}_2\text{ClCOO}} \right] \text{CH}_2\text{ClCOO} (\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$, которая и обуславливает электропроводность системы.

В системах, образуемых хлорным оловом с октил- и цетил-ацетатом, установлено существование соединений $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RCOOR}'$ и наличие электропроводности, связанное с образованием соединений $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{RCOOR}'$. Сопоставление величин исправленной электропроводности, показывает, что глубина кислотно-основного взаимодействия падает с увеличением длины спиртового радикала, а также при переходе от этил-ацетата к этилтрихлорацетату или от карбоновых кислот к сложным эфирам. Последнее показывает, что комплексные кислоты $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RCOOR}'$ значительно уступают по силе комплексным кислотам $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RCOOH}$.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния растворов хлорного олова в различных эфирах монокарбоновых

* В нашей лаборатории Е. В. Абрамовым получены кристаллические продукты взаимодействия трихлорацетата с пиридином.

кислот в широком интервале концентраций (34—36). Обнаружены резкие смещения частот, принадлежащих определенным связям в молекулах эфира. Спектры комбинационного рассеяния показывают, что добавление хлорного олова к сложным эфирам приводит к ослаблению и полному исчезновению валентных колебаний C=O свободного эфира по мере приближения к составу соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RCOO}'$. Одновременно появляется новая расщепленная полоса при 1610—1640 cm^{-1} , смещенная на 100 cm^{-1} по сравнению с чистым эфиром. Эти данные указывают на присоединение хлорного олова к молекуле сложного эфира по карбонильному кислороду. К такому же выводу пришли Быстров и Филимонов на основании исследования ИК—спектров соединений $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RCOO}'$. С изменением концентрации хлорного олова в сложных эфирах наблюдается также изменение интенсивности компонент расщепленной полосы 1610—1640 cm^{-1} : интенсивность компоненты полосы 1640 cm^{-1} возрастает с увеличением концентрации сложного эфира и уменьшается при увеличении концентрации хлорного олова; интенсивность компоненты полосы около 1610 cm^{-1} , наоборот, растет с увеличением концентрации хлорного олова. Это наводит на мысль о возможности отнесения частоты около 1610 cm^{-1} к колебаниям C=O группы в комплексных соединениях $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RCOO}'$, а частоты около 1640 cm^{-1} к колебанию карбонильной группы в анионах: $[\text{SnCl}_4 \overset{\text{RCOO}'}{\underset{\text{RCOO}}{\text{RCOO}}}]^-$ и $[\text{SnCl}_4 (\text{RCOO})_2]^{2-}$.

Для проверки правильности наших представлений о протекании реакций комплексообразования и схемы электролитической диссоциации комплексных соединений тетрагалогенидов олова, записанных уравнениями (1), (2) и (3), изучен перенос ионов в растворах хлорного олова в кислотах, спиртах и сложных эфирах (37—39). При изучении переноса ионов использованы, наряду с обычными, радиоактивные препараты, меченные изотопом C^{14} , что позволило проследить судьбу органической части комплекса при электролизе.

Установлено, что под действием электрического тока во всех случаях хлор и олово переносятся к аноду, т. е. входят в состав комплексного аниона, а органические молекулы движутся как к аноду, так и к катоду, т. е. входят в состав катиона и комплексного аниона. Эти результаты находятся в соответствии с уравнениями реакций (1—3).

Реакции комплексообразования тетрагалогенидов олова с карбоновыми кислотами и спиртами вполне объяснимы с по-

зиции теории кислот и оснований Бренстеда, так как в этих реакциях осуществляется передача протона. В случае же сложных эфиров, происходит электролитическая диссоциация последних с отщеплением алкил-катионов. Такое кислотно-основное взаимодействие не связано с переходом протона, а представляет процесс, аналогичный переходу протона. Реакции комплексообразования тетрагалогенидов олова со сложными эфирами не укладываются ни в теорию Бренстеда, ни в теорию сольво-систем, ни в теорию кислот и оснований Льюиса, но вполне объяснимы с точки зрения обобщенной теории кислот и оснований.

Правильность представлений о реакциях комплексообразования, приводящих к продуктам присоединения $\text{MeX}_4 \cdot 3\text{A}$ и $\text{MeX}_4 \cdot 4\text{A}$ доказывается также работами (40—44), посвященными изучению взаимодействия комплексных кислот $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RCOOH}$ с различными основаниями. Исследованием физико-химических свойств растворов этих веществ установлено существование комплексных соединений $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{A} \cdot \text{B}$ и $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{A} \cdot 2\text{B}$, в которых аддэнды, вошедшие во внутреннюю сферу комплекса, отличаются от частиц, присоединенных во внешней сфере. Многие из этих соединений выделены в индивидуальном состоянии.

г) Аминокислоты

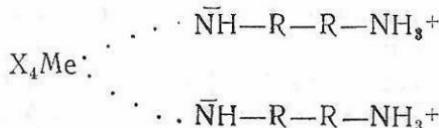
Исследованы реакции комплексообразования тетрагалогенидов олова с аминокислотами (глилоколь, α - и β -аланин и лейцин) (45—47). Так как аминокислоты плохо растворимы в индифферентных растворителях типа бензола, то реакции осуществлялись в кислых растворителях (CH_3COOH , CCl_3COOH , CH_3NO_2). Установлено, что аминокислоты с тетрагалогенидами олова образуют ряд продуктов, состав которых в общем виде может быть описан формулами: $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{AmH}$, $\text{SnX}_4 \cdot 4\text{AmH}$, $\text{SnX}_4 \cdot \text{BH} \cdot \text{AmH}$, $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{BH} \cdot 2\text{AmH}$, $[\text{SnX}_6]$ (AmH_2)₂ и $\text{SnX}_2(\text{B})_2$, где X—Cl или Br, AmH—молекула аминокислоты, BH—молекула растворителя (CH_3COOH , CCl_3COOH , CH_3NO_2) и B—анион растворителя (CH_3COO^- , CCl_3COO^- , CH_2NO_2^-). Соединения $[\text{SnX}_6](\text{AmH}_2)_2$ и $\text{SnX}_2(\text{B})_2$ являются продуктами сольволиза, который более подробно будет рассмотрен позже. Соединения типа $\text{SnX}_4 \cdot 4\text{AmH}$ и $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{BH} \cdot 2\text{AmH}$, выделенные из растворов, показывают, что аминокислоты ведут себя по отношению к тетрагалогенидам олова подобно карбоновым кислотам, спиртам и сложным эфирам. Криоскопическими измерениями установлено, что экспериментальный молекулярный вес равен $1/3$ фор-

мульного, т. е. что эти соединения диссоциируют на три иона. Изучен перенос ионов в растворе $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ в уксусной кислоте. Установлено, что гликоколь, меченный изотопом C^{14} , переносится к катоду, т. е. входит в состав катиона, а уксусная кислота, меченая изотопом C^{14} , переносится к аноду, т. е. входит в состав комплексного аниона: $[\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{2-} \cdot 2\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$. Этими опытами доказывается, что соединения типа $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{BH} \cdot 2\text{AmH}$ являются продуктами присоединения (а не внедрения!), в которых аддэнды, присоединенные во внутренней и внешней сфере, отличны друг от друга.

