

ХИМИЯ

Н. Е. ПРИХИДЬКО, О. С. МОЛЧАНОВА и В. С. МОЛЧАНОВ

ДИАМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ СИЛИКАТОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ

(Представлено академиком П. В. Гребенщиковым 28 VI 1952)

Сведения о комплексных соединениях, в образовании которых участвуют кремневые кислоты, очень скудны. Если оставить в стороне работы, относящиеся к гетерополикислотам, то только в исследовании Шварца и Бауша (1) можно найти указания на возможность вхождения аниона кремневой кислоты в комплексные соединения кобальта. Шварц и Бауш считали, что им удалось получить соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{ClSi}_4\text{O}_9]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_9]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_9]\text{SiO}_3$. Однако эти формулы приписаны продуктам исключительно на основании общих соображений, недостаточно подтвержденных экспериментом. В свете сказанного очевидно, что каждый новый факт, касающийся существования комплексов, содержащих кремневую кислоту, представляет большой интерес. Это побуждает нас сообщить в настоящей заметке некоторые новые сведения по данному вопросу.

Нам удалось наблюдать образование трех новых комплексных соединений, содержащих кремнекислоту и относящихся к диаминам тяжелых металлов.

В поисках методов синтеза силикатов из водных растворов мы исследовали, среди прочих путей, получение силиката меди по реакции:



аналогичной той, которой пользуются для удаления следов кремнекислоты из растворов с помощью тетраамминцинкагидроксида при определении фтора по методу Берцелиуса (2). Оказалось, что, сливая растворы, содержащие во взятых объемах эквивалентные количества тетраамминкупрогидроксида (0,4 N раствор с pH 13,2) и метасиликата натрия (1 N раствор с pH 13), можно получить осадки, очень близкие по составу к метасиликату меди*. (В дальнейшем мы и будем называть эти осадки силикатами, хотя природа их осталась не вполне установленной).

Если взаимодействие проводить при комнатной температуре, то осадок силиката меди образуется очень медленно. Только через сутки можно констатировать осаждение продукта реакции, количество которого медленно увеличивается со временем. Если после сливания раствора смесь нагреть до 50—60°, то осаждение идет, энергичнее, и через 3 часа можно собрать осадок силиката с выходом в 70% от количества меди, взятой для опыта. Осажденный силикат меди отфильтровывался, промывался

* Раствор тетраамминкупрогидроксида мы готовили растворением в 26% водном аммиаке голубого гидрата окиси меди, приготовленной по прописи, данной в (3). Метасиликат натрия брался в виде закристилизованного стекла, которое варилось нами в лабораторных условиях. В осадках силиката меди кремнекислота определялась весовым классическим методом, медь — электролитически.

водой, спиртом, эфиром и сушился при 80° 15—30 мин. В табл. 1 мы приводим результаты анализа двух таких типичных осадков.

Таблица 1

№ опыта	CuO, %	SiO ₂ , %	П. п. п., %	Сумма	Мол. состав
1	49,35	36,85	13,10	99,30	1 CuO·0,98 SiO ₂ ·1,17 H ₂ O
2	48,57	36,59	15,58	100,74	1 CuO·1,00 SiO ₂ ·1,41 H ₂ O

Силикат меди имеет вид весьма мелкодисперсного порошка бирюзового цвета. В нем не удастся обнаружить кристаллов ни под поляризационным ни под электронным микроскопом.

На рис. 1 приведен снимок метасиликата меди в электронном микроскопе* при общем увеличении 23000. На снимке видна картина, типичная для аморфных веществ. Однако, если обратить внимание на «ворсинки», обрамляющие контуры порошка, то можно сделать пред-

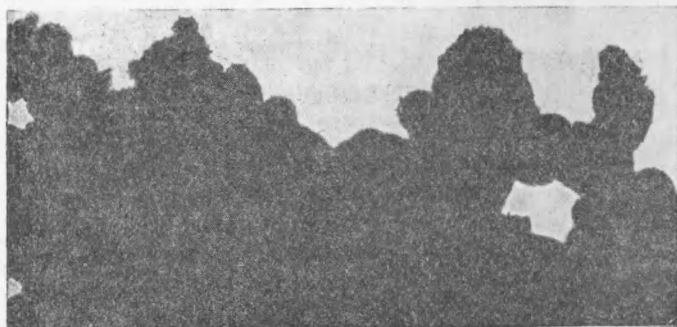


Рис. 1. Порошок $\text{CuSiO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ под электронным микроскопом

положение о присутствии кристаллических образований субмикроскопических размеров. Дебаеграммы также не дают четких указаний на кристаллический характер осадка.

