

Т. Н. СУМАРОКОВА и И. Г. ЛИТВЯК

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot \text{B}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot 2\text{B}$ 

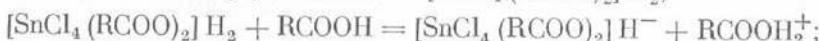
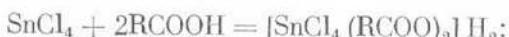
## Сообщение I

*296+*

Известно, что хлорное олово образует комплексные соединения  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{A}$  с карбоновыми кислотами, которые по отношению к хлорному олову играют роль оксониевых оснований. Так, Пфейфер [1] описал соединения хлорного олова с бензойной кислотой  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  с т. пл.  $90^\circ$ . Из изотерм вязкости, полученных Странатаном и Стронгом [2], видно существование соединения  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$ . М. И. Уснович и Е. И. Калабановская [3] подтвердили существование соединения  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$  и нашли соединение  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$  с т. пл.  $19,3-19,5^\circ$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{HCOOH}$  с т. пл.  $30^\circ$ .

М. Уснович и Н. Шиханова [4] по диаграмме плавкости установили соединение  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  с т. пл.  $94,55^\circ$ . Т. Сумарокова и Ф. Яковлевы [5] описали ряд соединений, образуемых хлорным оловом с органическими кислотами жирного ряда (проционовой, масляной, капроновой, ундециловой и пальмитиновой). Состав этих комплексных соединений отвечал  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RCOOH}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{RCOOH}$ . М. И. Уснович и Е. И. Калабановская высказали предположение, что присоединение третьей молекулы уксусной кислоты происходит за счет кислотно-основного взаимодействия между молекулой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , выступающей в роли оксониевого основания, и  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ , представляющим собой сильную двуосновную кислоту.

Таким образом, хлорное олово сначала присоединяет к себе две молекулы уксусной кислоты, которые входят во внутреннюю сферу комплексного соединения, третья же молекула присоединяется во внешней сфере. Взаимодействие хлорного олова с уксусной кислотой, а также с другими карбоновыми кислотами можно записать в общем виде:



Из этой схемы видно, что комплексные соединения типа  $[\text{SnCl}_4 (\text{RCOO})_2] \text{H}_2$  представляют собой водородные двуосновные кислоты, которые, подобно серной кислоте, могут присоединить одну или две молекулы основания и образовать комплексные соединения типов  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{A}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{A}$  (где  $\text{A}$  — молекулы оксониевого основания); примером  $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{A}$

является соединение  $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ , полученное Фихтером и Мюллером [6]. Комплексные соединения  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{A}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{A}$  являются, следовательно, продуктами кислотно-основного взаимодействия и электролитами (ацидивыми солями).

В данной работе мы поставили себе цель получить такие комплексные соединения, в которых молекулы оксониевого основания, вошедшие во внутреннюю сферу, и молекулы основания, присоединенные во внешней сфере, неодинаковы, т. е. получить комплексные соединения типов  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot \text{B}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot 2\text{B}$ .

Для этого мы решили изучить системы, образуемые комплексной кислотой  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  и оксониевыми основаниями  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . При выборе объектов мы руководствовались следующими соображениями: необходимо было, чтобы молекулы, присоединенные во внешней сфере, не могли вытеснить из внутренней сферы находящиеся там молекулы. Этому требованию отвечаетmonoхлоруксусная кислота, являющаяся более слабым основанием, чем бензойная кислота. Что касается фенола, то хотя фенол более сильное основание, чем бензойная кислота, однако нам известно, что фенол с хлорным оловом не образует кристаллических соединений. Для выяснения поставленной задачи мы воспользовались методом физико-химического анализа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Приготовление и очистка препаратов

а) Хлорное олово готовилось непосредственным действием сухого хлора на металлическое олово с последующей многократной перегонкой. Собиралась фракция, кипящая при  $110,4^\circ$  и  $P = 692,3$  мм.

