

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ЭТИЛЕНПИРИДИНИЯ С МИНЕРАЛЬНЫМИ СОЛЯМИ

И. И. МОЛОДЫХ

Хлористый этиленпиридиний описан И. Давидсоном [2] в 1862 году. Им же был получен соответствующий хлороплатинат.

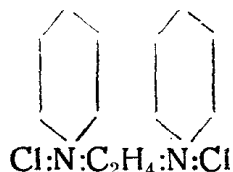
Для приготовления исходного продукта смешивались свежеперегнанные пиридин с хлористым этиленом в отношении 2:1 молю и небольшим количеством этилового спирта.

Смесь в закрытой склянке погружалась в водяную баню и нагревалась до 100° в течение многих часов. Хлористый этиленпиридиний выделялся в двух формах: 1) в виде белых, блестящих листочков; 2) в виде тонких, длинных, прозрачных игол, содержащих 2 моля кристаллизационной воды. Температура плавления выше 251°. При нагревании, начиная от 150°, вещество темнеет, при 251°—чернеет, но не плавится. Легко растворяется в воде, слабее—в спирте.

Анализ комплекса

Навеска 0,1933 г; AgCl 0,2150 г; Cl 0,05318 г;
найденно Cl 27,51%, вычислено Cl 27,58%.

На основании представлений Льюиса-Сиджвика [3, 1] формулу строения полученного соединения можно представить следующим образом:



С хлористым этиленпиридинином и галогенидами металлов получены нижеследующие комплексы (табл. 1):

Т а б л и ц а 1

№ п. п.	Формула комплекса	Цвет комплекса	Растворимость в воде
1	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{CuCl}_4]''$	лимонно-желтый	легко растворим
2	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{CuBr}_2\text{Cl}_2]''$	красно-коричневый	"
3	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{ZnCl}_4]''$	белый с розовым оттенком	очень легко растворим
4	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{CdCl}_3]_2'$	"	растворим
5	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{dBr}_2\text{Cl}_2]''$	"	"
6	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot 3\text{HgCl}_2$	белый	трудно растворим
7	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{MnCl}_4]''$	желтоватый	легко растворим
8	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{CoCl}_4]''$	синий	"
9	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{Bi}(\text{OH})\text{Cl}_4]''$	белый	трудно растворим
10	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{BiCl}_5]''$	"	"
11	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_4]'' \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	фиолетовый	легко растворим
12	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{CrCl}_3]'' \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	"
13	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_4]''$	оранжевый	"
14	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{FeCl}_5]''$	желтый	"

Комплексы с хлоридами двухвалентных металлов

1. Комплекс $[(C_5H_5N)_2C_2H_4] \cdots [CuCl_4]''$

получен сливанием концентрированных водных растворов компонентов в отношении 1:1 с последующим выпариванием на водяной бане до начала кристаллизации.

При охлаждении этого раствора выделялись блестящие, лимонно-жёлтые таблички, легко растворимые в воде, ацетоне, слабо—в спирте.

Анализ комплекса

Определение меди

Осаждён сульфид меди, который прокаливанием переведён в окись.

Навеска 0,2812 г; окись меди 0,0570 г; меди 0,04554 г;

Найдено Cu 16,19%; вычислено Cu 16,24%.

Определение хлора

Навеска 0,1177 г; AgCl 0,1716 г; Cl 0,0424 г;

найден Cl 35,99%; вычислено Cl 36,21%.

2. Комплекс $[(C_5H_5N)_2C_2H_4] \cdots [CuBr_2Cl_2]''$

получался прибавлением при тщательном перемешивании измельчённой бромной меди к спиртовому раствору хлористого этиленпиридиния в виде кристаллического осадка красно-коричневого цвета. Температура плавления 210°. Легко растворим в воде и слабо в спирте.

Анализ комплекса

Определение меди

Осаждён сульфид меди. Переведён прокаливанием в окись меди.

Навеска 0,3603 г; окись меди 0,0599 г; меди 0,04785 г;

найден Cu 13,28%; вычислено Cu 13,23%.

Определение хлора и брома

Навеска 0,1171 г; AgCl + AgBr 0,1577 г; переведено в AgCl 0,1365 г;

AgBr 0,0896 г; Br 0,03814 г;

AgCl 0,0682 г; Cl 0,01685 г;

найден Cl 14,38%; вычислено Cl 14,76%;

Br 32,57%; Br 33,28%.

