

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРОХИНОН И РЕЗОРЦИНХИНОЛИНА С МИНЕРАЛЬНЫМИ СОЛЯМИ

И. И. Молодых и А. Е. Лапина

ВВЕДЕНИЕ

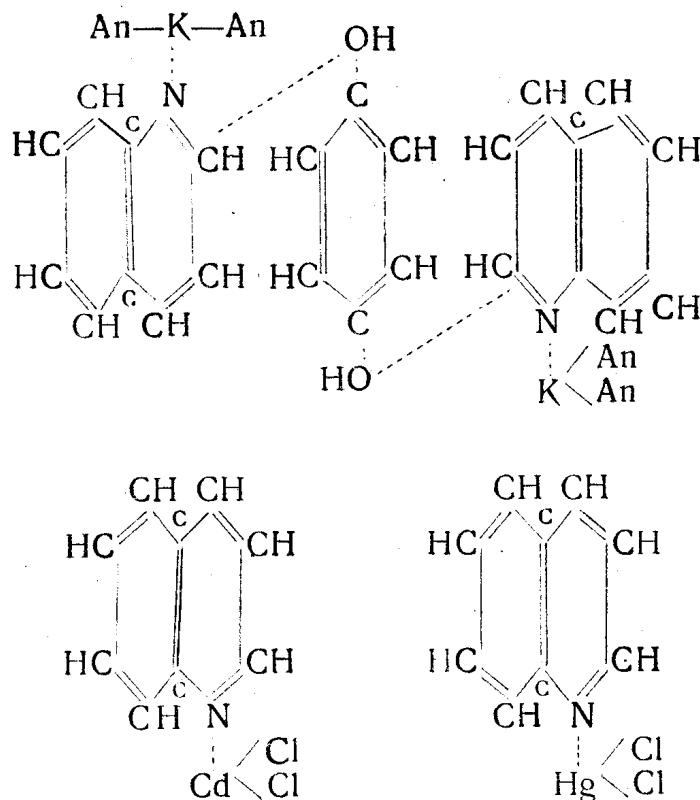
Различные металлы обладают неодинаковой способностью к комплексообразованию. Комплексные соединения, в которых роль центрального атома играл бы щелочной металл, встречаются в значительно меньшем количестве, чем таковые же с атомами тяжелых металлов в ядре. При рассмотрении ряда напряжений обнаруживается, что склонность к образованию комплексных соединений возрастает с убыванием электросродства, которое находится в известной зависимости от атомного объема. У щелочных металлов электросродство наибольшее, а поэтому они обладают тенденцией переходить непосредственно в состояние ионов, наоборот, металлы с малым объемом атома (Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt и др.) нуждаются для перехода в ионное состояние в увеличении такового, что и достигается путем образования комплекса. Комплексные соединения бывают самой различной прочности. Наряду с крайне непрочными существуют и такие, распадение которых на составляющие их компоненты требуют больших усилий. Устойчивость комплексных соединений имеет большое значение в области аналитической химии при качественном открытии и количественном определении соответствующих металлов. Несомненно, что изучение соединений, образуемых теми или иными органическими веществами с минеральными солями, имеет все большее и большее значения для развития аналитических методов работы.

Исследования в области соединений четырехзамещенных аммониев с минеральными солями дали достаточное количество подобных комплексов, но все они, являясь соединениями более или менее растворимыми в воде, не имеют практического применения. Задачей настоящей работы была попытка получения тройных комплексных соединений, обладающих трудной растворимостью.

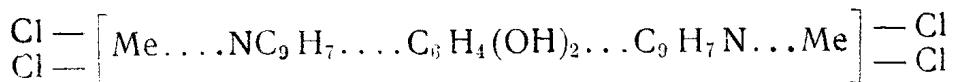
В качестве объектов для исследования служили комплексные соединения минеральных солей с усложненными третичными циклическими аминами, а именно, с гидрохинон- и резорцин-хинолином. Для полученных комплексных соединений можно предположить несколько структурных формул. Из них наиболее вероятной можно считать структуру I.