Таким образом, вся совокупность данных по изучению поведения аминокислот по отношению к тетрагалогенидам олова показывает, что реакции комплексообразования протекают по уравнению (1). Комплексные соединения типа $\text{MeX}_4 \cdot 4\text{A}$ представляют собою при повышенной температуре чрезвычайно вязкие жидкости, вытягивающиеся в тончайшие нити и застывающие при комнатной температуре в стекло. Соединения $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{AmH}$ и $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{BH} \cdot 2\text{AmH}$ в расплавленном состоянии представляют собою также вязкие жидкости.

д) Диамины

Изучено взаимодействие галогенидов олова и титана с алифатическими диаминами (этилен [48], тетраметилен — и гексаметилендиамин). Установлено, что увеличение радиуса в диаминах не оказывает влияния на характер реакций комплексообразования; во всех случаях диамины проявляют координационную емкость, равную 1, т. е. ведут себя, какmonoамины, и образуют комплексные соединения состава $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A}$, $\text{MeX}_4 \cdot 3\text{A}$ и $\text{MeX}_4 \cdot 4\text{A}$. Соединения эквимолекулярного состава $\text{MeX}_4 \cdot \text{A}$ не были получены, хотя их образования можно было ожидать при замыкании диаминового цикла или при образовании соединений димерного строения. Отсутствие димеров $\text{MeX}_4 \cdot \text{A}$ можно объяснить тем, что при комплексообразовании имеет место перескок протона от NH_2 — группы, присоединенной к Me^{4+} к другой NH_2 — группе диамина.



Вследствие этого молекулы диамина не в состоянии присоединить к себе вторую молекулу тетрагалогенида металла, так

как азот вторых NH_2 — групп оказывается координационно-насыщенным (аммониевого типа). Можно себе представить, что такой перескок протона осуществляется через объем раствора. Существованием соединений такого строения объясняется в то же время образование соединений типа $\text{MeX}_4 \cdot 3\text{A}$ и $\text{MeX}_4 \cdot 4\text{A}$. Если наше предположение правильно, то соединения $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A}$ должны представлять собою двухосновные водородные комплексные кислоты, способные вступать во взаимодействие с избыточными молекулами диамина.

Можно себе представить и другую ионную структуру комплексных соединений $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A}$ и $\text{MeX}_4 \cdot 3\text{A}$, которая предполагает внедрение и замыкание диаминового цикла. Однако этот механизм не может объяснить образование комплексных соединений $\text{MeX}_4 \cdot 4\text{A}$.

В литературе описаны соединения тетрагалогенидов металлов IV группы с аминами и аммиаком состава $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{Am}$, $\text{MeX}_4 \cdot 3\text{Am}$ и $\text{MeX}_4 \cdot 4\text{Am}$. Боме и Болле предполагают в этих соединениях ионную структуру, например $[\text{Sn}(\text{NEt}_3)_4]^{4+} \cdot 4\text{Br}^-$. Баннистер и Фаулс считают наиболее вероятными две возможности: 1) Ионный комплекс структуры $[\text{SnX}_2(\text{Am})_2]^{2+} \cdot 2\text{X}^-$, образующийся в результате внедрения и 2) соединения типа $\text{MeX}_4 \cdot 4\text{Am}$, представляющие собой в действительности смесь продуктов аминолиза. Для решения вопроса, являются ли комплексные соединения элементов IV группы продуктами присоединения или внедрения, Трост исследовал взаимодействие тетрагалогенидов кремния, германия, титана и олова с триэтиламином и этиламином. На основании изучения разложения тетрааминатов он пришел к выводу, что эти соединения являются продуктами присоединения с аномальными координационными числами.

Комплексные соединения тетрагалогенидов олова и титана с диаминами при нагревании разлагаются с отщеплением $(\text{NH}_2\text{R})_2\text{HX}$ и образованием продуктов замещения. Реакции разложения нами подробно не исследовались.

Баннистер и Фаулс получили соединения $[\text{Sn}(\text{En}')_3]^+$ I⁻ при нагревании в вакууме растворов йодного олова в этилендиамине. Авторы считают, что при взаимодействии SnJ_4 с этилендиамином аминолизируются три связи $\text{Sn}-\text{J}$ и имеет место замыкание циклов.

Комплексные соединения тетрагалогенидов олова и титана с диаминами были получены нами в таких термодинамических условиях, которые, по-видимому, исключают аминолиз. Об этом свидетельствуют атомные отношения Me:X в выде-

ленных комплексных соединениях, равные в пределах ошибок опыта 1:4.

Вопрос, являются ли полученные нами комплексные соединения с диаминами продуктами присоединения или внедрения, может быть решен исследованием ИК — спектров этих соединений.

Исследование реакций комплексообразования с диаминами, аминокислотами и тиомочевиной было отчасти направлено на выяснение пространственного строения комплексных соединений тетрагалогенидов металлов IV группы. Наши данные не вносят полной ясности в этот вопрос, так как реакции галогенидов олова и титана с аддендами, являющимися реактивами на конфигурацию, протекают специфично. Однако, полученные нами данные могут быть истолкованы в пользу транс-присоединения аддендов.