б) Monoхлоруксусная кислота готовилась из 100%-ной уксусной кислоты, которая подвергалась действию сухого хлора в присутствии красного фосфора на свету. По мере хлорирования время от времени определялась плотность кислоты. Хлорирование прекращалось тогда, когда плотность становилась равной плотности monoхлоруксусной кислоты. Сырой продукт закристаллизовывался нацело. Полученная monoхлоруксусная кислота очищалась перегонкой. Фракция, кипящая при  $182^\circ$  и  $p = 697,8$  мм, собиралась и запаивалась в ампулы; т. пл.  $63,2^\circ$ .

в) Фенол очищался перегонкой; собирались фракции, кипящая при  $178^\circ$  и  $p = 699,9$  мм; т. пл.  $41^\circ$ .

г) Комплексная кислота  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  готовилась смешением хлорного олова с бензойной кислотой, взятых в строго стехиометрических отношениях. Несмотря на то, что мы получили комплексную кислоту с т. пл. ( $96,5^\circ$ ) более высокой, чем Пфейфер ( $90^\circ$ ), а также Усанович и Шиханова ( $94,5^\circ$ ), расплав комплексной кислоты неизменно содержал какие-то механические примеси. Для очистки от последних комплексная кислота подвергалась горячему фильтрованию в приборе специальной конструкции (фиг. 1).

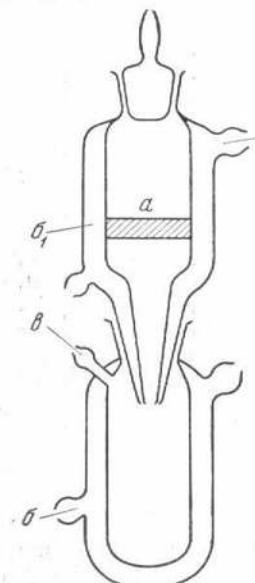
д) Бензойная кислота очищалась возгонкой и имела т. пл.  $121^\circ$ .

### 2. Система $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$

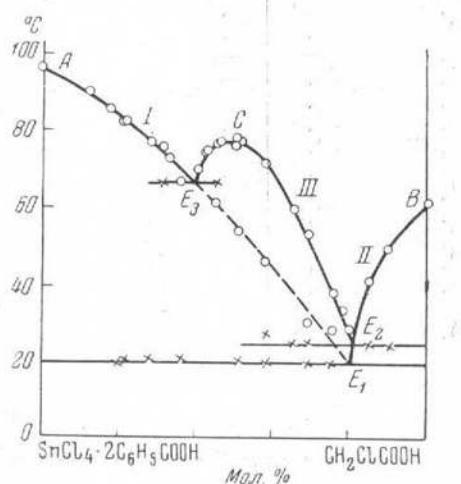
Система  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$  изучалась методом термического анализа. Полученные данные приводятся в табл. 1 и на фиг. 2. Из рассмотрения диаграммы видно, что мы получили как бы две диаграммы плавкости нашей системы. Одна из них  $AE_1B$  — диаграмма с одной эвтектикой; другая  $AE_3CE_2B$  — диаграмма с дистектикой, отвечающей

образующемуся в системе соединению эквимолекулярного состава, и двумя эвтектиками.

На кривых охлаждения смесей, температуры начала кристаллизации которых отвечают кривым  $AE_1$  и  $BE_1$ , мы наблюдали температурные остановки при  $20^\circ$ . Ветвь  $E_3CE_2$  отвечает кристаллизации соединения  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ . Это соединение кристаллизуется в виде прозрачных кристаллов, плавящихся при  $78,5^\circ$ . Температурные остановки, отвечающие эвтектике  $E_3$ , нам удалось получить только для двух смесей, содержащих 55,36 и 69,00 мол.%  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Температура плавления эвтектики отвела  $67^\circ$ , состав 61,0 мол.%  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ .



Фиг. 1. Прибор для горячего фильтрования.  
а — стеклянный фильтр,  
б и б<sub>1</sub> — кожух для термостатирования; в — трубка для присоединения к вакуумному насосу



Фиг. 2. Диаграмма плавкости системы  
 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$

На кривых охлаждения смесей, температура начала кристаллизации которых соответствует кривым  $BE_2$  и  $CE_2$ , были получены температурные остановки при  $25^\circ$ . Таким образом, для смесей, богатых монохлоруксусной кислотой, эвтектические остановки отвечают либо  $20$ , либо  $25^\circ$ . Очевидно, участок кривой  $E_1E_3$ , расположенный между  $20$  и  $60$  мол.%  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , лежит в области малоустойчивых равновесий (на диаграмме обозначен пунктиром).

