

Т. Н. СУМАРОКОВА и Л. И. МАКСАЙ

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 II

Одним из нас в совместной работе с Литвяк [1] были получены комплексные соединения хлорного олова $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ 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° и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, плавящееся инконгруэнтно при 45° . Эти комплексные соединения представляют собой солеобразные соединения, в которых молекулы оксоаниевого основания, вошедшие во внутреннюю сферу, и молекулы основания, присоединенные во внешней сфере, не одинаковы. В данной работе мы задались целью получить аналогичные соединения, в которых во внешней сфере была бы присоединена молекула CH_3COOH , а во внутренней сфере соответственно CCl_3COOH , CH_2ClCOOH и $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Для решения этой задачи мы применили методы физико-химического анализа и изучили электропроводность, вязкость и плотность систем: $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

1. Приготовление и очистка препаратов

а) Хлорное олово готовилось по методу, указанному в предыдущей статье [1]. Фракция, кипящая при $110,4^\circ$ и $p = 692,3$ мм, собиралась и запаивалась в ампулы.

б) Уксусная кислота готовилась фракционированным вымораживанием из ледяной уксусной кислоты и затем трижды перегонялась. Фракция, кипящая при 115° и $p = 688,9$ мм, запаивалась в ампулы. Уксусная кислота имела т. пл. $16,67^\circ$.

в) Комплексная кислота $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ готовилась смешением хлорного олова с уксусной кислотой и хранилась в запаянных ампулах.

г) Моноглоруксусная кислота очищалась трехкратной перегонкой. Собиралась фракция, кипящая при 183° и $p = 698$ мм. Моноглоруксусная кислота имела т. пл. $63,2^\circ$.

д) Трихлоруксусная кислота очищалась многократной перегонкой. Отбиралась фракция, кипящая при 191° и $p = 695,1$ мм. Трихлоруксусная кислота хранилась в запаянных ампулах и имела т. пл. 58° .

е) Фенол трижды перегонялся. Фракция, кипящая при $178,5^\circ$ и $p = 699,9$ мм, собиралась и запаивалась в ампулы. Фенол имел т. пл. 41° .

2. Система $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$

Эта система была изучена методом вязкости и плотности при 50, 60 и 70° и электропроводности при 50 и 60°. Полученные данные по вязкости (в пуазах) приведены в табл. 1; на фиг. 1 показана диаграмма вязкости.

Таблица 1

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мол. %	Вязкость, пуазы		
	50°	60°	70°
100,00	0,230	0,149	0,0993
88,00	0,179	0,102	0,0749
79,05	0,150	0,0986	0,0676
73,10	0,129	0,0854	0,0599
64,78	0,113	0,0753	0,0519
49,80	0,0792	0,0539	0,0387
48,25	0,0755	0,0522	—
37,54	0,0574	0,0402	0,0278
24,50	0,0380	0,0287	0,0219
17,89	0,0316	0,0246	0,0198
15,42	0,0314	0,0251	0,0207
10,87	0,0327	0,0262	0,0216
9,16	0,0336	0,0270	0,0224
4,71	—	0,0313	0,0255
0,00	0,0482	0,0381	0,0330

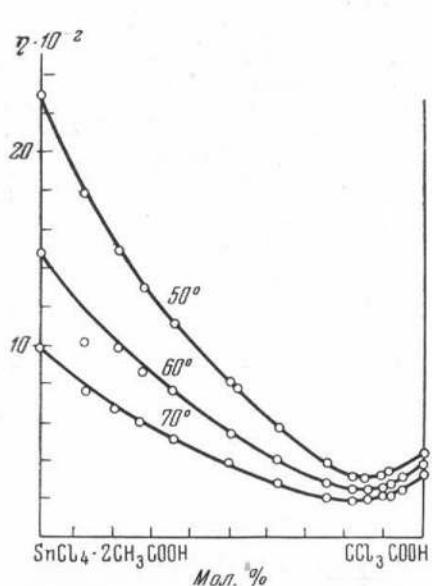
Изотермы вязкости представляют собой выпуклые к оси состава кривые с минимумом, приходящимся на 17—18 мол. % $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$. С понижением температуры минимум несколько сдвигается в сторону трихлоруксусной кислоты. Ход изотерм вязкости не дает никаких указаний на взаимодействие компонентов системы; минимум на кривых обусловливается ассоциацией как комплексной, так и трихлоруксусной кислот.

В табл. 2 и на фиг. 2 приводятся результаты измерения удельной электропроводности. Из рисунка видно, что при прибавлении три-

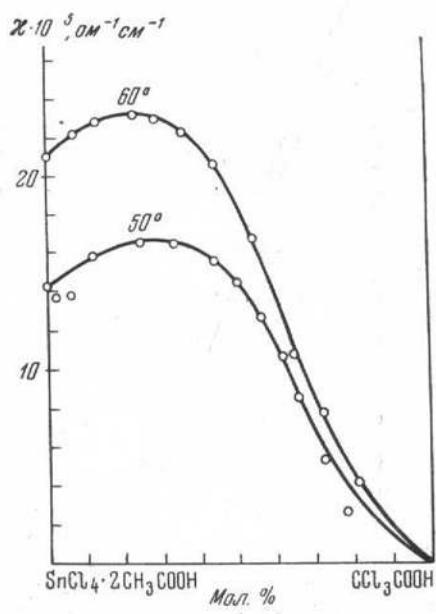
Таблица 2

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мол. %	$\times 10^3, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ 50°	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мол. %	$\times 10^3, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ 60°
100,00	14,5	100,00	21,1
98,67	13,8	96,75	22,6
94,83	13,7	93,06	22,4
88,27	16,0	87,07	23,0
76,38	16,6	77,59	23,2
67,10	16,6	72,24	23,0
56,54	15,6	64,74	22,3
50,76	14,6	56,72	20,5
44,60	12,8	47,52	16,9
38,89	10,5	37,41	10,6
34,67	8,49	27,27	3,95
28,87	5,36	18,42	2,26
21,72	1,75		

хлоруксусной кислоты к комплексной кислоте удельная электропроводность сначала растет, достигает максимального значения и затем падает к трихлоруксусной кислоте.