В пользу такого строения говорит факт существования солей $C_9H_7N \cdot HgCl_2$ и $C_9H_7N \cdot CdCl_2$, полученных в результате соединения хинолина с $HgCl_2$ и $CdCl_2$. Строение этих комплексных солей можно представить в виде формулы, изображенной на следующей странице.

Весьма вероятно, что такое же строение сохранится при присоединении минеральных солей к гидрохинонхинолину. Нужно отметить, что соединения гидрохинона с минеральными солями также имеются, но в них исходные вещества берутся в совершенно иных пропорциях, чем в комплексах с гидрохинонхинолином.



Вышеуказанная формула тем более вероятна, что азот в амиаке и аминах чрезвычайно охотно вступает в комплексную связь с металлами, образуя соединения значительно большей прочности, чем те, в которых комплексная связь осуществляется через посредство кислорода. Внутренняя координационная сфера представляет собой катион, состоящий из металла и органической части, внешняя же—простой анион Cl' .



МЕТОД РАБОТЫ

Исходные вещества—гидрохинонхинолин и минеральные соли—измельчались, после чего приготавливались насыщенные растворы их. В качестве растворителя для гидрохинонхинолина употребляется спирт или эфир, для минеральных солей—спирт или вода. При получении комплексов были испробованы различные стехиометрические соотношения составных частей, в результате чего установлено, что соединение их происходит в отношении одной молекулы гидрохинонхинолина к 2-м молекулам минеральной соли. Комплексы получались слиянием спиртового или эфирного раствора гидрохинонхинолина с спиртовым или водным раствором минеральных солей. Полученный продукт отфильтровывался на воронке Бюхнера, промывался спиртом и эфиром, высушивался в экскикаторе, после чего подвергался анализу. Определения производились на металлы и галоиды.

Для большей уверенности в результатах, полученных анализом, было проведено одно сжигание. Кроме опытов с гидрохинонхинолином, проведена серия опытов с резорцинхинолином. Последний окисляется труднее, чем гидрохинонхинолин, что можно объяснить метаположением гидроксильных групп в молекуле резорцина. Определение температур плавления производилось в капиллярах.

ЧАСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ

Получение исходного вещества. Исходным веществом для получения тройных комплексных соединений в данной работе был использован гидрохинонхинолин, полученный по способу Носк'a сплавлением одной молекулы гидрохинона с двумя молекулами хинолина при 100°. Полученный гидрохинонхинолин после перекристаллизации из спирта представлял собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, хорошо растворимое в спирте, эфире, бензоле, толуоле, а также в минеральных кислотах, которые его разлагают на составные части. В сухом состоянии, а также в образуемых им тройных комплексных соединениях он более устойчив. Окислители переводят одну составную часть молекулы, именно, гидрохинон в хинон. При нагревании с водой расщепляется. Имеет температуру плавления = 98,5°.

С минеральными солями были получены и исследованы следующие комплексы:

- | | |
|---------------------------------------------|-------------------|
| 1. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CdI_2$ | белого цвета |
| 2. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CdCl_2$ | белого цвета |
| 3. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CuCl_2$ | коричневого цвета |
| 4. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CoCl_2$ | синего цвета |
| 5. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2HgCl_2$ | белого цвета |
| 6. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2ZnCl_2$ | белого цвета |
| 7. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2SnCl_2$ | белого цвета |
| 8. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2AlCl_3$ | белого цвета |
| 9. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CrCl_3$ | зеленого цвета |
| 10. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2FeCl_3$ | коричневого цвета |
| 11. $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2BiCl_3$ | белого цвета |

1. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРОХИНОНХИНОЛИНА С СОЛЯМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

№ 1. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CdI_2$

Получается слиянием спиртового раствора гидрохинонхинолина с водным раствором иодистого кадмия. Выпадает в виде белого кристаллического осадка. Кристаллы довольно крупные, хорошо образованные, блестящие. Трудно растворяется в холодной воде, хорошо—в горячей и минеральных кислотах. Т. пл. 226°.