3. Комплекс $[(C_5H_5N)_2C_2H_4] \cdots [ZnCl_4]''$

получен прибавлением мелкорастёртого хлорида цинка к насыщенному водному раствору хлористого этиленпиридиния с последующим выпариванием смеси до начала кристаллизации.

Мелкие, хорошо образованные блестящие кристаллы с розовым оттенком выделялись почти при полном испарении воды.

Комплекс сильно растворим в воде, слабее—в спирте.

Анализ комплекса

Определение цинка

Навеска 0,2950 г; ZnS 0,0734 г; Zn 0,04923 г;
найден Zn 16,69%; вычислено Zn 16,62%.

Определение хлора

Навеска 0,0938 г; AgNO₃ 0,1629 г; Cl 0,03401 г;
найден Cl 36,25%; вычислено Cl 36,06%.

4. Комплекс [(C₅H₅N)₂C₂H₄] · [CdCl₃]₂'

выделялся при смешении концентрированных водных растворов компонентов в виде белых блестящих чешуек. Не плавится при 250°. В воде растворим. При продолжительном хранении слегка желтеет.

Анализ комплекса

Определение кадмия

Навеска 0,1568 г; CdSO₄ 0,1046 г; Cd 0,05637 г;
найден Cd 35,95%; вычислено Cd 36,03%.

Определение хлора

Навеска 0,1039 г; AgCl 0,1428 г; Cl 0,03532 г;
найден Cl 34%; вычислено Cl 34,1%.

5. Комплекс [(C₅H₅N)₂C₂H₄] · [CdBr₂Cl₂]"

получался смешиванием концентрированных водных растворов компонентов в виде блестящих, мелких, хорошо образованных кристаллов белого цвета с розовым оттенком. При долгом хранении в эксикаторе поверхность становится матовой. Не плавится при 250°. Растворим в кипящей воде, в спирте малорастворим.

Анализ комплекса

Определение кадмия

Навеска 0,2131 г; CdSO₄ 0,0837 г; Cd 0,0449 г;
найден Cd 21,07%; вычислено Cd 21,17%.

Определение хлора и брома

Навеска 0,1322 г; AgCl + AgBr 0,1649 г; переведено в AgCl 0,1420 г;
AgBr 0,0939 г; Br 0,03996 г;
AgCl 0,0710 г; Cl 0,01756 г;
найден Cl 13,28%; вычислено Cl 13,40%.
Br 30,23%; Br 30,20%.

6. Комплекс [(C₅H₅N)₂C₂H₄Cl₂] · 3HgCl₂

получен при сливании водных или спиртовых растворов компонентов в отношении 1:3. Выпадает белый кристаллический осадок, состоящий из блестящих мелких чешуек. Трудно растворим в воде и спирте.

Анализ комплекса

Определение ртути

Навеска 0,1320 г; HgS 0,0886 г; Hg 0,07432 г;
найденно Hg 56,30%; вычислено Hg 56,15%.

Определение хлора

Навеска 0,2545 г; AgCl 0,2714 г; Cl 0,06713 г;
найденно Cl 26,37%; вычислено Cl 26,46%.

При растворении комплекса в разбавленной азотной кислоте определяется 13,31% хлора. Поэтому пришлось сначала осадить ртуть сероводородом. Избыток сероводорода удалялся медным купоросом, после чего был осажен хлор нитратом серебра.

7. Комплекс $[(C_5H_5N)_2C_2H_4] \cdot [MnCl_4]$

выделялся в виде мелкокристаллического осадка при прибавлении тонкоизмельченного хлорида марганца к спиртовому раствору хлористого этиленипиридиния. Комплекс слегка желтоватый, не плавится при 240°. Легко растворим в воде, слабо—в спирте.

Анализ комплекса

Определение марганца

Навеска 0,1944 г; $MnSO_4$ 0,0755 г; Mn 0,02747 г;
найденно Mn 14,13%; вычислено Mn 14,08%.

Определение хлора по Фольгарду

Навеска 0,0654 г; $AgNO_3$ 0,1343 г; Cl 0,0239 г;
найденно Cl 36,67%; вычислено Cl 37,03%.