Порошок метасиликата меди может быть хорошо отфильтрован и не набухает при промывании водой на фильтре. Этим он значительно отличается от осадков, содержащих избыток SiO₂, в сравнении с составом метасиликата. Такие осадки получаются, если взаимодействие проводится с неэквивалентными количествами реагентов. Они частично пептизируются при промывании водой и легко образуют студень при погружении в нее. Кусочек осадка величиной с горошину может связать до 10 мл воды при застудневании.

Сухой порошок метасиликата меди, оставленный на воздухе, весьма быстро увеличивается в весе, повидимому, за счет поглощения влаги и углекислоты. Кислоты разлагают порошок с выделением хлопьев кремнекислоты, а щелочи (при нагревании) — с выделением черной окиси меди.

При действии ряда растворителей — бензола, этиленгликоля, бутилового спирта, пиридина (безводных и водных) — силикат меди остается неизменным. При действии безводного этилендиамина также не происходит заметного растворения порошка. Однако последний при этом меняет бирюзовую окраску на глубокую синюю, а этилендиамин окрашивается в голубой цвет.

* Снимок сделан при любезном содействии В. Н. Верцнера.

При применении водных растворов этилендиамина и пропилендиамина (содержащих 40—60% амина) замечается интересный (впервые отмечаемый в литературе) факт полного растворения порошка метасиликата меди с образованием вязкого синего раствора. Растворение силиката происходит весьма легко (особенно, если осадок не сушился после фильтрования). Так например, в одном опыте достаточно было навеску метасиликата меди в 6,6 г, находившуюся на стеклянном фильтре, трижды залить 10 мл 60% теплого водного этилендиамина, чтобы она без остатка перешла в раствор. При обработке метасиликата меди пропилендиамин на фильтре остается ничтожное количество розового осадка, в котором на 7,8 мол. CuO приходится 1 моль SiO_2 .

При хранении водных диаминовых растворов метасиликата меди при комнатной температуре в закрытых сосудах (чтобы исключить возможное действие CO_2) через сутки можно наблюдать выпадение из этилендиамина комплексных соединений меди в виде фиолетового цвета кристаллов, образованных комбинацией ромбической бипирамиды с третьим пинакоидом, а из пропилендиамина — в виде голубовато-фиолетовых кристаллов, образованных комбинацией тетрагональной бипирамиды с пинакоидом. В обоих случаях кристаллы хорошо образованы, а размеры их достигают в длину 1—2 мм. Дебаеграммы их очень похожи и показывают принадлежность кристаллов к низшим сингониям. В табл. 2 приведены данные о некоторых свойствах кристаллов.

Влажные кристаллы сразу же после отделения от маточного раствора

легко могут быть перекристаллизованы из теплых 40—60% водных растворов диаминов. Высушенные же кристаллы растворяются труднее и неполностью. Абсолютные спирт и эфир кристаллов не растворяют. Вода и кислоты разрушают их с выделением кремневой кислоты.

Анализ кристаллов двух независимо синтезированных препаратов этилендиаминового и одного препарата пропилендиаминового комплекса приведен в табл. 3* (вес. %).