3. Комплексные соединения типа $\text{SnX}_4 \cdot \text{A} \cdot \text{B}$

Комплексным соединениям этого типа посвящена одна работа [49]. В литературе описаны соединения $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ и $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$. Мы полагаем, что комплексные соединения такого типа могут быть получены действием тетрагалогенидов металлов на эквимолекулярные смеси двух веществ. Таким путем нами были синтезированы соединения: $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$. Последние два соединения при нагревании разлагались с выделением уксусной кислоты. Строение этих соединений можно себе представить двояким образом: 1) Оба адденда непосредственно связаны с Me^{4+} и входят во внутреннюю сферу комплекса, К. ч.=6 и 2) один адденд связан с Me^{4+} , а другой — присоединен во внешней сфере комплекса, К. ч.=5. В этом случае соединения $\text{MeX}_4 \cdot \text{A} \cdot \text{B}$ должны быть электролитами.

Строение выделенных нами комплексных соединений пока не ясно. Однако в настоящее время мы склонны думать, что в соединении $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ оба адденда входят во внутреннюю сферу, а остальные соединения являются электролитами с координационным числом $\text{Me}^{4+}=5$.

4. Реакции вытеснения

Исследованы реакции вытеснения одних аддендов другими в комплексных соединениях олова. Так, например, изучены реакции вытеснения уксусной кислоты из комплексных сое-

динений $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ и $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{AmH}$ различными основаниями, а также реакции вытеснения водородных кислот из их солей хлорным оловом. Установлено, что органические основания (пиридин, пиперидин, анилин) не могут непосредственно присоединяться к Me^{4+} , игнорируя кислотные водороды соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$; они сначала отрывают протон и присоединяются во внешней сфере, образуя комплексные соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A}\cdot\text{B}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A}\cdot 2\text{B}$ смешанного характера. Вытеснение уксусной кислоты из внутренней сферы происходит при нагревании этих комплексов, при этом образуются соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{B}$, где B — пиридин, пиперидин и анилин.

При действии аминокислот (AmH — гликоколь, α - и β -аланин, лейцин) на комплексные соединения $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{AmH}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ или Br) при нагревании происходит вытеснение уксусной кислоты из внутренней сферы и образование соединений $\text{MeX}_4 \cdot 4\text{AmH}$. При действии хлорного или бромного олова на соли карбоновых кислот $\text{RCOOH} \cdot \text{B}$, где RCOOH — уксусная или трихлоруксусная кислоты, B — аммиак, пиридин, пиперидин, анилин, гликоколь, α - и β -аланин, лейцин, тетрагалогениды олова сначала присоединяются к ацетат или трихлорацетат анионам с образованием соединений $\text{MeX}_4 \cdot \text{A}\cdot\text{B}$ или $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A}\cdot 2\text{B}$. При нагревании этих соединений происходит вытеснение карбоновых кислот и образование соединений $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{B}$.

Эти реакции вытеснения интересны в том отношении, что наглядно иллюстрируют амфотерные свойства карбоновых кислот: из соединений $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{AmH}$ уксусная кислота вытесняется основаниями; в случае реакций с солями карбоновые кислоты вытесняются SnCl_4 и SnBr_4 . Так как одним из основных признаков кислотно-основных реакций является вытеснение слабых кислот из их соединений более сильными кислотами и вытеснение слабых оснований из их соединений с кислотами более сильными основаниями, то исследованные нами реакции показывают, что уксусная кислота вытесняется из комплексных соединений как оксониевое основание. Вытеснение же карбоновых кислот из их солей свидетельствует о том, что тетрагалогениды олова являются сильными кислотами.

Исследованы реакции вытеснения эфира из комплексного соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ фурфуролом и бензальдегидом, цинеола из соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ бензальдегидом и хинона из соединения $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ диоксаном. Установлено, что реакции вытеснения идут нацело и вытеснение одного ад-

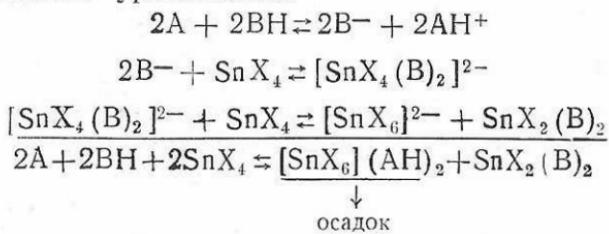
дента другим происходит количественно. На этих примерах иллюстрируется возможность количественного селективного разделения смесей органических веществ.

5. Сольволиз

При действии тетрагалогенидов олова на растворы аминов и аминокислот в кислых растворителях (CH_3COOH , CH_2ClCOOH , CCl_3COOH , CH_3NO_2), наряду с продуктами присоединения, были выделены соответствующие гексагалогеностаннеаты.

Более детально изучены реакции сольволиза в системах $\text{SnCl}_4-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2-\text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{SnCl}_4-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2-\text{CH}_3\text{NO}_2$, $\text{SnCl}_4-\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2-\text{CH}_3\text{NO}_2$ и отчасти $\text{SnCl}_4-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-\text{CH}_3\text{NO}_2$. Выделены в свободном состоянии продукты сольволиза, которые могут быть записаны в общем виде: $[\text{SnX}_6](\text{AH})_2$, $\text{SnX}_3(\text{B})$, $\text{SnX}_2(\text{B})_2$ и $\text{SnX}(\text{B}_3)$, где А — молекула амина и В — анион растворителя (CH_3COO^- , CH_2NO_2^- и т. д.). Состав выделенных продуктов позволяет высказать соображения о механизме сольволиза.

Амины и аминокислоты, вступая в кислотно-основное взаимодействие с кислым растворителем, порождают анион растворителя, наличие которого и дает начало сольволизу. При образовании гексахлоростаннеатов в результате диспропорционирования возникают соединения $\text{SnX}_2(\text{B})_2$. Это может быть записано уравнениями:



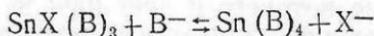
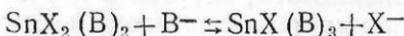
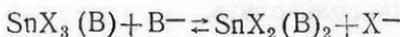
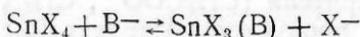
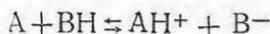
Соединения $\text{SnX}_2(\text{B})_2$, в отличие от гексагалогеностаннеатов, хорошо растворимы и вследствие этого находятся в фильтрате. Анализ фильтратов показал, что отношение олова к галогениду в них близко к 1:2.