Из водных растворов компонентов после выпаривания комплекс кристаллизовался с 6 молекулами воды в прозрачных длинных иглах. Кристаллы легко теряли воду даже при стоянии в эксикаторе, становясь при этом мутными.

Определение кристаллизационной воды

Навеска 2,8 г; вес высушенного комплекса 2,180 г; потеря при высушивании 0,620 г;

$$\frac{2,180 \text{ г} - 0,620 \text{ г}}{382,95 \text{ X}} \quad X = 108,9 \text{ г, т. е. 6 молей.}$$

Найдено H_2O 22,14%; вычислено 22%.

8. Комплекс $[(C_5H_5N)_2C_2H_4] \cdot [CoCl_4]$

получен при смешивании водных растворов компонентов с последующим выпариванием смеси на водяной бане до начала кристаллизации. Выделялись мелкие хорошо образованные кристаллы синего цвета. Комплекс несколько гигроскопичен. Легко растворим в воде, мало растворим в спирте.

Анализ комплекса

Определение кобальта

Навеска 0,1264 г; $CoSO_4$ 0,0505 г; Co 0,01921 г;
найденно Co 15,19%; вычислено Co 15,23%.

Определение хлора

Навеска 0,1185 г; AgCl 0,1747 г; Cl 0,0432 г;
найден Cl 36,47%; вычислено Cl 36,65%.

Комплексы с хлоридами трёхвалентных металлов

Эти комплексы получились двух видов: $R \cdot [(MeOH)Cl_3]$ и $R \cdot [MeCl_3]$.

9. Комплекс $[(C_5H_5N)_2C_2H_4] [Bi(OH)Cl_4]$

получен смешиванием спиртового раствора хлористого этиленпиридиния с подкисленным раствором хлорида висмута в виде белого порошкообразного осадка. Нагретый до 169° начинает темнеть и размягчается, затем в размягчённой массе образуются пузырьки и, наконец, при 200° вещество чернеет. Трудно растворим в воде и спирте. Растворяется в разбавленных соляной и азотной кислотах. Кристаллизационной воды не содержит.

Анализ комплекса

Определение висмута

Навеска 0,1450 г; Bi_2S_3 0,0675 г; Bi 0,05487 г;
найден Bi 37,87%; вычислено Bi 37,72%.

Определение хлора

Навеска 0,1874 г; AgCl 0,1950 г; Cl 0,04822 г;
найден Cl 25,74%; вычислено Cl 25,61%.

10. Комплекс $[(C_5H_5N)_2C_2H_4] [BiCl_5]$.

Если предыдущий комплекс перекристаллизовать из концентрированной соляной кислоты, то выпадают тонкие, нежные иголки белого цвета. При действии воды вещество не показывает заметного гидролиза. Растворимо в разбавленных соляной и азотной кислотах.

Анализ комплекса

Определение висмута

Навеска 0,1844 г; Bi_2S_3 0,0824 г; Bi 0,06698 г;
найден Bi 36,33%; вычислено Bi 36,51%.

Определение хлора по Фольгарду

Навеска 0,0980 г; $AgNO_3$ 0,14616 г; Cl 0,0305 г;
найден Cl 31,06%; вычислено Cl 30,96%.

11. Комплекс $[(C_5H_5N)_2C_2H_4] [Cr(OH)Cl_4] \cdot 2H_2O$

В спиртовой раствор хлористого этиленпиридиния вносился при перемешивании измельчённый хлорид хрома, и смесь нагревалась на водяной бане до полного растворения. Раствор сильно выпаривался. Образовавшийся фиолетовый комплекс после отделения от маточного раствора прожимался через фильтровальную бумагу и сушился в эксикаторе над серной кислотой.

Анализ комплекса

Определение кристаллизационной воды

Навеска 1,5163 г; потеря воды при нагревании 0,1263 г; на моль безводной соли воды приходится 36,08 г, что соответствует двум молям.

Определение хрома

Навеска 0,1202 г; Cr_2O_3 0,0240 г; Cr 0,01642 г;
найден Cr 13,66%; вычислено Cr 13,1%.

Определение хлора по Фольгарду

Навеска 0,1036 г; AgNO_3 0,1730 г; Cl 0,03611 г;
найден Cl 34,85%; вычислено Cl 35,73%.