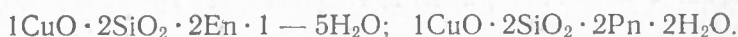
Таблица 2

	Этилендиаминовый комплекс	Пропилендиаминовый комплекс
N_g	1,544	1,538
N_e	1,535	1,532
$N_g - N_e$	0,009	0,006
Уд. вес	1,903	1,909

Таблица 3

Комплексы	Найдено, %				Вычислено по С и Н		
	CuO	SiO_2	С	Н	этилендиамин	пропилендиамин	H_2O
Этилендиаминовый	21,70	33,64	14,34	5,59	35,90	—	6,99
Этилендиаминовый	18,94	28,49	12,23	6,66	30,60	—	22,85
Пропилендиаминовый	21,02	30,71	20,09	6,53	—	40,76	8,15

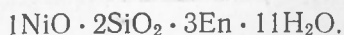
На основании данных табл. 3 состав кристаллов, округляя, можно написать следующим образом:



* Медь и кремнекислота определялись теми же методами, что и при анализе метасиликата. Углерод, водород — методом сжигания Либиха.

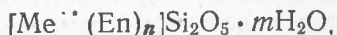
Как показали наши дальнейшие опыты, образование комплексных диаминов силикатов имеет место не только для меди, но и для никеля. Если действовать тройным количеством тетраминникельгидроксида на растворенный в воде метасиликат натрия, то при нагревании до 40° образуется фиолетово-зеленоватый осадок, отвечающий по составу метасиликату никеля ($1,0\text{NiO} \cdot 1,0\text{SiO}_2 \cdot 2,42\text{H}_2\text{O}$). При других соотношениях реактивов получаются осадки, значительно обогащенные NiO или SiO₂. Метасиликат никеля растворяется в водном этилендиамина несколько медленнее силиката меди. Однако только что снятый с фильтра влажный осадок растворяется нацело в водном 60% этилендиамина при комнатной температуре через несколько часов, давая раствор темноаметистового цвета. При стоянии этого раствора выкристаллизовываются кристаллы комплексного диаминового дисиликата никеля в виде хорошо образованных шестигранных призм с площадью основания до 1 мм² и длиной в несколько миллиметров. Кристаллы имеют аметистовую окраску. На рис. 2 (см. вклейку к стр. 128) дана фотография кристаллов. Коэффициенты преломления их $N_g = 1,503$, $N_e = 1,496$, двупреломление 0,007. Уд. вес 1,62.

Средние данные анализа кристаллов показывают содержание в них NiO 13,01%, SiO₂ 20,47%, En 30,58%, H₂O 35,35%, или, в молях: $1,0\text{NiO} \cdot 1,97\text{SiO}_2 \cdot 2,93\text{En} \cdot 11,25\text{H}_2\text{O}$. Это позволяет приписать комплексному силикату никеля формулу:



Синтезированные нами комплексные силикаты меди и никеля, несомненно, являются только первыми представителями целой группы подобных соединений, и дальнейшие опыты, конечно, позволяют увеличить число таких соединений. В этом убеждает замеченное нами растворение в этилендиамина осадков, отвечающих по составу метасиликату кадмия и цинка* (выделить кристаллические комплексы из таких растворов пока не удалось).

Строение полученных нами комплексных соединений еще не установлено. Наиболее правдоподобным нам кажется предположение, что эти соединения — комплексные силикаты типа



где $n = 2$ и 3 .

Обращает на себя внимание изменение отношения количеств SiO₂ и MeO в процессе образования диаминовых комплексов из растворов метасиликатов. Если в исходном порошке метасиликата на 1 мол. MeO приходится 1 мол. SiO₂, то в образовавшихся комплексах 1 MeO приходится на 2SiO₂. Заметим, что Шварц и Бауш⁽¹⁾ также отмечали наличие в продуктах реакций кобальтдиаминов с метасиликатом натрия несколько молекул кремнекислоты на 1 мол. CoO.

В заключение приносим глубокую благодарность акад. И. В. Гребенчикову, по инициативе и при поддержке которого проводилась наша работа.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
16 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. Schwarz, H. Bausch, Ber., 54, 802 (1921) ² В. Ф. Гиллебрант, Г. Э. Лендель, Практическое руководство к неорганическому анализу М., 1935, стр. 850, прим. 194. ³ Г. Борнеман, Неорганические препараты, 1934, стр. 147.

* По нашим наблюдениям, заметно растворяется в теплом водном этилендиамина также гель кремневой кислоты (до 30% от навески в 1 г препарата кремнекислоты марки ч. д. а., содержащей 23% воды).