Фиг. 1. Вязкость системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$



Фиг. 2. Электропроводность системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$

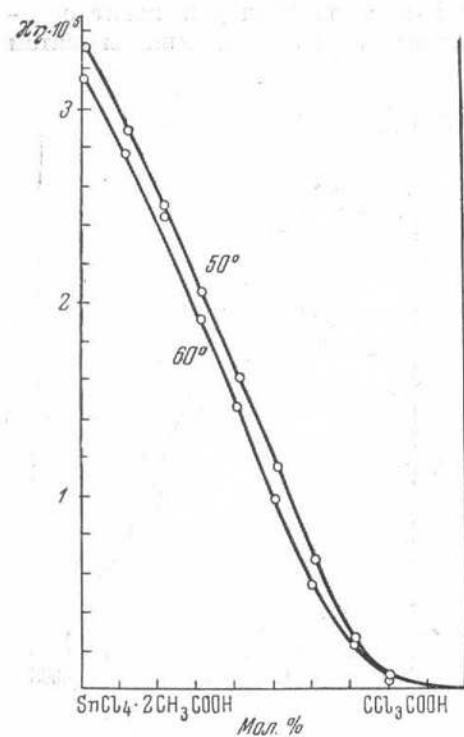
С повышением температуры максимум удельной электропроводности смещается в сторону комплексной кислоты.

При исправлении удельной электропроводности на вязкость мы получили диаграмму, изображенную на фиг. 3. Результаты расчетов исправленной электропроводности приводятся в табл. 3.

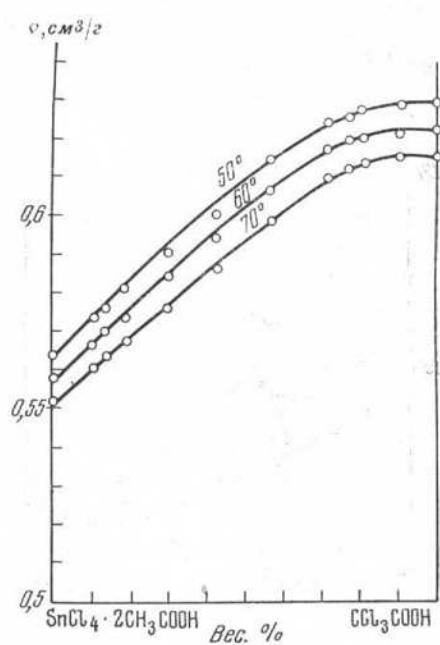
Таблица 3

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, моль %	$\chi \eta \cdot 10^6$		$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, моль %	$\chi \eta \cdot 10^5$	
	50°	60°		50°	60°
100	3,39	3,14	50	1,15	0,988
90	2,87	2,76	40	0,680	0,560
80	2,48	2,34	30	0,262	0,254
70	2,05	1,95	20	0,0585	0,0745
60	1,62	1,47	10	0,0185	0,0257

Кривые исправленной электропроводности имеют очень простой вид; исправленная электропроводность монотонно падает от комплексной кислоты к CCl_3COOH . Таким образом, кривые исправленной электропроводности показывают, что концентрация ионов непрерывно падает с разбавлением трихлоруксусной кислотой и что в системе отсутствует кислотно-основное взаимодействие.



Фиг. 3. Исправленная электропроводность системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$



Фиг. 4. Удельный объем системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$

Результаты измерения плотности приводятся в табл. 4.

Таблица 4

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, вес. %	Плотность, г/см³		
	50°	60°	70°
100,00	1,8136	1,7949	1,7739
89,78	1,7886	1,7680	1,7460
86,37	1,7778	1,7562	1,7379
81,96	1,7651	1,7465	1,7231
69,80	1,7352	1,7116	1,6928
58,34	1,7088	1,6840	1,6631
43,05	1,6703	1,6466	1,6260
28,07	1,6382	1,6191	1,5993
22,43	1,6308	1,6128	1,5952
18,78	1,6273	1,6109	1,5938
9,57	1,6228	1,6071	1,5898
0,00	1,6197	1,6051	1,5880

На фиг. 4 изображена зависимость удельного объема от состава, выраженного в весовых процентах, показывающая, что в системе происходит расширение.

3. Система $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$

Система $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ была изучена методом вязкости и плотности при 50, 60 и 70° и по электропроводности при 50 и 60°.

Данные по вязкости (в пузах) и плотности приведены в табл. 5 и диаграмма вязкости изображена на фиг. 5. Изотермы вязкости имеют вид S-образных кривых при всех температурах. С повышением температуры S-образные кривые имеют тенденцию превратиться в кривые с максимумом.

Тенденция к появлению максимума с повышением температуры связана, повидимому, с тем, что температурный коэффициент вязкости у комплексной кислоты больше, чем у образующегося соединения [2].