12. Комплекс $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] [\text{CrCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

получен из предыдущего путем перекристаллизации его из концентрированной соляной кислоты. Высушен в эксикаторе над серной кислотой. Содержит два моля кристаллизационной воды. Определить температуру плавления в капиллярах не удалось. В воде оба комплекса хрома легко растворимы.

Анализ комплекса

Определение кристаллизационной воды

Навеска 1,4728 г; потеря при нагревании 0,1152 г;
найден H_2O 7,82%; вычислено H_2O 7,97%, что соответствует двум молям кристаллизационной воды.

Определение хрома

Навеска 0,1272 г; Cr_2O_3 0,0241 г; Cr 0,01649 г;
найден Cr 12,96%; вычислено Cr 12,52%.

Определение хлора

Навеска 0,1056 г; AgCl 0,1769 г; Cl 0,04443 г;
найден Cl 42,16%; вычислено Cl 42,68%.

13. Комплекс $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_4] [(\text{FeOH})\text{Cl}_4]$

образуется при введении в подкисленный спиртовый раствор хлористого этиленпиридиния тонкорастёртого хлорного железа при тщательном перемешивании. Получается яркооранжевый порошок с температурой плавления 216,5°.

Анализ комплекса

Определение железа

Навеска 0,6034 г; Fe_2O_3 0,1209 г; Fe 0,0845 г;
найден Fe 14,01%; вычислено Fe 13,94%.

Определение хлора

Навеска 0,2582 г; AgCl 0,3698 г; Cl 0,0915 г;
найден Cl 35,44%; вычислено 35,39%.

14. Комплекс $[(C_5H_5N)_2C_2H_4][FeCl_5]$.

При перекристаллизации предыдущего соединения из концентрированной соляной кислоты выделялся комплекс в виде желтого кристаллического осадка, легко растворимого в воде.

Анализ желтого комплекса

Определение железа

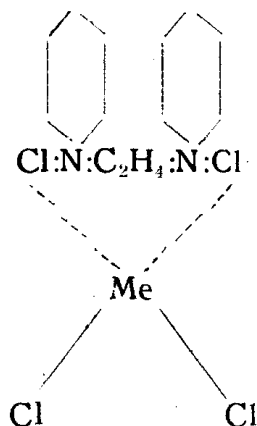
Навеска 0,4143 г; Fe_2O_3 0,0804 г; Fe 0,05622 г;
найден Fe 13,57%; вычислено Fe 13,31%.

Определение хлора

Навеска 0,0888 г; AgCl 0,1508 г; Cl 0,3729 г;
найден Cl 42,0%; вычислено Cl 42,29%.

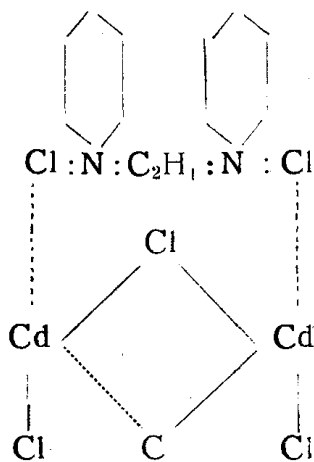
Выводы

1. Получены и исследованы комплексы галогенидов некоторых металлов с производными пиридина. Координационным числом большинства из них является 4. Общая формула их типа $R \cdot MeCl_4$ может быть структурно представлена следующим образом:

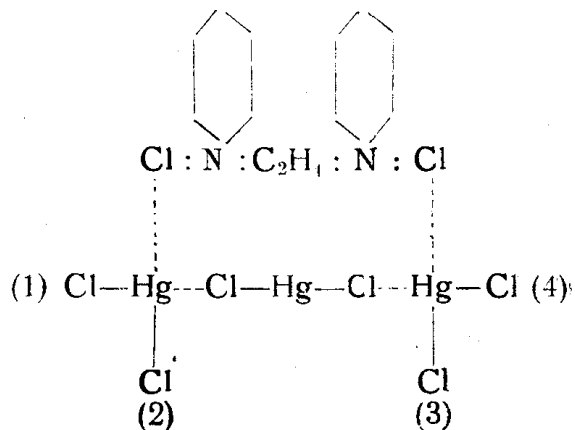


На основании данных анализа для некоторых комплексов приходится допустить координационное число 5.

