

М. И. УСАНОВИЧ И Е. И. КАЛАБАНОВСКАЯ

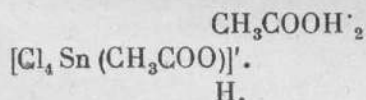
О КОМПЛЕКСНОМ СОЕДИНЕНИИ $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ *

В 1927 г. Стронатан и Стронг [1] изучили вязкость и электропроводность системы $\text{SnCl}_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$ и нашли, что вязкость характеризуется резким максимумом, приходящимся на 25 молекулярных процентов SnCl_4 , а электропроводность проходит при том же составе через минимум. Смещение компонентов сопровождается сильным сжатием и значительным выделением тепла. На основании всего этого, авторы делают вывод о существовании соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$.

Стронатан и Стронг не обратили внимания на то, что состав этого соединения не отвечает координационному числу четырехвалентного олова и отличается, в частности, от состава соединений хлорного олова с карбоновыми кислотами, выделенных Преиффером [2].

Нам представилось невероятным, чтобы соединение $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$ было единственным соединением в данной системе и чтобы наряду с ним не существовало соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, отвечающее нормальному координационному числу Sn^{4+} .

В этом случае можно было бы полагать, что $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ представляет сильную комплексную кислоту, способную присоединять к себе CH_3COOH подобно серной кислоте, образующей $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и $2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ [3]. В соединениях с серной кислотой CH_3COOH проявляет свою амфотерную природу, играя роль основания; строение соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$ по аналогии может быть представлено следующей формулой:



Настоящая работа была поставлена с целью более обстоятельного изучения взаимодействия между SnCl_4 и CH_3COOH , проверки предположения о существовании соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ и изучения свойств этого соединения, если оно в действительности существует.

Прежде всего мы повторили исследование Стронатана и Стронга, расширив температурный интервал исследования. Результаты этих авторов вполне подтвердились; оказалось, что на полученных нами диаграммах физико-химического анализа отражается только одно соединение $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$. Будучи, однако, убеждены, что должно существовать и соединение $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мы решили попытаться выделить его препаративным путем. Нам было известно, что очень вязкие смеси хлорного олова с уксусной кислотой при понижении температуры превращаются, не кристаллизуясь, в стекловидную массу, вследствие чего Стро-

* Доложено третьему Советанию по химии комплексных соединений 14 ноября 1944 г. в Москве.

натан и Стронг отказались от намерения произвести термический анализ данной системы.

Однако нам удалось получить $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ в кристаллическом виде. Для этого мы поместили небольшое количество смеси, состав которой строго отвечал данному соединению, в запаянную ампулу с оттянутым кончиком и вносили эту ампулу попеременно в охлаждающую смесь из твердой углекислоты со спиртом и в тающий лед до тех пор, пока в ампуле не появились кристаллы. Имея затравку, мы могли в дальнейшем легко закристаллизовать большое количество вещества и, после фракционированного вымораживания, определить его константы.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ плавится при $19.2^\circ - 19.5^\circ$ и характеризуется следующими константами:

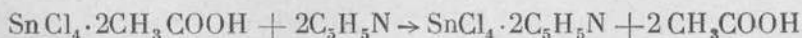
	0°	25°	50°
Плотность	1.9080	1.8614	1.8131
Вязкость	20.12	1.124	0.2092
Электропроводность . . .	$0.25 \cdot 10^{-4}$	$3.33 \cdot 10^{-4}$	$14.51 \cdot 10^{-4}$

Полученное соединение является сильной комплексной кислотой подобно комплексным соединениям уксусной кислоты с хлористым цинком или фтористым бором, полученным Меервейном [4].

При действии $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ на муравьиную кислоту последняя разлагается с выделением CO . Желая сравнить полученную нами комплексную кислоту с серной кислотой, мы изучили по электропроводности и вязкости двойные системы, образуемые нашей кислотой с водой и этиловым эфиром. В результате мы получили указания на образование в обеих системах эквимолекулярных соединений $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, аналогичных по своему составу известным моногидрату и моноэфирату серной кислоты. Существование этих оксониевых солей говорит в пользу нашего представления о строении $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$; согласно этому представлению третья молекула CH_3COOH присоединяется во внешней сфере комплекса.

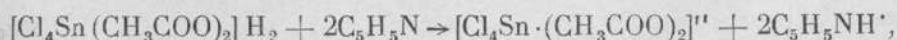
Таким образом мы считаем, что $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ может присоединять к себе во внешней сфере основания, одним из которых является CH_3COOH . При действии на более сильное основание (пиридин) происходит не реакция соединения, а вытеснение CH_3COOH пиридином из внутренней сферы комплекса; эта реакция сопровождается лишь незначительным выделением тепла, в то время как от реакции соединения нашей комплексной кислоты с пиридином можно было бы ожидать значительного теплового эффекта.

Эта любопытная реакция

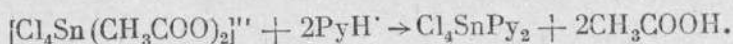


показывает, что и две молекулы CH_3COOH , находящиеся во внутренней сфере комплекса, также выполняют функцию основания, почему и способны вытесняться значительно более сильным основанием — пиридином.

Трудно, однако, представить себе, что молекулы пиридина внедряются во внутреннюю сферу комплекса, минуя его кислотные водороды; естественнее думать, что сначала идет присоединение пиридина:



а затем происходит обмен пиридина на ацетат-ионы:



Последняя реакция в сущности аналогична вытеснению CH_3COOH хлорным оловом из ацетата пиридина. Чтобы посмотреть, происходит ли в действительности такая реакция, мы взяли вместо ацетата пиридина, не существующего в индивидуальном состоянии, ацетат аммония и подействовали на него SnCl_4 . Оказалось, что SnCl_4 вытесняет уксусную кислоту. Этим самым, с одной стороны, подтвердилась правильность наших рассуждений, с другой же стороны, показано, что SnCl_4 ведет себя как сильная минеральная кислота, вытесняющая уксусную кислоту из ацетатов, в соответствии со взглядами на кислоты, развиваемыми Льюисом и Усановичем.

Образование соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ может поэтому рассматриваться как кислотно-основное взаимодействие между сильной кислотой SnCl_4 и слабым основанием CH_3COOH .

ЛИТЕРАТУРА

1. Stranathan J. D. and Strong J., J. Phys. Chem., 31, 1420 (1927).
2. Pfeiffer P. Ann. Chem., 376, 285 (1910).
3. Усанович М. и Наумова А. Журн. общ. хим. 5, 712 (1935).
4. Meerwein. Ann. Chem., 455, 227 (1927).