Таблица 5

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$		50°		60°		70°	
мол. %	вес. %	η	d	η	d	η	d
100,00	100,00	0,230	1,8136	0,149	1,7949	0,0993	1,7739
88,47	96,86	0,229	1,7967	0,144	1,7768	0,0965	1,7552
67,38	89,26	0,215	1,7726	0,142	1,7499	0,0919	1,7279
52,74	81,79	0,210	1,7385	0,129	1,7165	0,0828	1,6960
41,89	74,37	0,187	1,7083	0,113	1,6880	0,0738	1,6697
33,41	65,57	0,159	1,6723	0,0976	1,6531	0,0642	1,6332
29,43	62,67	0,147	1,6778	0,0913	1,6371	0,0603	1,6187
19,00	48,57	0,0959	1,5893	—	1,5726	0,0472	1,5531
9,71	30,22	0,0611	1,5203	0,0434	1,4940	0,0325	1,4764
0,00	0,00	0,0302	1,3907	0,0243	1,3797	0,0204	1,3655

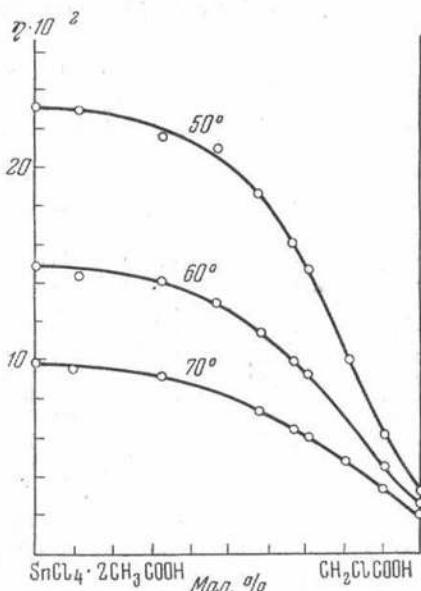
Результаты измерений удельной электропроводности приводятся в табл. 6; на фиг. 6 изображена диаграмма удельной электропроводности. Из рисунка видно, что при прибавленииmonoхлоруксусной кислоты к $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ электропроводность растет, проходит через максимум и затем круто падает.

При повышении температуры максимум удельной электропроводности сдвигается в сторону комплексной кислоты; при 60° максимум приходится приблизительно на 23 мол. % $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, а при 50° — на 20 мол. % $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

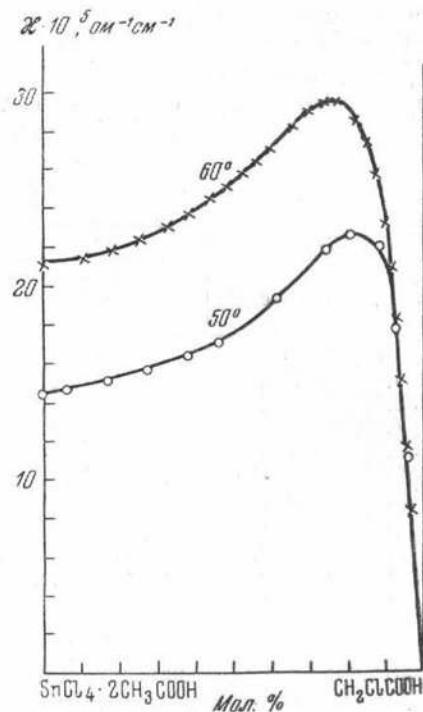
Таблица 6

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мол. %	$\times 10^3, \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мол. %	$\times 10^3, \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мол. %	$\times 10^3, \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$
	50°		60°		
100,00	14,5	100,00	21,4	34,24	28,3
94,10	14,8	89,81	21,4	30,51	29,1
83,18	15,0	82,28	21,8	26,78	29,5
72,70	15,7	75,67	22,3	23,37	29,6
62,54	16,3	67,69	23,0	18,19	28,5
54,54	17,0	62,11	23,7	15,61	27,5
38,98	19,4	56,54	24,4	13,40	25,8
25,77	21,9	52,33	25,2	11,31	23,3
20,34	22,7	47,81	25,8	9,52	20,8
11,98	21,1	44,63	26,5	8,00	18,1
8,54	17,8	41,37	27,1	7,86	15,1
4,91	11,4			5,45	11,7
				3,85	8,30

Кривые исправленной электропроводности системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ изображены на фиг. 7; результаты вычислений исправленной электропроводности даны в табл. 7. Изотермы исправленной электропроводности проходят через максимум, положение которого меняется с



Фиг. 5. Вязкость системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$



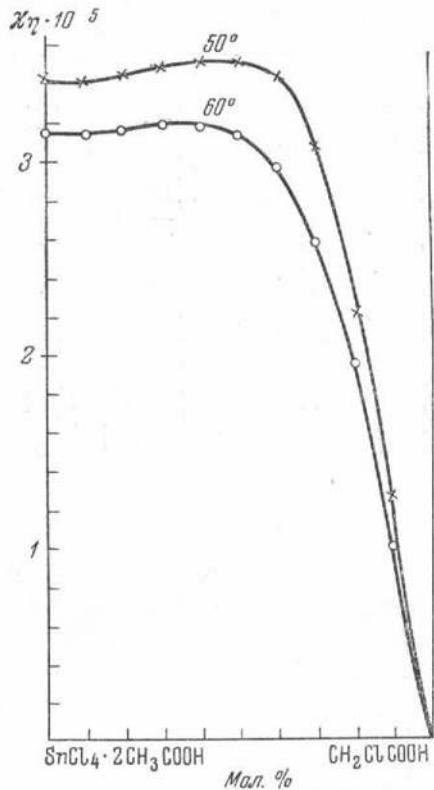
Фиг. 6. Электропроводность системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$

изменением температуры. Увеличение исправленной электропроводности связано с комплексообразованием, однако о составе образующегося соединения по диаграммам судить нельзя, так как электропроводность этой системы обусловливается не только образованием солеобразного продукта, но и собственной электропроводностью комплексной кислоты.