Анализ комплекса.

Определение иода (в виде AgI)

Навеска 0,2364 г,
вес иода 0,1080 г.

Определение кадмия (в виде $CdSO_4$)

Навеска 0,3542 г,
вес $CdSO_4$ 0,1298 г,
вес Cd 0,07168 г.

Процентное содержание иода

Найдено 45,64%;
вычислено 45,92%.

Процентное содержание кадмия.

Найдено 20,24%;
вычислено 20,42%.

Комплекс устойчив, на воздухе при комнатной температуре хорошо сохраняется.

№ 2. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CdCl_2$.

Выделяется в виде белого кристаллического осадка при сливании спиртового раствора гидрохинонхинолина с водным раствором $CdCl_2$. От комплекса № 1 отличается тем, что кристаллы более мелкие, растворяются в тех же растворителях, что и комплекс № 1. В воде растворяется лучше, чем в спирте. Т. пл. 268° .

Анализ комплекса.

**Определение хлора
(в виде $AgCl$)**

Навеска 0,1702 г,
вес $AgCl$ 0,1333 г,
вес Cl 0,03298 г.

**Процентное содержание
хлора.**

Найдено 19,37%;
вычислено 19,26%.

**Определение кадмия
(в виде $CdSO_4$)**

Навеска 0,2142 г,
вес $CdSO_4$ 0,1204 г,
вес Cd 0,06491 г.

**Процентное содержание
кадмия.**

Найдено 30,31%;
вычислено 30,48%.

**Определение углерода и водорода
методом сжигания.**

Навеска 0,2310 г,
вес CO_2 0,3261 г,
вес H_2O 0,0599 г.

вес углерода 0,08894 г,
вес водорода 0,0067 г.

Процентное содержание углерода и водорода.

Найдено: углерода 38,5%,
водорода 2,92%;

Вычислено: углерода 32,12%,
водорода 2,74%.

Азот не определялся.

№ 3. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CuCl_2$.

Получается только из эфирного раствора гидрохинонхинолина и спиртового $CuCl_2$. Имеет коричневый цвет и резкий запах. Т. пл. 242° . Неустойчив—при действии воды меняет цвет на золотисто-желтый, показывает меньшее содержание хлора¹⁾ и имеет температуру плавления 236° . При стоянии на воздухе наблюдается появление в осадке красно-коричневых игл с зеленым блеском. Комплекс разлагается водой (подкисленной водой разлагается быстрее).

Анализ комплекса.

**Определение хлора:
(в виде $AgCl$)**

Навеска 0,1982 г,
вес $AgCl$ 0,1693 г,
вес Ag 0,0432 г.

**Определение меди:
(в виде CuO)**

Навеска 0,2012 г,
вес CuO 0,0508 г,
вес Cu 0,0405 г.

¹⁾ Очевидно, здесь происходит изменение состава.

Процентное содержание хлора.

Найдено 22,10%;
вычислено 22,5%.

Процентное содержание меди.

Найдено 20,13%;
вычислено 20,00%.

№ 4. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2COCl_2$.

Получается только из насыщенных спиртовых растворов как гидрохинонхинолина, так и $CoCl_2$. Выделяется в виде мелких светло-синих, хорошо образованных кристаллов, часть из них сразу же разлагается. Отделенные же от маточного раствора и просушенные держатся долго, не изменяясь. Плавится при температуре 245° с разложением. Водой разлагается, минеральными кислотами тоже.

Анализ комплекса.

**Определение хлора
(в виде $AgCl$)**

Навеска 0,2546 г
вес $AgCl$ 0,2361 г
вес Cl 0,0597 г.

**Определение кобальта
(в виде $CoSO_4$)**

Навеска 0,2358 г
вес Co 0,0444 г.