Снимая кривые охлаждения свежеприготовленных смесей без перемешивания, мы получали точки на кривой, лежащей в области малоустойчивых равновесий, и температурные остановки, отвечающие  $20^\circ$ . Когда же мы снимали кривые охлаждения смесей, предварительно выдержаных при высокой температуре, и при этом перемешивали и вносили загрузку соединения, кристаллизация начиналась при температурах, соответствующих кривой  $E_3CE_2$ ; в этом случае вторые температурные остановки наблюдались при  $25^\circ$ .

Своеборазный вид полученной нами диаграммы плавкости объясняется, повидимому, тем, что образование соединения идет во времени.

Таким образом, на основании диаграммы плавкости можно сделать вывод об образовании соединения эквимолекулярного состава, т. е.  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ .

Таблица 1

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , мол. %	Температура начала кристаллизации, °C	Температурные остановки, °C			$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , мол. %	Температура начала кристаллизации, °C	Температурные остановки, °C		
		I	II	III			I	II	III
0,00	63,2	—	—	—	55,36	77,0	—	—	66,5
10,18	50,5	24,5	—	—	55,51	62,0	—	—	—
15,30	42,0	25,0	—	—	57,97	75,5	—	—	—
20,27	29,0	25,0	—	—	58,36	74,5	—	—	—
20,27	—	—	20,0	—	60,00	70,0	—	—	—
24,50	39,0	—	—	—	63,81	67,5	—	21,0	—
24,50	29,0	—	20,0	—	67,63	73,0	—	—	—
30,83	54,0	25,5	—	—	69,10	76,0	—	—	67,0
30,83	30,5	—	20,5	—	69,14	76,0	—	—	—
35,07	60,0	25,0	—	—	72,27	77,0	—	21,0	—
41,55	72,0	27,5	—	—	79,67	83,5	—	20,0	—
41,97	46,5	—	20,0	—	80,00	83,5	—	20,0	—
49,60	78,0	—	—	—	83,11	85,5	—	—	—
49,60	54,0	—	21,0	—	83,50	85,5	—	—	—
49,99	78,0	—	—	—	88,17	90,5	—	—	—
50,00	78,5	—	—	—	100,00	96,5	—	—	—
54,87	77,5	—	—	—					

### 3. Система $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Эта система также была изучена методом термического анализа. Кроме того, мы измерили вязкость и плотность при 60, 70, 80, 90 и 100° и электропроводность при 100°.

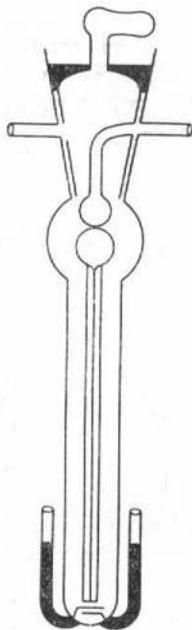
Вязкость измерялась в вискозиметре (фиг. 3), описанном в работе М. Усановича, Т. Сумароковой и В. Удовенко [7], с той разницей, что в приборе система кранов была заменена шлифом конструкции А. Торопова [8]. Электропроводность измерялась в специальном приборе (фиг. 4), методом разбавления. Прибор для измерения электропроводности присоединялся к ультратермостату; термометр, по которому контролировалась температура, ставился на пути от ультратермостата к прибору. Плотность измерялась пикнометрически.

Данные по термическому анализу приведены в табл. 2; диаграмма плавкости изображена на фиг. 5. На диаграмме плавкости в виде дистектического максимума отражается соединение эквимолекулярного состава. Соединение  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  окрашено в ярко-желтый цвет и плавится при 67°. Температура плавления соединения проверялась нами многократно, так как при работе мы пользовались затравкой соединения. Эвтектическую остановку, отвечающую температуре 63°, нам удалось получить только для одной смеси состава 60,44 мол.%  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ .

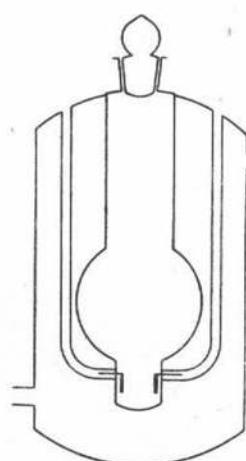
Кривая  $AE_1$  может быть продолжена дальше точки  $E_1$  в область малоустойчивых равновесий. По кривой  $BE_2$  из расплава кристаллизуется фенол. Точка  $E_2$ , образованная пересечением кривых  $CE_2$  и  $BE_2$ , представляет собой эвтектическую точку, в которой при — 5° кристаллизуется

эвтектическая смесь, отвечающая 21 мол.%  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Температурные остановки на  $-5^\circ$  были получены для смесей состава 16,23; 25,46 и 29,01 мол.%  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ .

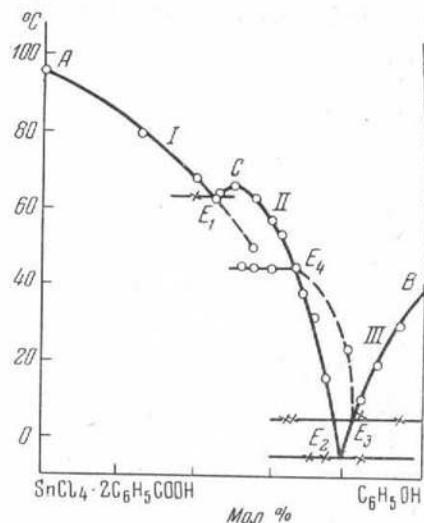
Кроме эвтектической площадки, отвечающей  $-5^\circ$ , в этой же части диаграммы для смесей составов 6,45; 16,23 и 33,10 мол.%  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  были получены температурные остановки при  $+5^\circ$  ( $E_3$ ). На основании этих температурных остановок можно предполагать, что существует еще одна ветвь кристаллизации, пересекающаяся с ветвью  $BE_4$ .



Фиг.3. Прибор для измерения вязкости и электропроводности



Фиг. 4. Прибор для измерения электропроводности с кожухом для термостатирования



Фиг. 5. Диаграмма плавкости системы  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Таблица 2

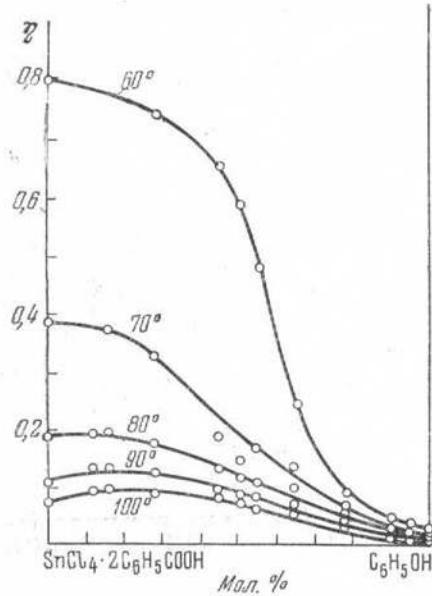
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , мол.-%	Темпера- тура на- чала кри- сталлиза- ции, $^\circ\text{C}$	Температурные остановки, $^\circ\text{C}$			$\text{SnCl}_4 \cdot$ $\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , мол.-%	Темпера- тура на- чала кри- сталлиза- ции, $^\circ\text{C}$	Температурные остановки, $^\circ\text{C}$		
		I	II	III			I	II	III
0,00	41,0	—	—	—	40,13	58,0	—	—	—
6,45	30,0	+5,0	—	—	40,89	—	—	—	45
12,32	20,0	—	—	—	45,46	64,0	—	—	45
16,23	11,5	+6,5	—	—	47,58	65,0	—	—	45
20,03	24,0	—	—	—	49,69	67,0	—	—	—
25,46	16,0	—	-5	—	55,06	64,0	—	—	—
29,01	32,5	—	-5	—	55,08	63,0	—	—	—
33,10	43,0	+5,0	—	—	60,40	69,0	—	—	—
33,70	44,5	+5,0	—	—	74,64	81,0	—	—	—
38,78	54,0	—	—	—	100,00	96,5	—	—	—