Из суммарного уравнения реакции вытекает, что при действии галогенидов олова на раствор основания А в BH (принимая во внимание, что BH является растворителем и $[\text{SnX}_6](\text{AH})_2$ выпадает в осадок) число частиц в растворе уменьшается вдвое, так как в результате реакции вместо двух молекул основания А в растворе появляется одна молекула

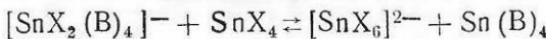
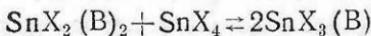
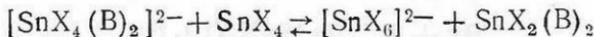
$\text{SnX}_2(\text{B})_2$. Уравнение показывает, что основание А и SnX_4 вступают во взаимодействие в эквивалентных количествах. Кривые криоскопического титрования подтверждают этот механизм сольволиза. При криоскопическом титровании оснований А тетрагалогенидами олова в растворителях ВН получены кривые, проходящие через минимум при эквимолекулярном отношении реагирующих веществ, и величина депрессии в точке эквивалентности равна $1/2$ первоначальной депрессии.

Первая стадия реакции подтверждается рядом работ, посвященных исследованию взаимоотношения аминов и аминокислот с карбоновыми кислотами, а также нашей работой (50), в которой показано, что нитрометан взаимодействует с аминами с образованием нитрометанат аниона.

Однако наличие других продуктов показывает, что сольволиз протекает не только по этому механизму, но и по другим:



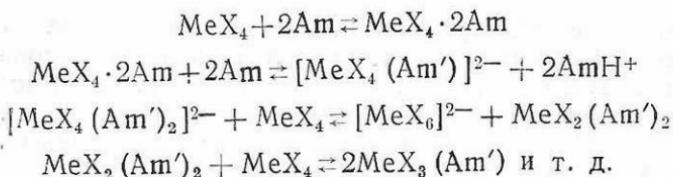
По-видимому, реакция может идти до конца с образованием $\text{Sn}(\text{B})_4$. Можно себе представить и такой механизм:



Разнообразие возможных механизмов вполне естественно, так как в исследованных растворах имеется большой набор различных частиц, при взаимодействии которых могут возникнуть полученные нами продукты сольволиза.

В последнее время, главным образом, в английских работах описаны аналогичные продукты сольволиза, полученные при взаимодействии тетрагалогенидов олова, титана и германия с различными аминами и хлорного олова с аммиаком.

Образование этих продуктов можно объяснить следующими реакциями:



Здесь анион Am' возникает при присоединении 4 молекул амина без участия третьего вещества (растворителя). Таким образом, выделенные английскими авторами продукты сольволиза также служат подтверждением правильности наших представлений о том, что комплексные соединения $\text{MeX}_4 \cdot 3\text{A}$ и $\text{MeX}_4 \cdot 4\text{A}$ являются продуктами присоединения.

Из этих рассуждений вытекает также заключение, что при взаимодействии тетрагалогенидов металлов IV группы с веществами, обладающими амфотерными свойствами (спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры моно- и дикарбоновых кислот, амины, диамины, нитрилы, хлорангидриды и ангидриды кислот), протекают сопряженные процессы: реакции комплексообразования и сольволиза.

III. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПЕНТАХЛОРИДА СУРЬМЫ

Этот раздел исследования представлен двумя работами (51—53), посвященными реакциям комплексообразования пятихлористой сурьмы с карбоновыми кислотами, спиртами и сложными эфирами.

В литературе описаны соединения пятихлористой сурьмы с этими веществами, содержащие одну молекулу адденда в соответствии с координационным числом $\text{Sb}^{5+}=6$. Соединения, в которых SbCl_5 присоединяет большее число аддендов, в литературе не описаны.

В работах (51, 52) представления о механизме подкисления амфотерных молекул при их присоединении к комплексообразователю распространены на Sb^{5+} . Принимая во внимание координационное число $\text{Sb}^{5+}=6$, мы полагали, что пятихлористая сурьма должна давать, наряду с соединением $\text{SbCl}_5 \cdot \text{A}$, соединения $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{A}$.

В связи с этим исследованы реакции комплексообразования пятихлористой сурьмы с карбоновыми кислотами, спиртами и сложными эфирами. Установлено, что растворы пятихлористой сурьмы в этих веществах обладают высокой электропроводностью и что реакции комплексообразования приводят к соединениям $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{A}$, которые и обусловливают

возникновение электропроводности в изученных системах. Сопоставление величин исправленной электропроводности показывает, что глубина кислотно-основного взаимодействия пятихлористой сурьмы с карбоновыми кислотами, спиртами и сложными эфирами падает по мере увеличения спиртового и кислотного радикалов.

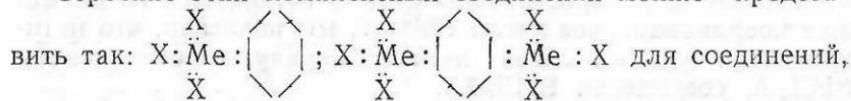
Получены смешанные комплексные соединения $SbCl_5 \cdot A \cdot B$, где $A = RCOOH$ или ROH , B — пиридин (53).

IV. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТРИГАЛОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ

Реакциям комплексообразования галогенидов трехвалентного мышьяка и сурьмы посвящена большая литература. Меншуткин в своей докторской диссертации исследовал методами термического анализа системы, образуемые галогенидами сурьмы с бензолом и его производными, и установил существование соединений $SbX_3 \cdot A$ и $2SbX_3 \cdot A$, где A — молекула органического вещества. Систематическое электрохимическое исследование растворов галогенидов мышьяка и сурьмы в различных органических кислород- и азот-содержащих веществах, выполненное Усановичем с сотрудниками, показало, что эти растворы проводят ток и что возникновение электропроводности связано с образованием солеобразных продуктов реакции $MeX_3 \cdot A$ и $2MeX_3 \cdot A$. В противоположность этим соединениям молекулярные соединения сурьмы с ароматическими углеводородами, описанные Меншуткиным, пока не проводят.

Такое различие в поведении растворов объясняется тем, что в проводящих растворах галогенидов мышьяка и сурьмы комплексообразование осуществляется за счет кислородного атома, а в непроводящих — за счет ненасыщенных связей углерода в бензольном кольце. Спектроскопические данные Раскина подтверждают такое объяснение.