Процентное содержание хлора

Найдено 22,94%;
вычислено 22,87%.

Процентное содержание кобальта

Найдено 18,82%;
вычислено 18,75%.

№ 5. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2HgCl_2$.

Может быть получен из спиртового раствора гидрохинонхинолина и водного хлорной ртути. Имеет вид белого, очень мелкого осадка. В воде трудно растворим, даже при кипячении, в спирте и эфире почти совсем не растворяется. Т. пл. 218°.

Был испробован врачом Липской как фармацевтический препарат при лечении некоторых мокнущих сыпей. Дал очень хорошие результаты.

Анализ комплекса.

**Определение хлора
(в виде $AgCl$)**

Навеска 0,1625 г,
вес $AgCl$ 0,1027 г,
вес Cl 0,0254 г.

**Определение ртути
(в виде HgS)**

Навеска 0,2052 г,
вес HgS 0,1015 г,
вес Hg 0,09048 г.

Процентное содержание хлора

Найдено 15,65%;
вычислено 15,58%.

Процентное содержание ртути

Найдено 44,10%;
вычислено 43,97%.

№ 6. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2ZnCl_2$.

Получается в виде прозрачных белых кристаллов при сливании концентрированных растворов (спиртовых) гидрохинонхинолина и хлористого цинка. Растворяется в слегка подкисленной воде, имеет температуру плавления 252° .

Анализ комплекса

**Определение хлора
(в виде $AgCl$)**

Навеска 0,1542 г,
вес $AgCl$ 0,1300 г,
вес Cl 0,03486 г.

**Процентное содержание
хлора**

Найдено 22,61%.
Вычислено 22,49%.

**Определение цинка
(в виде ZnO)**

Навеска 0,2250 г,
вес ZnO 0,0508 г,
вес Zn 0,0465 г.

**Процентное содержание
цинка**

Найдено 20,68%.
Вычислено 20,72%.

№ 7. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2SnCl_2$.

Образуется в виде белого осадка при сливании спиртовых растворов компонентов. В воде растворяется с разложением. Имеет температуру плавления 258° .

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,2054 г,
вес $AgCl$ 0,1565 г,
вес Cl 0,0387 г.

**Процентное содержание
хлора**

Найдено 18,85%.
Вычислено 18,95%.

**Определение олова
(в виде SnO_2)**

Навеска 0,2564 г,
вес SnO_2 0,1039 г,
вес Sn 0,0818 г.

**Процентное содержание
олова**

Найдено 31,90%.
Вычислено 31,82%.

**2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРОХИНОНХИНОЛИНА
С СОЛЯМИ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

№ 8. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2AlCl_3$.

Получается в виде игольчатых белых кристаллов при сливании спиртовых растворов гидрохинонхинолина и хлористого алюминия. Кристаллизуется через 30 часов после испарения значительного количества растворителя. Вещество представляет из себя жирную массу. Хорошо растворяется в воде, менее в спирте и совсем не растворяется в эфире. Плавится при температуре 42° .

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,1478 г,
вес $AgCl$ 0,2007 г,
вес Cl 0,04966 г.

**Определение алюминия
(в виде Al_2O_3)**

Навеска 0,3542 г,
вес Al_2O_3 0,0566 г,
вес Al 0,02995 г.

Процентное содержание
хлора

Найдено 33,6%.
Вычислено 33,5%.

Процентное содержание
алюминия

Найдено 8,45%.
Вычислено 8,50%.

№ 9. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CrCl_3$.

Образуется при слиянии спиртовых растворов составных частей и последующего испарения большей части растворителя. Зеленое студнеобразное вещество. В воде легко растворяется, в спирте тоже, в эфире растворяется слабее. Кристаллизуется через 70 часов. Т. плавления 35°.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,2452 г,
вес AgCl 0,3146 г,
вес Cl 0,0778 г.