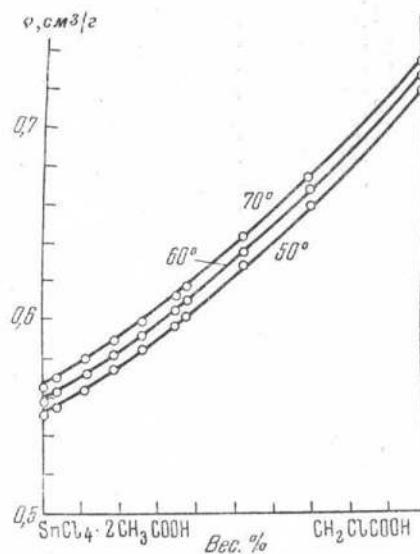
Таблица 7

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мол. %	$\times \eta \cdot 10^5$		$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мол. %	$\times \eta \cdot 10^5$	
	50°	60°		50°	60°
100	3,39	3,14	50	3,50	3,14
90	3,40	3,15	40	3,44	2,96
80	3,44	3,17	30	3,08	2,58
70	3,48	3,19	20	2,20	1,96
60	3,50	3,17	10	1,25	1,01

На фиг. 8 показана зависимость удельного объема от состава, выраженного в весовых процентах. Из кривых удельного объема видно, что в системе происходит сжатие, вызываемое взаимодействием компонентов системы.



Фиг. 7. Исправленная электропроводность системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} — \text{CH}_2\text{ClCOOH}$



Фиг. 8. Удельный объем системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} — \text{CH}_2\text{ClCOOH}$

4. Система $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} — \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Изучение свойств данной системы было осложнено тем, что взаимодействие ее компонентов идет во времени. Поэтому для получения диаграмм состав — свойство мы производили измерения через определенные промежутки времени. Однако, несмотря на это, мы получили некоторый разброс точек на диаграммах изучаемых свойств.

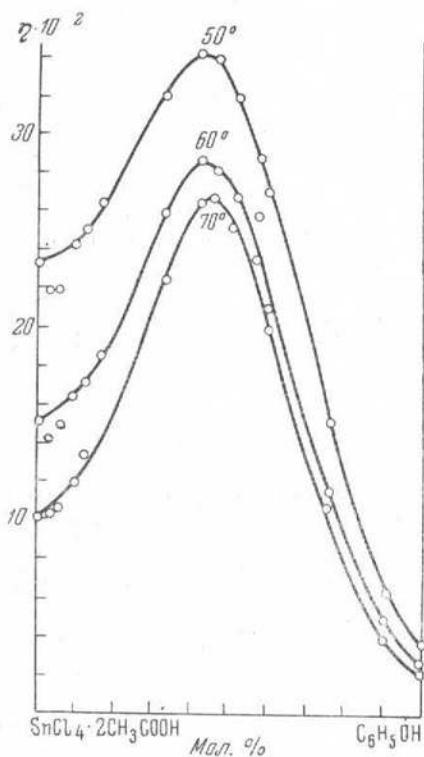
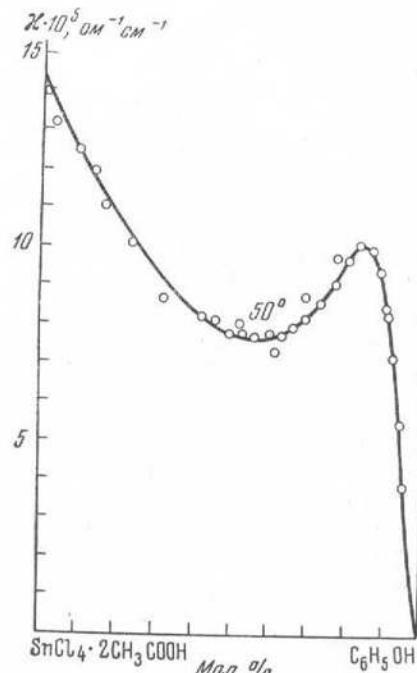
Вязкость системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} — \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ изучалась при 50, 60 и 70°. Полученные данные по вязкости (в пуазах) и плотности приведены в табл. 8; кривые вязкости показаны на фиг. 9.

Изотермы вязкости проходят через максимум, который с повышением температуры приближается к 50 мол. %.

