

О работах Льва Александровича Чугаева в области комплексных соединений.

(Первый Московский период).

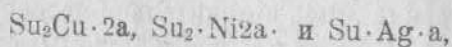
Комплексные соединения органических имидов и металлические соединения α -диоксимов.

В. Хлопина.

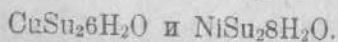
Только что выслушанная нами биография и общий очерк деятельности покойного Льва Александровича уже ясно наметили и ту эволюцию в научном творчестве покойного, которая привела его постепенно от работ бактериолого- и физиолого-химических, через работы в области органической химии, через исследования комплексных соединений смешанного типа, к последнему петроградскому периоду его научного творчества, характеризующемуся, главным образом, исследованиями по химии платины и металлов платиновой группы, относящимися по преимуществу к области чистой неорганической химии. Если мы вспомним, что из разнообразных химических проблем, которым были посвящены труды покойного Льва Александровича, больше всего внимания им было уделено проблеме о структуре (строении) химических соединений в связи с валентностью химических элементов, то нам станет логически понятен и тот путь, который привел Льва Александровича от химии терпенов и камфоры к химии комплексных соединений. Давно уже с различных сторон указывалось на близкую аналогию, которую обнаруживают, так называемые, комплексные соединения с соединениями углерода, составляющими предмет изучения органической химии. И те, и другие характеризуются известной неподвижностью, инертностью своих молекул, благодаря которой эти последние лишь с известным трудом и постепенно, через ряд последовательных стадий, переходят в состояние наиболее устойчивого равновесия. Таким образом именно в превращениях этих двух типов соединений мы особенно часто встречаемся с состояниями реагирующих систем, которые Дюгем относит к области ложных равновесий. Всего резче эта характерная особенность — общая органическим соединениям и соединениям комплексным, сказывается в присущей тем и другим способности обнаруживать явления изомерии

и в частности стереоизмерии. Второй характерной особенностью комплексных соединений, общей с соединениями углерода, является не только большая прочность связей внутри молекулы, но и особенный характер, который приобретают атомы галоидов и кислотные остатки, входящие в состав комплексной частицы, выражающийся в их малой подвижности, неспособности переходить в состояние ионов и давать реакции обменного разложения. В этом отношении комплексные соединения идут еще дальше, чем соединения углерода, и здесь мы встречаемся с неэлектролитами даже в тех случаях, когда образующееся соединение отвечает по составу соли, т.е. содержит одновременно атом металла и атом или группу электроотрицательного характера. Вышеуказанные особенности комплексных соединений обуславливают то обстоятельство, что с одной стороны они обнаруживают чрезвычайное разнообразие форм, так, например, одних аммиачных соединений общей формулы $\text{Me}(\text{NH}_3)_m\text{X}_n$ насчитывается приблизительно до 2000, а с другой, несмотря на свой, нередко чрезвычайно сложный состав, они являются наиболее подходящим материалом для установления теории строения неорганических соединений и выработки общих методов определения их структуры. Обширная область комплексных соединений лишь сравнительно недавно, главным образом, благодаря работам А. Вернера и его школы, сделалась предметом систематических исследований. Выдающуюся роль в разработке этой чрезвычайно интересной и важной области химии сыграли многочисленные исследования покойного Льва Александровича, которому мы обязаны открытием ряда новых классов комплексных соединений и окончательным установлением тесной аналогии между ними и соединениями органическими, установлением ряда методов для определения строения неорганических соединений, выяснением условий образования и влияния некоторых факторов на степень устойчивости комплексных соединений и, наконец, последовательным применением и дальнейшим развитием и обоснованием координационной теории. Все работы Льва Александровича по химии комплексных соединений резко распадаются на два периода — Московский с 1903 по 1910 г. и Петроградский с 1910 по 1922 г. В мою задачу входит попытка познакомить вас в кратких чертах с результатами работ Льва Александровича, относящихся к первому из названных периодов. Две руководящих мысли при этом, по словам самого Льва Александровича, служили ему путеводной нитью, помогавшей разбираться в химической природе и строении, подчас чрезвычайно запутанном и сложном, огромного количества новых комплексных соединений, полученных и описанных им за этот период, это близкая аналогия их с соединениями углерода и координационная теория А. Вернера.