Строение этих комплексных соединений можно предста-

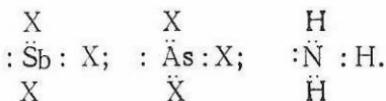


непроводящих ток; для соединений, проводящих ток:

$[MeX_2 \cdot A]^+ X^-$; $[MeX_2 \cdot A]^+ [MeX_4]^-$. Большое число работ посвящено исследованию свойств галогенидов мышьяка и сурьмы как ионизирующих растворителей — сольвосистемы (Яндер, Линквист, Гутман).

Галогениды мышьяка и сурьмы, как это будет показано

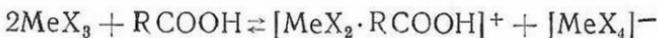
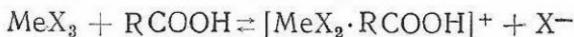
несколько позже, являются сильными апротонными кислотами. В списке кислот Льюиса SbX_3 и AsX_3 не фигурируют; электронные формулы этих соединений показывают, что мышьяк и сурьма обладают свободной парой электронов совершенно так же, как азот в аммиаке:



Следовательно, у этих веществ по Льюису можно, казалось бы, ожидать наличия основных свойств. Между тем, галогениды мышьяка и сурьмы являются типичными кислотами по Установичу.

В свое время нами были исследованы кислотно-основные реакции хлорной кислоты с уксусной кислотой и ее хлорзамещенными кислотами и установлено, что эти карбоновые кислоты, за исключением трихлоруксусной кислоты, по отношению к хлорной кислоте выступают в качестве оксониевых оснований, образуя с ней ацидные соли. Принимая во внимание эти данные, а также изложенные ранее соображения, мы сочли интересным для характеристики кислотно-основных взаимодействий исследовать поведение SbX_3 и AsX_3 по отношению к уксусной кислоте и ее хлорзамещенным [54—60].

Исследованиями электропроводности, вязкости и плотности растворов $AsCl_3$ и $SbCl_3$ в уксусной,mono-, ди- и трихлоруксусной кислотах, а также на основании данных термического анализа установлено, что во всех системах, за исключением $AsCl_3$ — $CH_2ClCOOH$ и $AsCl_3$ — CCl_3COOH , имеет место комплексообразование, приводящее к соединениям состава $MeX_3 \cdot RCOOH$ и $2MeX_3 \cdot RCOOH$. Во всех этих соединениях CH_3COOH , $CH_2ClCOOH$ и CCl_3COOH играют роль оксониевых оснований, а $SbCl_3$ и $AsCl_3$ — роль сильных кислот:



Сопоставление результатов показывает, что величина исправленной электропроводности в исследованных растворах падает при переходе от CH_3COOH к CCl_3COOH . Аналогичная картина наблюдается в системах, образуемых $HClO_4$, H_2SO_4 , $SnCl_4$ с уксусной кислотой и ее хлорзамещенными.

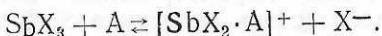
Такая закономерность вполне понятна, так как CH_3COOH в ряду $CH_3COOH > CH_2ClCOOH > CHCl_2COOH > CCl_3COOH$, расположенному по убывающим основным свойствам, занимает первое место и, следовательно, наиболее глубокое взаи-

действие должно происходить в системах $SbCl_3 - CH_3COOH$ и $AsCl_3 - CH_3COOH$.

Треххлористый мышьяк в противоположность $SbCl_3$ не проявляет кислотных свойств по отношению к $CH_2ClCOOH$ и CCl_3COOH . Это показывает, что $AsCl_3$ является более слабой кислотой, чем $SbCl_3$.

Насколько нам известно, комплексные соединения $SbCl_3 \cdot CCl_3COOH$ и $2SbCl_3 \cdot CCl_3COOH$ представляют первый случай, когда CCl_3COOH присоединяется в качестве аддента, т. е. выступает в качестве оксониевого основания. Для проверки правильности наших представлений о строении и электролитической диссоциации комплексных соединений типа $MeX_3 \cdot A$ и $2MeX_3 \cdot A$ исследован перенос уксусной кислоты в системе $SbCl_3 - CH_3COOH$. Для того, чтобы можно было проследить судьбу CH_3COOH при электролизе, мы применили CH_3COOH , меченую изотопом C^{14} . Опыты по переносу ионов показали, что уксусная кислота CH_3COOH переносится только к катоду, т. е. входит в состав катиона.

Таким образом, электролитическая диссоциация комплексных соединений $SbX_3 \cdot A$ происходит по уравнению:



ВЫВОДЫ

1. Представленные работы посвящены экспериментальному исследованию реакций комплексообразования галогенидов металлов IV и V групп с органическими веществами, принадлежащими к различным классам. При исследовании неводных растворов предложены некоторые приемы работы и методы исследования.

2. Произведен анализ уравнения Шредера и показано, что кривая ликвидуса (растворимости) в общем виде проходит через точку перегиба, положение которой на кривой определяется энтропией плавления. Проверка приложимости уравнения Шредера к реальным системам показала, что идеальные растворы представляют че сравнительно редко встречающийся случай, а довольно распространенную категорию и что уравнение Шредера при этом соблюдается без всяких концентрационных ограничений. Данна классификация кривых ликвидуса и показано, что ход кривой ликвидуса в системах с взаимодействием определяется составом образующихся соединений. Это положение дает возможность по ходу кривой установливать не только наличие взаимодействия, но и со-

став соединения (иногда даже в случае эвтектических диаграмм плавкости). Обращено внимание на то, что при работе с криоскопическими растворителями, обладающими большим молекулярным весом, необходимо производить расчеты по логарифмическому уравнению Шредера, а не по приближенной формуле.

3. Метод криоскопического титрования распространен на реакции осаждения. Реакции осаждения легко прослеживаются на кривых криоскопического титрования, так как на них появляются сингулярные точки, отвечающие составу соединений. Найден способ установления состава соединений в жидкой фазе двойной системы А—В действием на нее третьего вещества (С), способного с компонентами А и В образовывать соединения, нерастворимые в криоскопическом растворителе. Криоскопический метод применен для целей количественного анализа смесей органических веществ.

4. Теоретически установлены типы диаграмм депрессия — состав для идеального случая (отсутствие взаимодействия) и случаев взаимодействия. Показано, что системам с химическим взаимодействием соответствуют три типа диаграмм депрессия — с остатом. Один тип характеризуется падением, другой — постоянством и третий — ростом депрессии до точки эквивалентности.