в эвтектической точке  $E_3 (+5^\circ)$ . Эту ветвь кристаллизации нам осуществить не удалось, если не считать точки, отвечающей составу 20,03 мол.%  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Смесь этого состава, сначала не кристаллизовавшаяся,

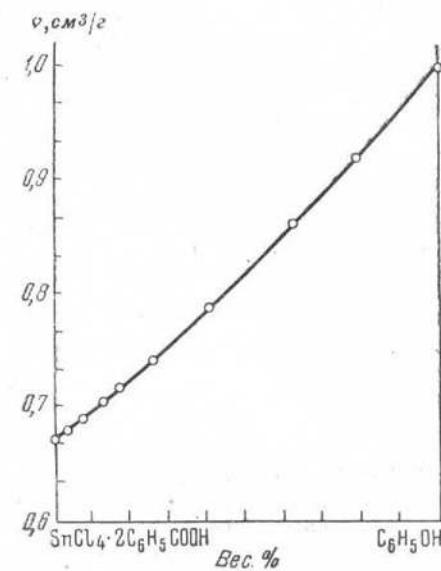
была запаяна в ампулу. Через несколько дней мы обнаружили, что смесь закристаллизовалась; тогда мы определили ее температуру плавления ( $24^\circ$ ) по способу Шредера — Алексеева. Эта точка, повидимому, принадлежит самостоятельной ветви  $E_3E_4$ .

В пользу предположения о существовании ветви  $E_3E_4$  говорят также и температурные остановки при  $45^\circ$ , полученные для смесей составов 40,89; 45,46 и 48,14 мол.%  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ .

Можно полагать, что в системе образуется кроме соединения эквимолекулярного состава соединение  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , которое и кристаллизуется по ветви  $E_3E_4$  и инконгруэнтно плавится при  $45^\circ$ . Однако утверждать это с полной уверенностью мы не можем.



Фиг. 6. Диаграмма вязкости системы  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} — \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$



Фиг. 7. Удельный объем системы  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} — \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  при  $100^\circ$

Для проверки предположения о существовании соединения  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и для более обстоятельного изучения системы  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} — \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  мы решили изучить жидкую fazу. Полученные данные по вязкости (в пузырях) приведены в табл. 3 и графически показаны на фиг. 6. Изотермы вязкости при высоких температурах проходят через максимум, который с понижением температуры становится все более плоским и сдвигается в сторону комплексной кислоты. На изотермах, соответствующих 70 и 60°, максимум совсем исчезает, и изотермы вязкости приобретают вид S-образных кривых. Полученная диаграмма вязкости представляет собой особый тип S-образных диаграмм вязкости, описанный в работе М. И. Усновича [9].

Максимум на таких диаграммах появляется не при понижении температуры, а наоборот, при повышении температуры и сдвигается не в сторону более вязкого компонента, а в противоположном направлении. Появление максимума при повышении температуры обусловливается тем, что вязкость комплексной кислоты при повышении температуры падает быстрее, чем вязкость образующегося соединения.

Таблица 3

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , мол. %	Вязкость, пузавы				
	60°	70°	80°	90°	100°
0,00	0,0256	0,0202	0,0152	0,0131	0,0110
4,83	0,0363	0,0263	0,0208	0,0171	0,0144
9,94	0,0470	0,0384	0,0304	0,0253	0,0208
22,03	0,0912	0,0682	0,0560	0,0461	0,0370
35,45	0,251	0,137	0,101	0,0702	0,0595
44,19	0,484	0,166	0,114	0,0811	0,0663
49,33	0,595	0,148	0,115	0,0890	0,0766
55,19	0,661	0,188	0,134	0,0995	0,0797
72,13	0,748	0,334	0,180	0,126	0,0908
84,17	—	0,374	0,197	0,134	0,0958
88,47	—	—	0,196	0,137	0,0962
100,00	0,804	0,384	0,191	0,117	0,0781

Таким образом, на диаграмме вязкости отражается образование соединения; однако полученная нами диаграмма вязкости не дает указаний на состав образующегося соединения.