Электропроводность этой системы мы измеряли только при 50°. Данные по удельной электропроводности даны в табл. 9 и на фиг. 10. Изотермы удельной электропроводности имеют своеобразный ход. Удельная электропроводность системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} — \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ падает от значения собственной электропроводности комплексной кислоты, проходит через минимум, отвечающий 45 мол. % $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, затем через

Таблица 8

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$		50°		60°		70°	
мол. %	вес. %	η	d	η	d	η	d
100,00	100,00	0,230	1,8136	0,149	1,7949	0,0993	1,7739
97,26	—	0,214	—	0,140	—	0,101	—
94,89	—	0,215	—	0,146	—	0,103	—
91,24	—	0,239	—	0,162	—	0,119	—
88,26	—	0,248	—	0,169	—	0,133	—
84,42	95,63	0,251	1,7713	0,183	1,7525	—	1,7360
67,28	89,27	0,316	1,7064	0,256	1,6983	0,223	—
61,66	86,68	0,317	1,6756	—	1,6637	—	—
58,72	85,20	0,344	1,6619	0,286	1,6485	0,265	1,6323
55,11	83,13	0,336	1,6442	0,278	1,6276	0,266	1,6128
49,79	79,90	0,318	1,6162	0,266	1,5986	0,252	1,5858
43,93	75,81	0,285	1,5761	0,257	1,5615	0,234	—
41,30	74,01	0,267	1,5567	0,208	1,5426	0,198	1,5376
24,21	56,42	0,152	1,4059	0,116	1,3948	0,106	1,3814
9,95	30,38	0,0618	1,2199	0,0474	1,2082	0,0383	1,1993
0,00	0,00	0,0361	—	0,0256	1,0425	0,0202	1,0324

Фиг. 9. Вязкость системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ Фиг. 10. Электропроводность системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

максимум при 16 мол. % $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, после чего резко падает к электропроводности фенола.

Таблица 9

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мол. %	$\times 10^3$, $\Omega^{-1} \text{см}^{-1}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мол. %	$\times 10^3$, $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
100,00	14,5	33,61	8,06
97,04	13,2	30,78	8,82
90,48	12,5	30,53	8,27
86,84	12,0	27,08	8,68
83,38	11,1	23,61	9,22
76,38	10,1	22,70	9,99
68,07	8,74	20,23	9,80
57,59	8,32	17,13	10,2
54,43	8,27	14,49	10,1
50,57	7,85	12,11	9,52
47,30	8,15	9,98	8,59
47,22	7,83	9,90	8,47
43,52	7,73	7,93	7,26
40,04	7,85	6,20	5,62
34,43	7,39	4,65	3,93
36,68	7,81		

Таблица 10

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мол. %	$\times 10^3$, 50°	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, мол. %	$\times 10^3$, 50°
100	3,39	50	2,58
90	2,92	40	2,08
80	2,89	30	1,65
70	2,92	20	1,18
60	2,89	10	0,532

Исправленная электропроводность качественно повторяет ход удельной электропроводности, хотя максимум и минимум становятся менее выразительными и положение максимума значительно сдвигается в сторону комплексной кислоты. Результаты вычислений исправленной электропроводности приводятся в табл. 10 и на фиг. 11.

Такой ход исправленной электропроводности, повидимому, связан с взаимодействием компонентов.

Зависимость удельного объема от состава, выраженного в весовых процентах, показана на фиг. 12. Ход изотерм удельного объема указывает на сжатие, вызванное комплексообразованием.

При изучении плотности системы мы обнаружили довольно редкий случай заметного изменения ее во времени. В связи с этим нам представлялось интересным проследить уменьшение объема во времени до равновесного состояния, для чего мы воспользовались дилатометрическим методом. Пять дилатометров, откалиброванных по воде, были наполнены смесями составов 79,80; 59,03; 50,42; 40,15 и 20,56 мол. % $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ и помещены в термостат при 70° . Наряду с изменением вязкости и плотности смесей цвет их менялся со временем от бесцветного через желтый, оранжевый, яркокрасный к темнокрасному с одновременным появлением зеленой флюoresценции. Наибольшее изменение объема наблюдалось в дилатометре со смесью, близкой к 50 мол. %. Наблюдение за дилатометрами производилось в течение 10 дней. К концу этого срока сжатие прекратилось, и система достигла состояния равновесия.

В табл. 11 приведены кинетические данные, показывающие изменение объема во времени.

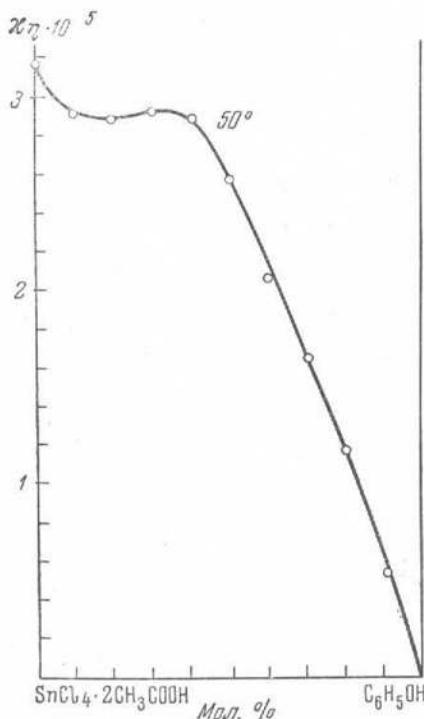
В табл. 11 y — количество образовавшегося соединения в миллимолях. Значение y вычислялось из отношения сжатия в данный момент к предельному сжатию, отвечающему равновесному состоянию; K — константа скорости реакции, вычисленная по уравнению второго порядка. На фиг. 13 приведена кинетическая кривая, выражающая зависимость количества образовавшегося соединения во времени.