На основе уравнения Шредера выведено уравнение, позволяющее теоретически рассчитывать кривые криоскопического титрования на всем протяжении концентраций.

5. Разработан способ расчета констант равновесия реакций комплексообразования на основании данных криоскопического титрования.

6. Показано, что величина «исправленной» или «приведенной» электропроводности прямо пропорциональна концентрации образующегося электролита и, следовательно, является качественной характеристикой глубины кислотно-основного взаимодействия и силы кислот или оснований.

7. Исследованы реакции комплексообразования тетрагалогенидов олова и титана с аддендами, принадлежащими к различным классам органических соединений. В основу выбора аддендов были положены представления об амфотерности как общем свойстве веществ.

8. Установлено, что реакции комплексообразования тетрагалогенидов олова и титана с аддендами типа органических окисей, мочевины и тиомочевины останавливаются на присоединении двух молекул, т. е. приводят к образованию соединений $\text{MeX}_4 \cdot 2\text{A}$. Органические соединения, содержащие в

своем составе две функциональные $C=O$ и $-CO-$ группы (если они расположены не слишком близко друг к другу) образуют также соединения эквимолекулярного состава $MeX_4 \cdot A$ димерного строения.

9. Реакции комплексообразования тетрагалогенидов металлов IV группы с аддендами, обладающими явно выраженной амфотерной природой (карбоновые кислоты, спирты, сложные эфиры, аминокислоты и диамины), приводят к образованию комплексных соединений с кажущимся аномальным координационным числом $MeX_4 \cdot 3AK$ и $MeX_4 \cdot 4AK$. Эти соединения являются продуктами вторичного кислотно-основного взаимодействия комплексных кислот $MeX_4 \cdot 2AK$ с избыточными молекулами аддента и имеют строение: $[MeX_4 \cdot AK(A)]^- \cdot AK_2^+$ и $[MeX_4(A)_2]^{2-} \cdot 2AK_2^+$, где A — анион органического соединения, K — водород или алкил-радикал. Эта схема электролитической диссоциации подтверждена изучением переноса ионов в растворах, в которых органический компонент был мечен изотопом C^{14} .

10. Исследовано взаимодействие комплексных кислот с различными органическими соединениями и получены комплексные соединения общей формулы $MeX_4 \cdot 2A \cdot B$ и $MeX_4 \cdot 2A \cdot 2B$, в которых адденды, находящиеся во внутренней сфере, отличаются от аддендов, присоединенных во внешней сфере. Получены смешанные комплексные соединения $MeX_4 \cdot A \cdot B$, строение которых пока не установлено.

11. Исследованы некоторые реакции вытеснения одних органических молекул, находящихся во внутренней сфере комплексов, другими. Показано, что органические молекулы, присоединенные к Me^{4+} , выполняют функцию оснований.

12. Установлено, что реакции комплексообразования тетрагалогенидов металлов с органическими веществами, обладающими выраженными амфотерными свойствами, сопровождаются реакциями сольволиза. Рассмотрены возможные механизмы сольволиза.

13. Исследованы реакции комплексообразования пятихлористой сурьмы с карбоновыми кислотами, спиртами и сложными эфирами. Установлено существование новых типов комплексных соединений $SbCl_5 \cdot 2A$, которые представляют собою электролиты. Получены комплексные соединения типа $SbCl_5 \cdot AK \cdot B$, где $AK = RCOOH, ROH, B = Py$.

14. Исследованы реакции комплексообразования треххлористой сурьмы и мышьяка с карбоновыми кислотами и установлено существование соединений $MeX_3 \cdot A$ и $2MeX_3 \cdot A$, строения $[MeX_2 \cdot A]^+ X^-$ и $[MeX_2 \cdot A]^+ [MeX_4]^-$. Строение этих сое-

динений подтверждено изучением переноса ионов с использованием органического компонента, меченого C^{14} . Показана полная аналогия в поведении карбоновых кислот по отношению к $AsCl_3$ или $SbCl_3$ и по отношению к сильным протонным кислотам $HClO_4$ и H_2SO_4 .

15. Описано около 150 комплексных соединений, часть из которых принадлежит к новым типам.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Анализ уравнения Шредера (совместно с М. Усановичем). Вестник АН КазССР, 4(85), 64—66 (1952).
2. Об эвтектических диаграммах плавкости двойных систем. Сообщение I. Изв. АН КазССР, вып. 1(11), 3—11 (1957).
3. Об эвтектических диаграммах плавкости двойных систем. Сообщение II. (совместно с Д. Перминовой). Изв. АН КазССР, вып. 1/11, 11—18 (1957).
4. Диаграммы плавкости систем, содержащих гексахлорэтан. III. ЖОХ, 26, 3247—3255 (1956) (совместно с Л. Шефер).
5. Криоскопическое титрование (совместно с М. Усановичем, Ю. Невской). ДАН, 98, № 4, 617—618 (1954).
6. Криоскопическое исследование реакций комплексообразования (совместно с Т. Медведевой и И. Литвяк). Журн. физ. химии, 34, 2727—2735 1960.
7. Криоскопическое титрование смесей органических веществ (совместно с Ю. Невской). Журн. прикл. химии, 11, 2805—2808 (1960).
8. Криоскопическое определение цинеола (совместно с Ю. Невской) Изв. АН КазССР, 2/20, 33—37 (1962).
9. О криоскопическом методе физико-химического анализа (классификация диаграмм) (совместно с Я. А. Фиалковым). Журн. физ. химии, 33, 184—191 (1959).
10. Расчет констант равновесия по кривым криоскопического титрования (Т. Н. Сумарокова), ЖФХ, (1963).
11. О ходе кривых ликвидуса диаграмм состояния систем с химическим взаимодействием. Журн. неорг. хим. 5, вып. 7, 1572—1576 (1960).
12. Двойные системы с хлорной кислотой. Изв. АН КазССР, сер. хим., вып. 3, 33—39 (1949).
13. Об амфотерности водородных кислот, Изв. АН КазССР, сер. хим. вып. 1(19), 7—31 (1961).
14. К методике криоскопических измерений (совместно с Г. И. Арсено-вым). Журн. физ. химии, 32, № 5, 1353—1354 (1958).
15. Исследования в области природы растворов и физико-химического анализа. Изв. АН КазССР, сер. хим., вып. 2 (18), 21—26 (1960).
16. Комплексные соединения галогенидов олова и титана с органическими веществами, содержащими $C=O$ и $-SOC-$ группы (совместно с Ю. А. Невской и Э. Ш. Ярмухамедовой). ЖОХ, 30, 1705—1713. 1960.
17. Комплексные соединения $SnCl_4$, $SnBr_4$ и $TiCl_4$ с цинеолом (совместно с Ю. А. Невской). ЖОХ, 27, 3375—3379, 1957.
18. Комплексные соединения $SnCl_4$ и $SnBr_4$ с димедоном и терпинеолом (совместно с Ю. А. Невской). ЖОХ, 31, 348—351 (1961).
19. Комплексные соединения хлорного и бромного олова с мочевиной (совместно с Э. Ш. Ярмухамедовой). ЖОХ, 28, 1410—1412 (1958).