2. Комплексы хлористого этиленпиридиния имеют довольно разнообразный состав. Так, хлористый кадмий присоединяется в количестве двух, хлорная ртуть—трех молей на моль органического вещества. Если структуру кадмиевого комплекса принять следующей:

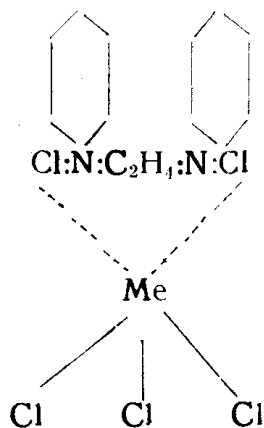


а ртутного выразить формулой строения:



то координационные числа кадмия и ртути остаются равными четырём, и легко объясняется тот факт, что при определении хлора в ртутном комплексе без предварительного разрушения его осаждаются только половинное количество, то есть ионогенными являются лишь 1, 2, 3, 4 хлоры, находящиеся во внешней части.

3. Соединения хлористого этиленпиридиния с хлоридами трёхвалентных металлов имеют координационное число 5 и строение их может быть представлено следующим образом:



4. Все комплексы этой группы обладают высокой температурой плавления.

5. Почти все полученные соединения галогенидов металлов с хлористым этиленпиридинием хорошо кристаллизуются.

6. Труднорастворимыми в воде являются комплексы с галогенидами висмута, ртути, малорастворимы также комплексы с бромидом и хлоридом кадмия. В абсолютном спирте все комплексы мало или почти не растворяются, за исключением комплекса с бромидом меди, который окрашивает спирт в желтый цвет. Лёгкая растворимость некоторых комплексов в продажном спирте объясняется присутствием в нём воды.

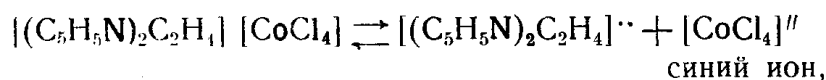
Вследствие малой растворимости описанных комплексов в абсолютном спирте провести определения молекулярного веса эбулиоскопическим способом и измерения электропроводности с достаточной точностью не удалось.

В ацетоне хорошо растворяются комплексы с хлоридами марганца и хрома, значительно слабее—с хлоридом цинка, хлоридом железа и галогенидами меди, остальные же слабо или почти не растворимы.

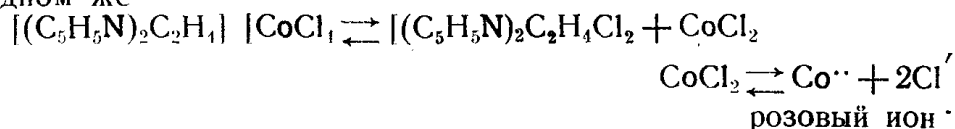
Необходимо отметить тот факт, что при растворении окрашенных комплексов кобальтового и медных в холодном ацетоне, у первого окраска слабо-розовая, которая при кипячении становится голубой; у медных комплексов холодный раствор в ацетоне зеленоватый и горячий—жёлтый.

При охлаждении первоначальная окраска появляется вновь. Это указывает на то, что холодный ацетон, как и вода, расщепляет молекулы комплексов на составляющие их компоненты, что можно выразить следующими уравнениями:

а) в горячем ацетоне



б) в холодном же



Очень возможно, что некоторые отличия соединений этиленпиридиния от аналогичных комплексов других производных пиридина могут быть объяснены циклической группировкой, возникающей около цепи—CH₂—CH₂—.

Большое значение циклических группировок отмечалось С. М. Иергенсеном, А. Вернером [1] и особенно подробно обосновывает их роль Л. А. Чугаев в своей работе „Исследования в области комплексных соединений“ [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии, ОНТИ, 1936; Статья Григберга А. А. О природе сил комплексообразования, ОНТИ, стр. 385—386.
2. Davidson J. „Ann. d. Chem. u. Pharm“, 1862 г., 121, стр. 255.
3. Сиджвик Н. В. Природа связей в химических соединениях, ОНТИ, 1936.
4. Чугаев Л. А. Исследования в области комплексных соединений, 1906 стр. 123—126.