Данные по плотности приводятся в табл. 4. По данным таблицы вычислен удельный объем и построен график зависимости удельного объема от состава, выраженного в весовых процентах (фиг. 7). Как видно из рисунка, в системе происходит незначительное сжатие, вызванное взаимодействием компонентов.

Таблица 4

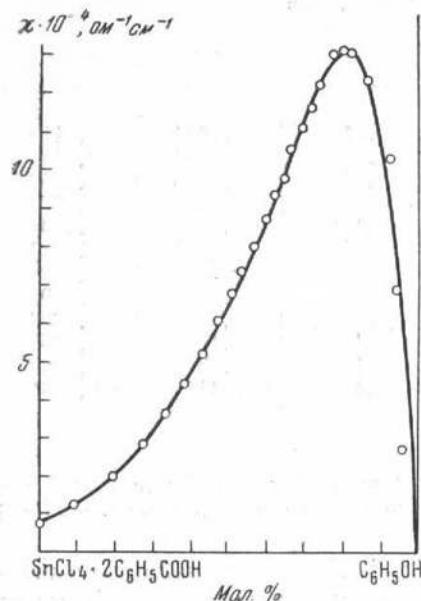
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , мол. %	Плотность, г/см <sup>3</sup>				
	60°	70°	80°	90°	100°
0,00	1,0425	1,0324	1,0242	1,0142	1,0044
4,83	1,1266	1,1165	1,1076	1,0996	1,0891
9,94	1,1973	1,1869	1,1792	1,1676	1,1596
22,03	1,3065	1,2960	1,2868	1,2762	1,2688
35,45	1,3820	1,3721	1,3626	1,3559	1,3485
44,19	1,4070	1,3964	1,3854	1,3753	1,3633
49,33	1,4384	1,4262	1,4153	1,4066	1,3962
55,19	1,4542	1,4451	1,4322	1,4230	1,4136
72,13	1,4960	1,4860	1,4740	1,4650	1,4520
84,17	—	1,5050	1,4940	1,4820	1,4710
88,47	1,5240	1,5110	1,5005	1,4880	1,4770
100,00	1,5384	1,5279	1,5151	1,5029	1,4889

Диаграмма удельной электропроводности изображена на фиг. 8; результаты измерения электропроводности приведены в табл. 5.

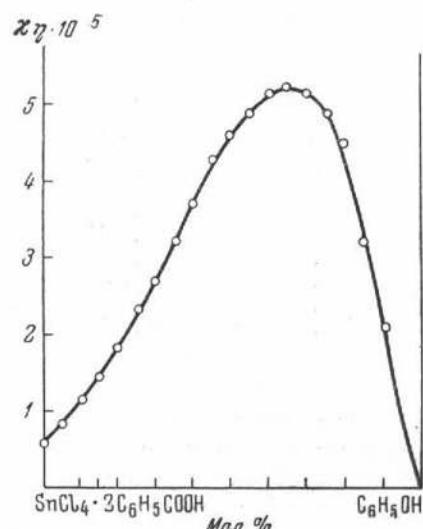
Если к комплексной кислоте, собственная электропроводность которой равна  $6,68 \cdot 10^{-5}$  ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, прибавлять все возрастающие количества фенола, то электропроводность смесей растет, проходит через максимальное значение, равное  $1,3 \cdot 10^{-3}$  ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, и затем падает к фенолу.

Наличие в системе электропроводности порядка  $10^{-3}$  ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> свидетельствует об образовании в системе соединения, являющегося электролитом. Если сравнить диаграммы вязкости и удельной электропровод-

ности, то видно, что максимум удельной электропроводности приходится на область малых значений вязкости. При исправлении удельной элек-



Фиг. 8. Электропроводность системы  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  при  $100^\circ$



Фиг. 9. Исправленная электропроводность системы  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  при  $100^\circ$

тропроводности на вязкость мы получили диаграмму, изображенную на фиг. 9; в табл. 6 приводятся данные исправленной электропроводности.