20. Комплексные соединения хлорного и бромного олова с тиомочевиной (совместно с Э. Ш. Ярмухамедовой). ЖХХ, 26, 3291—3294 (1956).
21. Инфракрасные спектры поглощения комплексов мочевины и тиомочевины с хлорным и бромным оловом (совместно с Д. С. Быстровым, В. Н. Филимоновым). Оптика и спектр., 9, 460—466, 1960.
22. Двойные системы, образуемые SnCl_4 с карбоновыми кислотами жирного ряда. Сообщение I. (совместно с Ф. А. Яковлевой). Изв. АН КазССР, сер. хим., вып. 6, 39—53, 1953.
23. Двойные системы, образуемые SnCl_4 с карбоновыми кислотами жирного ряда. Сообщение II. (совместно с Ф. А. Яковлевой). Изв. АН КазССР, сер. хим., вып. 6, 54—68, 1953.
24. Криоскопическое исследование систем $\text{SnCl}_4-\text{RCOOH}$ (совместно с И. Г. Литвак и Т. Ф. Валежаниной). Журн. физ. хим. 34, 2723—2726, 1960.
25. О комплексных соединениях SnCl_4 , SbCl_3 и AsCl_3 с некоторыми органическими кислотами (совместно с Ф. А. Яковлевой). Изв. сект. платины АН СССР, вып. 25, 85—91, 1950.
26. Электропроводность, вязкость и плотность систем $\text{SnBr}_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{SnBr}_4-\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, $\text{SnBr}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ (совместно с А. К. Нурмаковой). ЖХХ, 30, 29—37 (1960).
27. Двойные системы, образуемые SnCl_4 , SbCl_3 и AsCl_3 . I. Система $\text{SnCl}_4-\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ (совместно с М. И. Усновичем и В. В. Глущенко). ЖХХ, 21, 981—984, 1951.
28. Двойные системы, образуемые SnCl_4 , SbCl_3 , AsCl_3 . II. Системы $\text{SnCl}_4-\text{C}_2\text{Cl}_3\text{COOH}$ и $\text{SnCl}_4-\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ (совместно с М. И. Усновичем). ЖХХ, 21, 984—987, 1951.
29. Плавкость, вязкость и плотность систем $\text{SnBr}_4-\text{CH}_2\text{BrCOOH}$ и $\text{SbBr}_3-\text{CH}_2\text{BrCOOH}$ (совместно с Н. В. Хахловой). ЖХХ, 26, 2690—2693, 1956.
30. Электропроводность, вязкость и плотность систем $\text{SnCl}_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{SnCl}_4-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$. I (совместно с Ю. А. Невской). ЖХХ, 30, 3526—3531, 1960.
31. Электропроводность, вязкость и плотность систем $\text{SnCl}_4-\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{SnCl}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$. II (совместно с Ю. А. Невской). ЖХХ, 31, 345—348, 1961.
32. О взаимодействии хлорного олова со сложными эфирами. I (совместно с Р. Г. Омаровой). ЖХХ, 29, 1430—1437, 1959.
33. О взаимодействии хлорного олова со сложными эфирами. II. (совместно с Р. Г. Омаровой и Н. Т. Кузьменко). ЖХХ, 29, 1437—1442, 1959.
34. Спектры комбинационного рассеяния систем, образуемых хлорным оловом со сложными эфирами. I (совместно с А. Д. Дембицким). Оптика и спектроскопия, 12, вып. 3, 369—375, 1962.
35. Спектры комбинационного рассеяния систем, образуемых хлорным оловом со сложными эфирами. II (совместно с А. Д. Дембицким). Оптика и спектроскопия, 12, вып. 4, 32—36, 1962.
36. О строении комплексных соединений хлорного олова со сложными эфирами (совместно с А. Д. Дембицким и М. И. Усновичем), ДАН СССР, 137, 1357—1360, 1961.
37. Об электролитической диссоциации комплексных соединений олова и сурьмы (совместно с М. И. Усновичем и В. В. Клиновым), ДАН СССР, 113, 364—365, 1957.
38. Об электролитической диссоциации комплексных соединений хлорного олова (совместно с М. И. Усновичем и В. В. Клиновым). Изв. АН КазССР, сер. хим., вып. 2 (12), 3—13, 1957.
39. Об оксониевых соединениях сложных эфиров с органическими кисло-