Два больших новых класса комплексных соединений были открыты и подробно изучены Л. А. Чугаевым за рассматриваемый период, это, во-первых, комплексные соединения органических имидов, а, во-вторых, металлические соединения α -диоксимов или диоксимины. Ближайшее изучение этих соединений, а также некоторых других, примыкающих к ним по своему характеру, позволило Льву Александровичу установить ряд новых важных фактов и сделать ряд обобщений и выводов, касающихся влияния характера и структуры оснований, входящих в состав комплексной молекулы на ее устойчивость. К изложению важнейших результатов этих исследований мы теперь и переходим. Прежде всего ему удалось показать, что имиды дикарбоновых кислот, обменивая атом водорода на металлы Cu, Ni, Ag, дают атомные комплексы состава: Su_2Cu , Su_2Ni и $SuAg$, где Su обозначает частный случай, когда имидом является сукцинимид, соединения которого наиболее полно изучены. Эти атомные комплексы вступают в реакцию с аммиаком и аминами жирного ряда, причем образуются характерные кристаллические, ярко окрашенные и сравнительно прочные двойные соединения, в наиболее типичном случае отвечающие составу:



где a обозначает молекулу аммиака или амина. Все эти соединения, получаемые взаимодействием галоидных солей металлов с аммиаком или аминами в присутствии имидов, окрашены в случае меди в один и тот же основной цвет, оттенки которого изменяются от медно-красного до бурокрасного, а в случае никкеля в желтый цвет. Они кристаллизуются в иглах, давая нередко волокнистую массу, похожую на вату или азбест. В твердом состоянии они отличаются значительной устойчивостью, в растворах, наоборот, обыкновенно имеет место диссоциация. Растворимость их в воде быстро падает с увеличением молекулярного веса амина, и параллельно повышается растворимость в органических растворителях. Растворы их окрашены в случае меди в синий, реже в сине-зеленый цвет, в случае никкеля в бледно-зеленый с голубоватым оттенком. Присутствие в их составе сукцинимиды может быть доказано по удалении меди или никкеля сероводородом. При гидролизе, который легко обнаружить как по внешнему виду водных растворов (они мутятся при разведении), так и путем определения изменения электропроводности их со временем, они теряют одну молекулу аммиака или амина и дают сначала соединения общего состава $[Me \cdot a \cdot 3H_2O] Su_2$, являющиеся уже типичными электролитами, а в дальнейшем при полном гидролизе



Наиболее стойким, во влажном воздухе не разлагающимся, для медных производных является соединение с этиламином. Очень типично и может служить для идентификации имида янтарной кислоты его медное производное с бензиламином (дибензил-куприсукцинимид, (точка плавл. ок. 181°). При переходе от первичных алифатических аминов ко вторичным и третичным наблюдается резкое ослабление способности давать соединения с комплексами CuSu_2 и NiSu_2 , особенно с первым, причем для вторичных аминов подобные соединения, да и то не безводные, а содержащие в своем составе воду, удалось получить лишь для двух первых представителей ряда диметил- и диэтиламина, а третичные амины совершенно не способны вступать в реакцию с CuSu_2 и NiSu_2 . Интересно отметить, что из третичных аминов исключение составляют гетеродиклические амины, содержащие в своем составе пиридиновое ядро, которые ведут себя аналогично первичным аминам жирного ряда и дают весьма устойчивые и типичные соединения, причем в частности пиридиновое производное служит исходным материалом для получения путем его гидролиза гексагидрата сукцинимидного соединения меди. Подобно имидам янтарной кислоты ведут себя и имиды других двух основных органических кислот: изучены были в этом отношении имиды глутаровой, фталевой и диброммалеиновой кислоты. Таким образом при изучении комплексных медных соединений имидов кислот с органическими аминами выяснилось, что имиды кислот играют в них роль электроотрицательных кислотных радикалов, причем введение в молекулу аммиачных соединений меди имида повышает степень их устойчивости, наконец на примере постепенного изменения цвета медных соединений органических имидов, при их гидролизе, удалось наблюдать правильное батохромное изменение окраски, вызываемое уменьшением общего числа частиц основного характера, входящих в состав комплексной молекулы.