Таблица 11

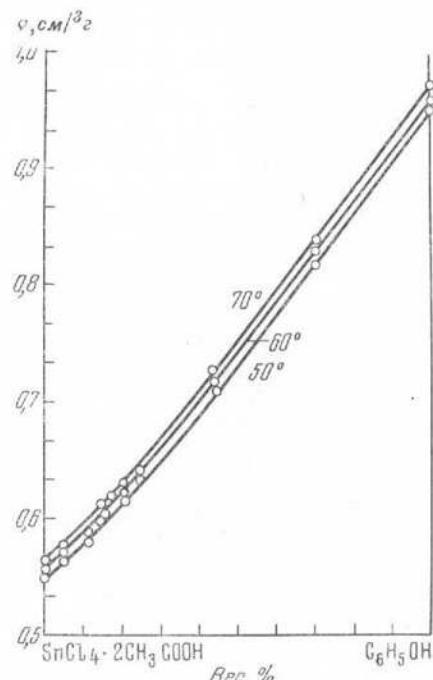
Время, мин.	Удельный объем, см ³ /г	y , ммол	$K \cdot 10^3$
0	0,6220	0,0000	—
45	0,6092	0,4754	4,9
60	0,6054	0,6165	4,5
90	0,5995	0,8353	4,9
120	0,5955	0,9843	5,1
150	0,5931	1,0735	5,1
180	0,5916	1,1292	4,8
210	0,5904	1,1738	3,9
270	0,5886	1,2407	4,3
330	0,5873	1,2890	4,0

$$K_{cp} = 4,6 \cdot 10^{-3}$$

В табл. 11 мы привели для примера данные одного опыта со смесью 59,08 мол. % $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$. Для смесей 79,80; 50,42; 40,15 и 20,56 мол. %



Фиг. 11. Исправленная электропроводность системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

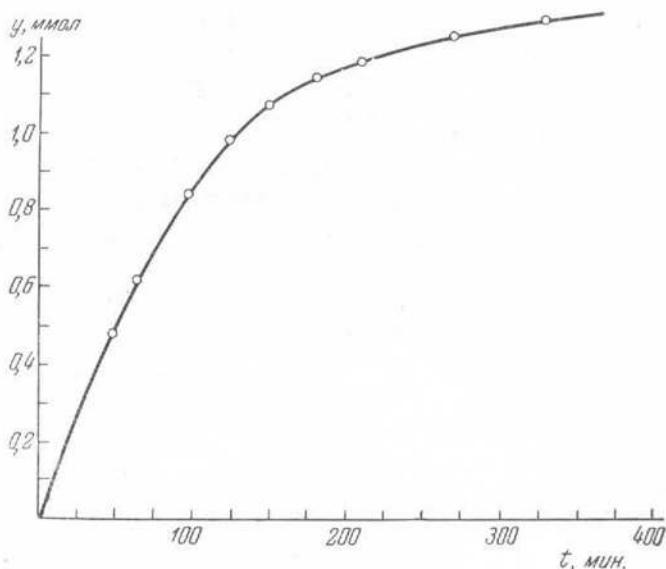


Фиг. 12. Удельный объем системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ мы получили значения K , равные соответственно 4,4; 3,3; 2,6 и $4,7 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, если исключить значения $K = 2,6$ и $3,3 \cdot 10^{-3}$, то среднее из трех близких значений получается равным $4,5 \cdot 10^{-3}$.

Мы воспользовались кинетическими данными также для физико-химического анализа и построили диаграмму, выражющую зависимость



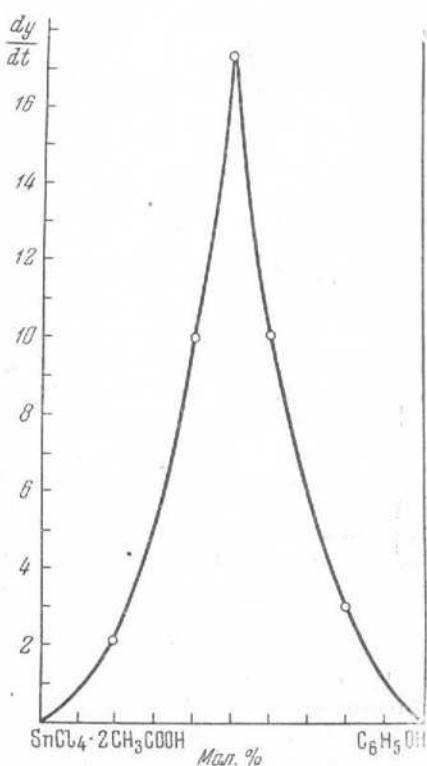
Фиг. 13. Кинетика взаимодействия $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ с фенолом для смеси состава 59,08 мол. %

средней скорости реакции от состава. На фиг. 14 по оси ординат отложена средняя скорость образования 0,5 миллимолов соединения, а по оси абсцисс — состав в молекулярных процентах. Полученная кинетическая диаграмма характеризуется сингулярной точкой, приходящейся на состав соединения 1 : 1.

В результате дилатометрических измерений мы получили значения плотностей смесей, достигших состояния равновесия. Для этих смесей мы произвели также измерения вязкости. В табл. 12 приведены соответствующие данные (в пуазах).