- тами. II. Система цетилацетат — уксусная кислота (совместное с К. Б. Биляловым). ЖОХ, 25, 477—479, 1955.
40. О комплексных соединениях $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot \text{B}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot 2\text{B}$. Сообщение I (совместно с И. Г. Литвяк). Изв. сектора платины АН СССР, вып. 27, 127—136, 1952.
41. О комплексных соединениях $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot \text{B}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot 2\text{B}$. Сообщение II (совместно с Л. И. Максай). Изв. сект. платины АН СССР, вып. 27, 137—151, 1952.
42. О комплексных соединениях олова. III (совместно с И. Г. Литвяк) ЖОХ, 27, 837—840, 1957.
43. О комплексных соединениях олова. IV (совместно с И. Г. Литвяк), ЖОХ, 27, 1125—1130, 1957.
44. О комплексных соединениях олова. V (совместно с Т. В. Медведевой и И. Г. Литвяк). ЖОХ, 30, 1698—1704, 1960.
45. Комплексные соединения хлорного и бромного олова с гликоколем (совместно с Э. Ш. Ярмухамедовой). ЖОХ, 26, 3295—3301, 1956.
46. О строении комплексного соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (совместно с В. В. Клиновым и М. И. Усановичем). ЖОХ, 30, 1334—1336, 1960.
47. О взаимодействии хлорного и бромного олова с аминокислотами (совместно с Э. Ш. Ярмухамедовой). ЖОХ, 30, 2441—2448, 1960.
48. О взаимодействии тетрагалогенидов олова и титана с динаминами. I. Этилендинамин (Совместно с Д. С. Сакеновой). ЖОХ, 32, 3—9, 1962.
49. О соединениях типа $\text{SnX}_4 \cdot \text{A} \cdot \text{B}$ (совместно с И. Г. Литвяк). ЖОХ, 31, 352—354, 1961.
50. О взаимодействии нитрометана с аминами (совместно с И. Г. Литвяк). Изв. АН КазССР, сер. хим., вып. 1 (21), 22—31, 1962.
51. Реакции комплексообразования пятихлористой сурьмы. I. Карбоновые кислоты (совместно с М. И. Усановичем, А. К. Нурмаковой). ЖОХ, 31, 3493—3500, 1961.
52. Реакции комплексообразования пятихлористой сурьмы. II. Сложные эфиры и спирты (совместно с А. К. Нурмаковой и М. И. Усановичем). Изв. АН КазССР, сер. хим., вып. 1 (21), 32—43, 1962.
53. Реакции комплексообразования пятихлористой сурьмы. III. Комплексные соединения $\text{SbCl}_5 \cdot \text{AK} \cdot \text{B}$ (совместно с А. К. Нурмаковой и М. И. Усановичем). ЖОХ — (1963).
54. Двойные системы, образуемые SnCl_4 , SbCl_3 и AsCl_3 . III. Система $\text{SbCl}_3 - \text{CH}_3\text{COOH}$ (совместно с М. И. Усановичем). ЖОХ, 21, 987—990, 1951.
55. Двойные системы, образуемые SnCl_4 , SbCl_3 и AsCl_3 . IV. Система $\text{SbCl}_3 - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ (совместно с М. И. Усановичем). ЖОХ, 21, 1214—1218, 1951.
56. Двойные системы, образуемые SnCl_4 , SbCl_3 и AsCl_3 . V. Система $\text{SbCl}_3 - \text{CCl}_3\text{COOH}$ (совместно с М. И. Усановичем). ЖОХ, 21, 1219—1222, 1951.
57. Двойные системы, образуемые SnCl_4 , SbCl_3 и AsCl_3 . VI. Система $\text{AsCl}_3 - \text{CCl}_3\text{COOH}$ (совместно с А. Бабковым). ЖОХ, 21, 1375—1376, 1951.
58. Двойные системы, образуемые SnCl_4 , SbCl_3 и AsCl_3 . VII. Системы $\text{AsCl}_3 - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ и $\text{AsCl}_3 - \text{CH}_3\text{COOH}$ (совместно с В. В. Глушенко). ЖОХ, 21, 1376—1380, 1951.
59. К вопросу о существовании четыреххлористой сурьмы (совместно с М. И. Усановичем и М. Б. Бекетовым). Изв. АН КазССР, сер. хим., вып. 7, 3—8, 1953.

60. К вопросу о строении комплексных соединений сурьмы (совместно с М. И. Усановичем и В. В. Климовым). Изв. АН КазССР, сер. хим., вып. 2 (12), 14—19, 1957.

ДОКЛАДЫ И ВЫСТУПЛЕНИЯ

1. Об амфотерности уксусной кислоты и ее хлорзамещенных. Юбилейная сессия КазГУ, 1947. Алма-Ата.
2. Комплексные соединения SnCl_4 и SbCl_3 с жирными кислотами. IV Всесоюзное совещ. по химии комплексных соединений, 1948, г. Ленинград.
3. О кислотных свойствах SnCl_4 , SbCl_3 и AsCl_3 . Физико-химический институт им. Карпова, ИОНХ АН СССР, 1948, Москва.
4. Системы, образуемые галогенидами олова и сурьмы с кислотами (Иванов. и Алма-Ат. отд. Менд. о-ва, 1948).
5. О комплексных соединениях хлорного олова $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A}\cdot\text{B}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A}\cdot 2\text{B}$. ИОНХ АН СССР и Физико-хим. ин-т им. Карпова, 1951, Москва).
6. О кривых ликвидуса, ИОНХ АН СССР, секция физ. хим. ан. Москва, 1951.
7. Об амфотерности, Дискуссия по кислотам и основаниям, Алма-Ата, 1953.
8. О диаграммах плавкости двойных систем. Всесоюзное совещ. по свойствам жидкой стали, Москва, 1953, Тезисы докл.
9. О криоскопии, III Всесоюзн. совещ. по ФХА. Москва. Тезисы доклада, стр. 156.
10. О строении комплексных соединений галогенидов олова, VII Всесоюзн. совещ. по хим. комплексн. соединений, Ленинград, 1956. Тезисы доклада, стр. 114—115.
11. О комплексных соединениях элементов IV и V групп, Юбилейная сессия, посвящен. 40-летию Вел. Окт. револ., Алма-Ата, 1957.
12. Криоскопический метод исследования реакций комплексообразования в растворах. Совещ.—дискуссия по методам изучения комплексообраз. в растворах. Иваново, 1958.
13. Комплексные соединения пятихлористой сурьмы с карбоновыми кислотами и спиртами. VIII Всесоюзн. сов. по химии комплексных соединений 1959, Киев, Тезисы доклада, стр. 156.
14. Комплексные соединения галогенидов олова с некоторыми оксониевыми основаниями (совместно с Ю. А. Невской). Там же, стр. 138.
15. О взаимодействии галогенидов Sn^{4+} с аминами и аминокислотами (совместно с И. Г. Литвяк и Э. Ш. Ярмухamedовой). Там же, стр. 138.
16. О границах применимости законов идеальных растворов. IV Совещание по жидкому состоянию. г. Киев, 1959. Тезисы доклада, стр. 23.
17. Расчет констант равновесия по данным криоскопического титрования. Объедин. семинар по физической химии, г. Алма-Ата, 1961 г.

Сдано в набор 7/І 1963 г. Подписано к печати 23/І 1963 г. Формат 60×90^{1/16}.
Физ. л. 2,75. Бум. л. 1,37. Уч.-изд. л. 2,6. Тираж 200. УГ00609.
Зак. 329.

Типография Издательства АН КазССР. Алма-Ата, ул. Шевченко, 28.