Совсем иначе, чем моноамины, ведут себя диамины жирного ряда: так 1,2 и 1,3 диамины присоединяются к остатку NiSu_2 , давая соединения, содержащие на один атом никкеля три и, во всяком случае, не менее двух молекул диамина и окрашенные в фиолетово-розовый цвет. Они отличаются большой прочностью, легко растворимы в воде и изучение их электропроводности показывает, что они распадаются на три иона, аналогично другим триэтилендиаминовым соединениям никкеля, общей формулы $[\text{Ni} \cdot 3\text{En}]\text{X}_2$, подробно изученным А. Вернером и Н. С. Курнаковым. Иначе ведут себя диамины, в которых аминная группа находится в положении 1,4 и 1,5; они дают соединения не вполне определенного состава, содержащие в своей молекуле на 1 атом Ni 1 молекулу диамина. Соеди-

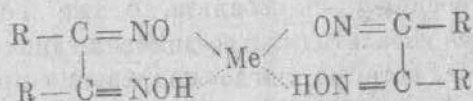
нения эти аморфны, не растворимы и окрашены в желтый цвет. Более внимательное изучение только что описанных двух типов соединений привело Л. А. к тому заключению, что между ними существует принципиальная разница в строении, а именно, что в соединениях с 1,2 и 1,3 диаминами каждому диамину приходится приписать два координационных места и допустить циклическое строение комплексной молекулы. С другой стороны в соединениях, образуемых 1,4 и 1,5 диаминами, приходится допустить на основании их состава, что каждому диамину отвечает лишь 1 координационное место и они являются соединениями с открытой цепью. Таким образом на этих двух группах химических соединений вновь подтверждается чрезвычайно глубокая аналогия, которая существует между комплексными соединениями и органическими соединениями, и в частности склонность тех и других образовывать 5- и 6-членные (1,2 и 1,3 диамины) циклы, отличающиеся особой устойчивостью. Из серебрянных соединений иминов органических кислот было выделено и изучено лишь одно бензильное производное, отвечающее составу $\text{SuAgC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ (перламутровые листочки).

Переходя теперь ко второму большому классу комплексных соединений, открытых Л. А. за рассматриваемый период, к диоксимидам, прежде всего необходимо отметить, что и в этом случае способность образовывать типичные и устойчивые соединения с никкелем, кобальтом и медью принадлежит лишь оксимам, содержащим по крайней мере две группы NOH и притом в α или 1,2 положении, т. е. при соседних атомах углерода. Для никкеля соответствующие соединения, содержащие, как и для всех других изученных металлов, как то: Ni , Pt , Pd , Cu и Fe , на 1 атом металла две молекулы диоксима общей формулы $[\text{MeD}_2\text{H}_2]$, получаются при взаимодействии диоксимов с растворимыми солями никкеля, количественно в присутствии аммиака или углекислых щелочей по уравнению $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{DH}_2 = \text{NiD}_2\text{H}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$; для платины и палладия общий метод получения состоит в действии диоксимов на водный раствор K_2PtCl_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, для меди при взаимодействии с растворимыми солями окиси меди, однако, лишь в отсутствии сильных кислот и, наконец, для закисного железа при взаимодействии с растворимыми солями в присутствии пиридина. В этом последнем случае простейших представителей получить не удалось, и были получены пиридиновые соединения общей формулы: $\text{Fe} \cdot \text{D}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{Py}$, окрашенные в пурпурово-фиолетово-красный цвет.