Определение хрома
(в виде Cr_2O_3)

Навеска 0,2748 г,
вес Cr_2O_3 0,0616 г,
вес Cr 0,04210 г.

Процентное содержание
хлора

Найдено 31,72%.
Вычислено 31,66%.

Процентное содержание
хрома

Найдено 15,34%.
Вычислено 15,18%.

№ 10. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2FeCl_3$.

Образуется как в эфирно-спиртовом, так и в водно-спиртовых растворах в виде вязкой темнокоричневой массы. Почти не кристаллизуется. Легко растворим в воде, в спирте и эфире слабее. Т. пл. 30°.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,2112 г,
вес AgCl 0,2491 г,
вес Cl 0,06152 г.

Определение железа
(в виде Fe_2O_3)

Навеска 0,3568 г,
вес Fe_2O_3 0,0827 г,
вес Fe 0,0578 г.

Процентное содержание
хлора

Найдено 30,6%.
Вычислено 30,72%.

Процентное содержание
железа

Найдено 16,20%.
Вычислено 16,13%.

№ 11. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2BiCl_3$.

Выделяется из спиртовых растворов гидрохинонхинолина и хлористого висмута¹⁾ в виде белого порошкообразного осадка. В воде трудно растворим даже при нагревании. В кислотах растворяется, в спирте хуже, в эфире почти не растворяется. Т. пл. 285°.

¹⁾ Во избежание гидролиза раствор был подкислен.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,1236 г,
вес AgCl 0,0962 г,
вес Cl 0,0238 г.

Процентное содержание хлора

Найдено 21,6%.
Вычислено 21,34%.

Определение висмута (в виде Bi₂O₃)

Навеска 0,2340 г,
вес Bi₂O₃ 0,1095 г,
вес Bi 0,0982 г.

Процентное содержание висмута

Найдено 41,98%.
Вычислено 41,72%.

Кроме вышеописанных комплексов были получены комплексные соли гидрохинонхинолина с Pb(NO₃)₂, SnCl₄; CuBr₂, CuSO₄, но исследование таких не производилось.

3. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕЗОРЦИНХИНОЛИНА С МИНЕРАЛЬНЫМИ СОЛЯМИ.

Резорцинхинолин также, как и гидрохинонхинолин, был получен по способу Носк'a. Он представляет собой белое кристаллическое вещество, легко растворяющееся в воде и спирте, с температурой плавления 85°.

С резорцинхинолином были получены следующие комплексы:

1. (C₉H₇N)₂C₆H₄(OH)₂. CdCl₂ белого цвета
2. (C₉H₇N)₂C₆H₄(OH)₂. 2 Hg Cl₂ белого цвета
3. (C₉H₇N)₂C₆H₄(OH)₂. 2 Co Cl₂ синего цвета
4. (C₉H₇N)₂C₆H₄(OH)₂. 2 Bi Cl₃ белого цвета
5. (C₉H₇N)₂C₆H₄(OH)₂. 2 Cu Cl₂ темнооливкового цвета

№ 1. Комплекс (C₉H₇N)₂C₆H₄(OH)₂. 2 Cd Cl₂.

Получается также, как и комплекс хлористого кадмия с гидрохинонхинолином. Свойства, растворимость и цвет такие же, разница лишь в температуре плавления, равной в этом случае 282°.

Анализ комплекса

Анализ на хлор

Навеска 0,3016 г,
вес AgCl 0,2381 г,
вес Cl 0,0588 г.

Процентное содержание хлора

Найдено 19,41%.
Вычислено 19,26%.

Анализ на кадмий (в виде CdSO₄)

Навеска 0,1489 г,
вес Cd SO₄ 0,0837 г,
вес Cd 0,0451 г.

Процентное содержание кадмия

Найдено 30,25%.
Вычислено 30,48%.

№ 2 Комплекс (C₉H₇N)₂C₆H₄(OH)₂. 2 Hg Cl₂.