Таблица 12

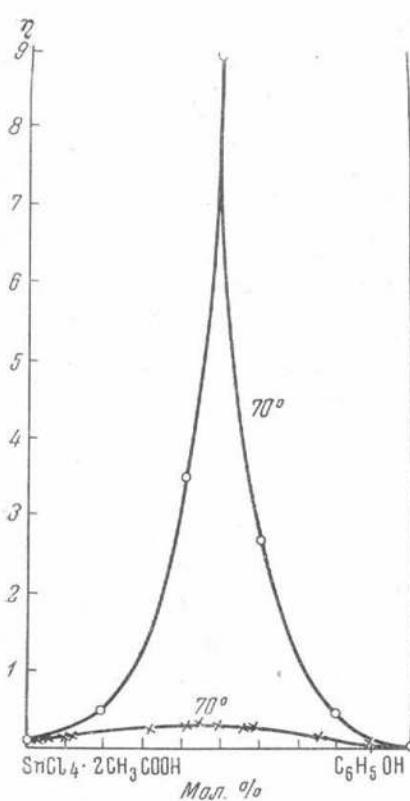
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$		70°	
мол. %	вес. %	η	d
100,00	100,00	0,101	1,8136
79,80	94,59	0,442	1,7600
59,08	85,38	3,51	1,7328
50,42	80,45	8,92	1,7039
40,45	73,09	2,64	1,6100
20,56	51,14	0,418	1,4228
0,00	0,00	0,0202	1,0324



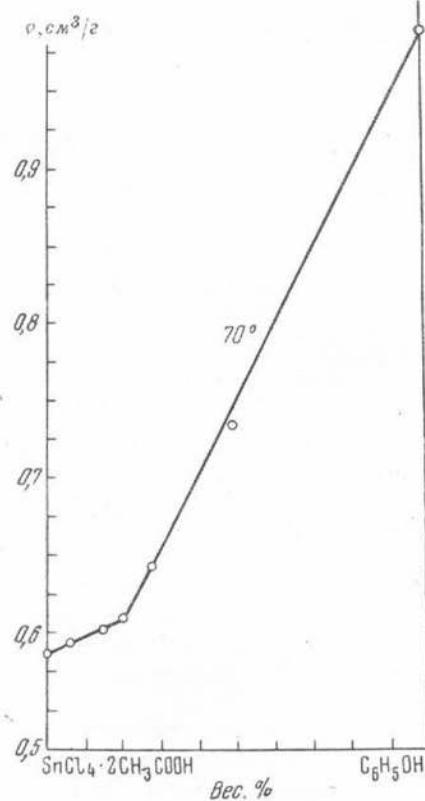
Фиг. 14. Зависимость скорости образования соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ от состава исходной смеси

На фиг. 15 изображена диаграмма вязкости (в пузах) и на фиг. 16— зависимость удельного объема от состава, выраженного в весовых процентах. Изотерма вязкости состоит из двух кривых, пересекающихся в сингулярной точке, отвечающей 50 мол.% $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

Изотерма удельного объема также состоит из двух кривых, которые пересекаются в одной точке на 80 вес.% $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, что соответствует соединению эквимолекулярного состава.



Фиг. 15. Вязкость системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ по достижении ею равновесия



Фиг. 16. Удельный объем системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ по достижении равновесного состояния

Таким образом, все данные физико-химического анализа этой системы свидетельствуют о том, что компоненты системы вступают в кислотно-основное взаимодействие с образованием комплексного соединения состава $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

5. Обсуждение результатов

Нами были изучены методами физико-химического анализа системы, образуемые комплексной кислотой $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ с трихлоруксусной и монохлоруксусной кислотами и фенолом.

В системе $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$ изотермы вязкости проходят через минимум, который обусловлен ассоциацией компонентов. Если принять вместе с Усановичем, что не сама вязкость, а логарифм вязкости есть аддитивная величина при выражении состава в молеку-

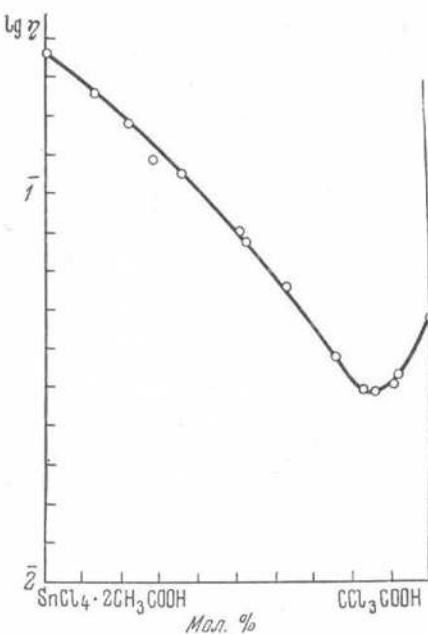
лярных процентах, и построить график зависимости $\lg \eta$ от состава, то получается кривая, изображенная на фиг. 17. Из рисунка видно, что кривая логарифма вязкости имеет вогнутость к оси состава в области, прилегающей к комплексной кислоте. Такой ход кривой логарифма вязкости мы склонны объяснить взаимодействием компонентов системы.

Диаграмма исправленной электропроводности этой системы указывает на отсутствие взаимодействия. Таким образом, возникает, как будто бы, противоречие, состоящее в том, что метод вязкости указывает на взаимодействие, а метод электропроводности — на отсутствие его. Мы полагаем, что это кажущееся противоречие исключается тем, что происходящее в системе взаимодействие не является кислотно-основным, т. е. не вызывает увеличения концентрации ионов, почему и не отражается на электропроводности. Повидимому, это взаимодействие происходит за счет водородной связи. Сделанный нами вывод о взаимодействии компонентов системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$ подтверждается существованием соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ [3].

Диаграмма вязкости системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ имеет S-образный вид, указывающий на существование соединения. Наличие электропроводности в системе обусловливается собственной электропроводностью комплексной кислоты, а также электропроводностью, возникшей за счет образования комплексного соединения солеобразного характера.