Несколько иначе протекает реакция α -диоксимов с солями кобальта, при этом в случае закисных солей получается интенсивно темно-бурая окраска раствора, но изолировать образующиеся при этом не

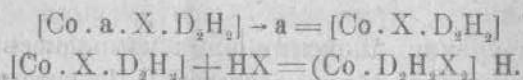
стойкие соединения не удается, наоборот сравнительно легко получают диоксиминовые производные трехвалентного кобальта, которые содержат, кроме обычного остатка, свойственного всем диоксиминам D_2H_2 , еще аммиак или органические амины и обладают резко выраженными основными свойствами. Общий способ получения основного представителя этого ряда соединений — кобальти-диаминдиметил-глиоксимин-хлорида $[Co \cdot 2NH_3 \cdot D_2H_2]Cl + 5H_2O$, служащего исходным продуктом для приготовления других членов того же ряда состоит в действии при нагревании на водяной бане в присутствии соды и уксуснокислого аммония (1 молекулы) пурпурео-пентамин-кобальтиака $[Co \cdot 5NH_3Cl]Cl_2$ на 2 молекулы диоксима DH_2 по уравнению: $[Co \cdot 5NH_3Cl]Cl_2 + 2DH_2 = [Co \cdot 2NH_3 \cdot D_2H_2]Cl + 2NH_4Cl + NH_3$. Более внимательное изучение этой реакции показало, что она протекает в две стадии, причем первоначально получается соединение, содержащее на 1 атом кобальта только 1 молекулу аммиака и два остатка диоксима, состава: $[Co \cdot NH_3 \cdot D_2H_2Cl]$, которое может быть выделено, если освобождающийся при реакции NH_3 нейтрализовать уксусной кислотой.

✓ Подробное изучение диоксиминовых комплексов выяснило, что все они содержат один общий остаток D_2H_2 , который имеет двойственную функцию, одновременно играя роль кислоты и основания, образующийся из двух молекул диоксима путем отнятия 2 атомов водорода. Этот атомный комплекс D_2H_2 занимает 4 координационных места. Диоксимины, производные α -диоксимов, обладают весьма большой устойчивостью, трудной растворимостью в воде, характерной окраской (красный Ni, коричневый — платина, желтый для Pd и т. д. . . .) и способностью в некоторых случаях улетучиваться без разложения Pd, Pt, Ni, особенно в разреженном пространстве. Для металлов Ni, Pt, Pd и Cu они построены по общему типу

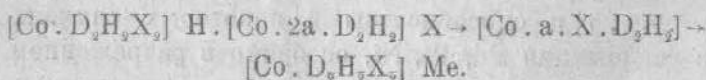


и аналогичны солям Пейроне и 2-го основания Рейзе. Особая устойчивость диоксиминовых соединений (они нацело разлагаются лишь при действии KCN и в значительной степени при действии крепких кислот) обуславливается так же, как и в ранее рассматривавшихся диамминовых соединениях, замыканием 5-ти-членного цикла. Подтверждение такой взгляд находит себе в том, что из различных стереоизомерных α -диоксимов лишь те, которые обладают суп-конфигурацией, т. е., где замыкание такого цикла возможно, способны к