Способ получения и свойства те же, что и у соответствующего комплекса гидрохинонхинолина. Температура плавления 218°.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,3434 г,
вес AgCl 0,2790 г,
вес Cl 0,0539 г.

Процентное содержание хлора

Найдено 15,71%.
Вычислено 15,58%.

Определение ртути (в виде HgS)

Навеска 0,2130 г,
вес HgS 0,1139 г,
вес Hg 0,0994 г.

Процентное содержание ртути

Найдено 43,90%.
Вычислено 43,97%.

№ 3. Комплекс $(C_9H_7N)_2 C_6H_4(OH)_2 \cdot 2CoC_2$.

Так же, как и при образовании кобальтового комплекса с гидрохинонхинолином, наблюдается неполное соединение веществ. Растворяется в воде и труднее в спирте и эфире. Температура плавления 280°.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,1988 г,
вес AgCl 0,1846 г,
вес Cl 0,0457 г.

Процентное содержание хлора

Найдено 23%.
Вычислено 22,87%.

Определение кобальта (в виде C_0S_4)

Навеска 0,1420 г,
вес C_0SO_4 0,0711 г,
вес C_0 0,0271 г.

Процентное содержание кобальта

Найдено 19,1%.
Вычислено 18,75%.

№ 4. Комплекс $(C_9H_7N)_2 C_6H_4(OH)_2 \cdot 2BiCl_3$.

По своим свойствам не отличается от соответствующего комплекса с гидрохинонхинолином, только температура плавления выше, а именно=300°.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,2673 г,
вес AgCl 0,2340 г,
вес Cl 0,0580 г.

Процентное содержание хлора

Найдено 21,73%.
Вычислено 21,34%.

Определение висмута (в виде Bi_2O_3)

Навеска 0,2178 г,
вес Bi_2O_3 0,10200 г,
вес Bi 0,0914 г.

Процентное содержание висмута

Найдено 42,00%.
Вычислено 41,72%.

№ 5. Комплекс $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 Cu Cl_2$.

Комплекс получается при тех же условиях, как и с гидрохинонхинолином, т. е. слиянием эфирного раствора резорцинхинолина с спиртовым раствором $CuCl_2$. Выделяется в виде осадка оливкового цвета. Разлагается водой. Температура плавления 255°.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0,1982 г,
вес $AgCl$ 0,182 г,
вес Cl 0,0446 г.

Процентное содержание хлора

Найдено 22,53%.
Вычислено 22,49%.

Определение меди

Навеска 0,1402 г,
вес CuO 0,0356 г,
вес Cu 0,0284 г.

Процентное содержание меди

Найдено 20,21%.
Вычислено 19,77%.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы тройные комплексы гидрохинон-и резорцин-хинолина с минеральными солями. Установлены их формулы: с солями двухвалентных металлов — $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 Me X_2$ и трехвалентных металлов — $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 Me X_3$.

2. Резорцинхинолин труднее окисляется и устойчивее гидрохинонхинолина, поэтому и комплексы первого с минеральными солями устойчивее соответствующих комплексов второго.

3. Большинство полученных соединений малорастворимы в воде. Особенно труднорастворимыми являются комплексы с хлоридами ртути, висмута и кадмия.

4. Гидрохинон-и резорцин-хинолин, а также их комплексы с минеральными солями разлагаются водой при кипячении, легче при подкислении, на составляющие их компоненты.

5. Температуры плавления комплексов с солями двухвалентных значительно выше, чем комплексов с солями трехвалентных металлов (Al, Fe, Cr).

6. Соединения гидрохинон- и резорцин-хинолина с солями ртути обладают сильно выраженными антисептическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- Вернер, А.—Новые воззрения в области неогранической химии, 1936 г.
Носк, В.—16, 886. 1883 г.
Wöhler, A.—69, 246. 1849 г.
Hoffmann, — A. 47, 83. 1843 г.
Pfeffer.—Organische Molekülverbindungen.