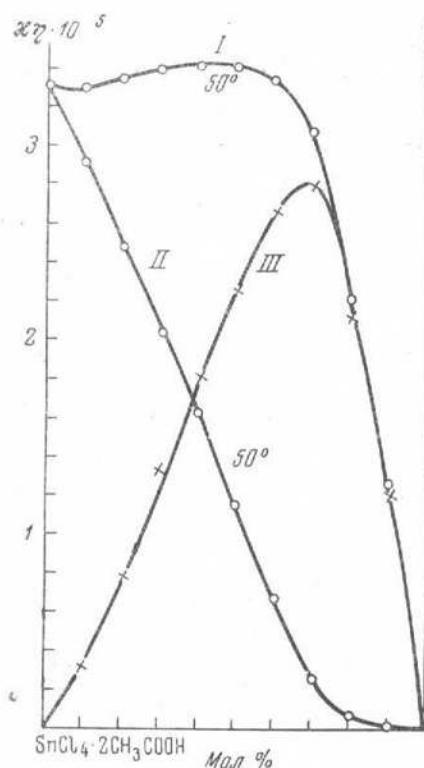
Диаграммы электропроводности и вязкости не дают указаний на состав образующихся соединений, однако, по аналогии с системой $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ [1], можно высказать некоторые предположения. Диаграмма вязкости системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ имела точно такой же вид, как и системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$. На диаграмме вязкости системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ отражается соединение эквимолекулярного состава в виде дистектического максимума и соединение 1 : 2, плавящееся инконгруэнтно при 45°. Изотермы исправленной электропроводности этой системы проходят через максимум, приходящийся на 33 мол. % $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и указывающий на образование соединения 1 : 2. Поэтому на основании сходства диаграмм вязкости можно высказать предположение о существовании соединений $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{CH}_2\text{ClCOOH}$.

Существование комплексного соединения 1 : 2 находит некоторое подтверждение при сравнении диаграмм исправленной электропроводности системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ с системой $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$. На фиг. 18 приведены диаграммы исправленной электропроводности этих систем при 50°. Кривая I относится к системе $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$; кривая II — к системе



Фиг. 17. Вязкость системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$ в полулогарифмическом масштабе

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$. Из рисунка видно, что исправленная электропроводность системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$ падает от собственной электропроводности комплексной кислоты к электропроводности CCl_3COOH . Такой ход исправленной электропроводности объясняется отсутствием кислотно-основного взаимодействия и показывает, что при разбавлении трихлоруксусной концентрация ионов, обусловливающих собственную электропроводность комплексной кислоты $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.



Фиг. 18. Сопоставление исправленной электропроводности системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ (I) и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$ (II)

по достижении равновесия значительно возросла; в максимальной точке вязкость увеличилась приблизительно в 30 раз. Такое изменение вязкости связано с комплексообразованием и сингулярная точка дает указание на состав соединения 1 : 1. Сингулярная диаграмма удельного объема и сингулярная кинетическая диаграмма, характеризующая среднюю скорость образования соединения, также подтверждает существование соединения 1 : 1.

Таким образом, физико-химический анализ систем $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ показывает, что в обеих системах происходит кислотно-основное взаимодействие, приводящее к образованию комплексных соединений, в которых фенол и монохлоруксусная кислота присоединены во внешней сфере. Полученные нами комплексные соединения являются ацидевыми солями и хорошо проводят ток.

Следовательно, если принять, что в системе $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ собственная электропроводность меняется так же, как и в системе $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$, то при помощи вычитания электропроводности второй системы из первой мы должны получить электропроводность, которая появилась за счет кислотно-основного взаимодействия. В результате такого вычитания мы получили кривую III (фиг. 18), которая проходит через максимум, положение которого соответствует 33 мол. % $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, что, повидимому, указывает на образование соединения 1 : 2.

Диаграмма вязкости системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ принадлежит к числу сингулярных и дает указание на существование соединения 1 : 1. На фиг. 16 приведены две изотермы вязкости при 70°. Верхняя кривая относится к равновесному состоянию; нижняя кривая описывает зависимость вязкости от состава системы, находящейся в неравновесном состоянии. Сопоставление этих кривых показывает, что вязкость системы

ВЫВОДЫ

1. Изучена система $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$ методом электропроводности, вязкости и плотности и показано, что в системе имеет место взаимодействие. Характер диаграммы исправленной электропроводности показывает, что в системе электропроводность определяется только концентрацией ионов (автокомплексов) комплексной кислоты. Высказано предположение, что взаимодействие между $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ и CCl_3COOH происходит за счет водородной связи.

2. Изучена жидккая фаза системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$. Установлено в системе наличие кислотно-основного взаимодействия между компонентами и высказано предположение о существовании соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{CH}_2\text{ClCOOH}$.

3. Изучена жидккая фаза системы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Доказано существование соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, получившего отражение на диаграммах состав — свойство в виде сингулярных точек.

4. Произведены кинетические опыты и рассчитана константа скорости реакции:



Среднее значение константы скорости реакции оказалось равным $4,5 \cdot 10^{-3}$.

5. Показано, что образующиеся комплексные соединения являются электролитами (ацидьевыми солями) и хорошо проводят ток.

Поступило в редакцию
21 декабря 1951 г.

Институт химических наук
АН Казахской ССР
Алма-Ата

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Сумарокова и И. Г. Литвяк. См. наст. выпуск, стр. 127.
2. М. Усанович. Сборник «Вязкость жидкостей и коллоидных систем». М., Изд. АН СССР, 1944, т. II, стр. 85; ЖОХ, 1935, 5, 996.
3. Т. Сумарокова и Ф. Яковлева. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 85.