образованию устойчивых комплексов, в то время, как ни anti-, ни amphi-конфигурация таких соединений не дает. Для диоксиминов трехатомного кобальта мы имеем напротив три различных типа, связанных между собою последовательными переходами: первый тип — это электролиты общего состава $[\text{Co} \cdot 2\text{a} \cdot \text{D}_2\text{H}_2] \text{X}$, проявляющие весьма близкую аналогию с тетрамино-кобальтовыми основаниями $[\text{Co} 4\text{NH}_2\text{X}_2] \text{X}$, особенно с флаво- и кроцео-солями $[\text{Co} 4\text{NH}_2(\text{NO}_2)_2] \text{X}$; в этих соединениях один кислотный остаток X дает все характерные для него аналитические реакции и находится таким образом в состоянии иона. Второй тип может быть получен из первого путем потери одной молекулы аммиака или амина, он является не электролитом (Anlagerungsverbindung по А. Вернеру) и имеет общий состав $[\text{Co} \cdot \text{a} \cdot \text{X} \cdot \text{D}_2\text{H}_2]$; кислотный остаток X в нем не способен к реакциям обмена и не открывается обычными реактивами и, наконец, третий тип соединений, получающийся из второго через потерю последней молекулы амина и замещение ее кислотным остатком, при чем металл или водород с ним связанный, остается во внешней сфере.



Таким образом Лью Александровичу удалось осуществить полный переход от одноосновного основания с комплексным ионом $[\text{Co} \cdot 2\text{a} \cdot \text{D}_2\text{H}_2] \text{OH}$ через не ионизированное соединение, построенное по типу соли $[\text{Co} \cdot \text{a} \cdot \text{X} \cdot \text{D}_2\text{H}_2]$, существование подобных соединений в то время вообще отрицалось (Иергенсен), к одноосновной кислоте с комплексным ионом



Из соединений, относящихся к этому последнему, третьему, типу диоксиминовых соединений кобальта, ближе всего были изучены соли, отвечающие кобальтидинитро-диметил-глиоксиминовой кислоте $(\text{Co} \cdot \text{D}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2) \text{Me}$, которые легко получают при действии небольшого, против теории, избытка диметилглиоксима на концентрированный водный раствор кобальт-гексанитрита натрия $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \text{Na}_3$ при нагревании по уравнению:



Выше приведенное строение этих соединений было подтверждено, как данными анализа, так и определением их молекулярной электропроводности и криоскопическими данными ¹⁾.

¹⁾ Л. А. Чугаев. Ж. Р. Х. О. 41. 1332, 1355 (1909).

В заключение обзора открытого Львом Александровичем Чугаевым класса диоксиминовых соединений необходимо отметить, что большая их устойчивость, характерная окраска и нередко весьма малая растворимость в воде определили это выдающееся значение, которое приобрели многие представители этого класса соединений в практике аналитической химии за последние 15 лет. Так, самим Львом Александровичем было предложено несколько новых аналитических реакций, пользующихся всеобщей известностью: весьма чувствительную на никкель, с диметилглиоксимом (открывает 1 ч. меди в 1.000.000 ч.—1.500.000 ч. воды), вскоре разработанную О. Брунком ¹⁾ в великолепный количественный метод определения никкеля. Далее тот же диметилглиоксим был предложен Л. А. Чугаевым в качестве чувствительной реакции на платину и закисное железо. Для железа им же, совместно с Б. П. Орелкиным ²⁾, был предложен, основанный на той же реакции, очень чувствительный (открывает 1 ч. Fe в 100.000.000 ч. воды) колориметрический метод его определения. Тот же диметилглиоксим был применен Вундером и Тюрингером ³⁾ в лаборатории Дюпарка в Женеве для количественного определения палладия, а другой α -диоксим, тоже впервые описанный покойным Л. А., α -бензилдиоксим был введен в практику аналитической химии Атаком ⁴⁾ для открытия и определения никкеля (открывает 1 ч. в 10.000.000 ч. воды).