Таблица 5

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , моль. %	$x \cdot 10^4$ , $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , моль. %	$x \cdot 10^4$ , $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,00	0,00	38,11	9,35
4,67	2,63	40,00	8,70
6,66	6,82	43,38	8,00
8,64	10,3	46,41	7,38
14,77	12,4	49,25	6,73
18,32	13,0	53,00	6,04
20,80	13,4	56,41	5,48
26,04	12,3	61,12	3,64
28,52	11,6	72,85	2,88
30,66	11,1	80,27	1,95
33,80	10,6	89,88	1,25
36,81	9,80	100,00	0,67

На диаграмме исправленной электропроводности максимум приходится на 33 моль. %  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , что отвечает составу соединения  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

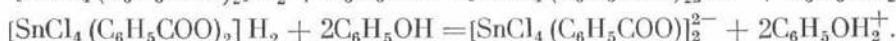
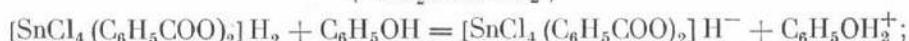
Таким образом, по нашему мнению, исследование жидкой фазы подтверждает существование соединения молекулярного состава 1 : 2.

Таблица 6

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , мол. %	$\times n \cdot 10^4$	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , мол. %	$\times n \cdot 10^5$
10	2,09	55	4,32
15	3,22	60	3,71
20	4,03	65	3,49
25	4,88	70	2,79
30	5,15	75	2,33
35	5,23	80	1,87
40	5,18	85	1,41
45	4,89	90	1,17
50	4,61	95	0,85
		100	0,58

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании физико-химического анализа систем  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  было установлено существование следующих комплексных соединений:  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{ClCOOH}$  с т. пл.  $78,5^\circ$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  с т. пл.  $67^\circ$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , инконгруэнтно плавящегося при  $45^\circ$ . Существование соединения  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  подтверждено диаграммой исправленной электропроводности, максимум которой приходится на 33 мол. %  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Полученные нами комплексные соединения являются продуктами кислотно-основного взаимодействия, происходящего между комплексной кислотой  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  и оксониевыми основаниями  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Электропроводность порядка  $10^{-3}$  ом $^{-1}$  см $^{-1}$ , наблюдавшаяся в обеих системах, очевидно, возникает вследствие того, что эти комплексные соединения являются солями:



Из этих реакций видно, что во внешней сфере комплексных соединений находятся оксониевые основания, отличные от оснований, связанных с хлорным оловом и входящих во внутреннюю сферу.

Таким образом, мы приходим к заключению о существовании соединений  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot \text{B}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot 2\text{B}$ .

## ВЫВОДЫ

- Получены комплексные соединения  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{ClCOOH}$  с т. пл.  $78,5^\circ$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  с т. пл.  $67^\circ$ .
- Получены указания на существование соединения  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , плавящегося инконгруэнтно при  $45^\circ$ .

3. Полученные нами комплексные соединения «смешанного» типа  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot \text{B}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot 2\text{B}$  (где А и В — молекулы оксониевого основания) являются ацидными солями.

Поступило в редакцию  
21 декабря 1951 г.

Институт химических наук  
АН Казахской ССР  
Алма-Ата

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Pfeiffer. Ann. d. Chem., 1910, **376**, 285.
2. J. D. Stranathan и J. Strong. J. Phys. Chem., 1927, **31**, 1420.
3. М. И. Усанович и Е. И. Карабановская. ЖОХ, 1947, **17**, 1235.
4. М. Усанович и Н. Шиханова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 92.
5. Т. Сумарокова и Ф. Яковлева. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 85.
6. P. Pfeiffer. Organische Molekülverbindungen, 1922, 124.
7. М. И. Усанович, Т. Сумарокова и В. Удовенко. ЖОХ, 1939, **9**, 1967.
8. А. Торопов. ЖПХ, 1939, **12**, 1744.
9. М. И. Усанович. Сборник «Вязкость жидкостей и компонентных систем». М., Изд. АН СССР, 1944, т. II, стр. 85.