Кроме соединений с имидами кислот и диоксиминовых соединений за рассматриваемый нами период Львом Александровичем были изучены также и аналогичные диоксиминовым соединениям—соединения 1,2 амидоксимов и амидокарбоновых кислот, причем оказалось, что и в случае амидокарбоновых кислот резко выраженной способностью давать устойчивые комплексы отличаются α -амидокислоты, и эта способность резко уменьшается при переходе от α - к β -амидокислотам и совсем отсутствует у γ -амидокислот. Подробнее были изучены, совместно с Сербиным ⁵⁾, производные хрома, получаемые при действии α -амидокислот на растворы $[\text{Cr} \cdot 5\text{NH}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$. На этом мы и закончим краткое изложение результатов работ покойного Льва Александровича в области комплексных соединений, относящихся к Московскому периоду его деятельности. В заключение укажем еще раз на те основные выводы, которые вытекают из работ Льва Александровича за рассматриваемый период:

¹⁾ O Brunck. Z. angew. chem 20. 834. (1907).

²⁾ Ж. Р.-Ф. X. O. 47. 1874 (1914).

³⁾ Wunder u. Thüringer. Zeitschr. für analyt. Chemie. 1912 и 1913 гг.

⁴⁾ F. W. Atack. Chem. Zeitung 37. 773 (1913 г.).

⁵⁾ Tschugaeff et Serbinoff, Comptes Rendus 151, 1311 (1910 г.).

Т а б л и ц а № 1.

Влияние замыкания цикла на степень устойчивости комплексных соединений.

Вещество.	Изменение р.	Темпера- тура t°.	Разведе- ние в литрах.	Вещество.	Изменение р.	Темпера- тура t°.	Разведе- ние в литрах.
$[\text{Co.}^4\text{NH}_3] \text{NO}_3$	С 103,9 до 255,5 в 31 минуту.	25°	256	$[\text{Co.}^2\text{En}] \text{NO}_3$	С 96,08 до 123,42 в 34 минуты	25°	125
—	—	—	—	то-же	Чуть заметное изменение в течение 84 мин. (51,74—54,81)	0°	123,71
—	—	—	—	$[\text{Co.}^2\text{En}] \text{NO}_3$	С 96,08 до 145,48 в 35 минут.	25°	125
—	—	—	—	виолео-соль			
—	—	—	—	то-же	Еле заметное изменение в течение 96 мин.	0°	124,71
—	—	—	—	$[\text{Co.}^2\text{En}] \text{Cl}$	С 94,52 до 121,48 в 80 мин.	25°	125
—	—	—	—	прозео-соль			
$[\text{Co.}^4\text{NH}_3] \text{Br}$	С 116,6 до 320,0 в 77 минут.	25°	512	$[\text{Co.}^2\text{En}] \text{Cl}$	С 93,38 до 139,21 в 34 минуты.	25°	125
—	—	—	—	виолео-соль			
—	—	—	—	то-же	Изменение в течение 54 мин. не-заметное (49,68—50,29)	0°	124,05

В числе различных факторов, которыми определяется степень устойчивости, равно как и стремление к образованию из компонентов у комплексных соединений следует считать:

- а) наличие в комплексной молекуле циклической группировки и специально для соединений металламинового типа еще и
- в) число заместителей при аминном азоте.

Кольчатая группировка атомов, возникающая при образовании комплексных соединений, повышает степень их устойчивости и спо-

способствует его образованию из компонентов, причем наибольшей тенденцией к образованию и наибольшей прочностью отличаются 5 и 6 членные циклы.

Влияние кольчатой группировки на устойчивость комплексных соединений особенно резко выступает в вышеприведенной таблице, заимствованной нами из статьи Льва Александровича Чугаева ¹⁾.

В алифатическом ряду наибольшей способностью к образованию комплексов обладает аммиак и первичные амины, наименьшую — третичные; вторичные амины занимают промежуточное положение.

Гетероциклические амины с пиридиновым ядром в частице по способности образовывать комплексы примыкают к первичным аминам жирного ряда.

¹⁾ L. Tschugaeff „Ueber den Einfluss der Ringbildung auf den Beständigkeitsgrad von Komplexverbindungen, Journ. f. prakt. Chemie 1907. Bd. 75. 153.