

Е. С. ПРЖЕВАЛЬСКИЙ, Л. М. МОИСЕЕВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ С β -ДИКЕТОНАМИ

Соединения бериллия с ацетилацетоном [1], бензоилацетоном и дибензоилметаном [2] описаны в литературе. Имеются также работы по применению ацетилацетона для аналитических целей [3]. Нам представлялось весьма интересным изучить комплексные соединения бериллия с алифатическими β -дикетонами — производными ацетилацетона общей формулы $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$ (1 тип) и с β -дикетонами общей формулы $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHR}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (2 тип), сравнить их свойства со свойствами соответствующих соединений других элементов, например алюминия и магния, а также выяснить возможность применения этих соединений для определения бериллия и для отделения его от сопутствующих элементов.

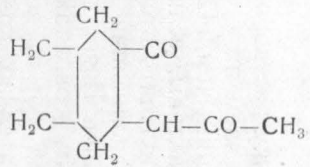
β -Дикетоны I, II и III (табл. 1) были получены конденсацией уксусноэтилового эфира соответственно с ацетоном, метилэтилкетонном и метилпропилкетонном в присутствии металлического натрия [8—10]. Дикетоны IV—IX синтезированы конденсацией уксусного ангидрида с соответствующим кетоном в присутствии фтористого бора в качестве катализатора [11—12]. Дикетоны VI—VII также были синтезированы непосредственным алкилированием натриевой соли ацетилацетона.

Поскольку растворимость β -дикетонов в воде (табл. 1) уменьшается с увеличением их молекулярного веса, β -дикетоны с молекулярным весом, большим, чем 142, едва ли могут быть использованы как аналитические реактивы, если в качестве растворителя использовать воду.

Чтобы получить отсутствующие в литературе сведения относительно степени энолизации дикетонов VIII и IX, были изучены их спектры поглощения. Известно, что максимумы поглощения энольных и кето-форм почти совпадают друг с другом, но интенсивность поглощения энольной формы во много раз выше интенсивности кето-формы [13]. Следовательно, коэффициенты молярного погашения β -дикетонов должны быть пропорциональны степени их энолизации. Сравнивая коэффициенты молярного погашения дикетонов VIII и IX с коэффициентами дикетонов, степень энолизации которых известна, можно было составить представление об их способности к энолизации. При изучении спектров поглощения использовались спиртовые растворы β -ди-

Свойства изученных β -дикетонов

Таблица 1

β -Дикетон	Обозначение в тексте	Молекулярный вес	Температура кипения, °C (мм рт. ст.)	Содержание энла, %	Растворимость в воде, %	
1-го типа	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	I	100,11	136(744)	76,4[4]	17,0
	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	II	114,14	157-8(745)	80,2[5]	6-7
	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7$	III	128,17	144-175(744)	83,6[5]	1,5-2
	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	IV	142,2	170-171(745)	60,4[5]	0,5-1
2-го типа	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_3$	V	114,14	167-169(744)	31[4]	6-7
	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-\text{CH}_3$	VI	128,17	177-180(745)	27[6]	2-3
	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CO}-\text{CH}_3$	VII	142,2	191-192(745)	31[7]	1-1,5
	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CO}-\text{CH}_3$	VIII	156,3	210-212(745)	15 (наши данные)	незначит.
		IX	140,17	97(10)	25 (наши данные)	незначит.

кетонов, так как предполагалось впоследствии сравнить их со спектрами комплексных соединений бериллия, растворимость которых в воде незначительна.

Спектры были сняты на спектрофотометре СФ-4. Из рис. 1 видно, что коэффициенты молярного поглощения у дикетонов типа 1 значительно выше, чем у соответствующих дикетонов типа 2, как и следовало ожидать, судя по данным о степени их энолизации.

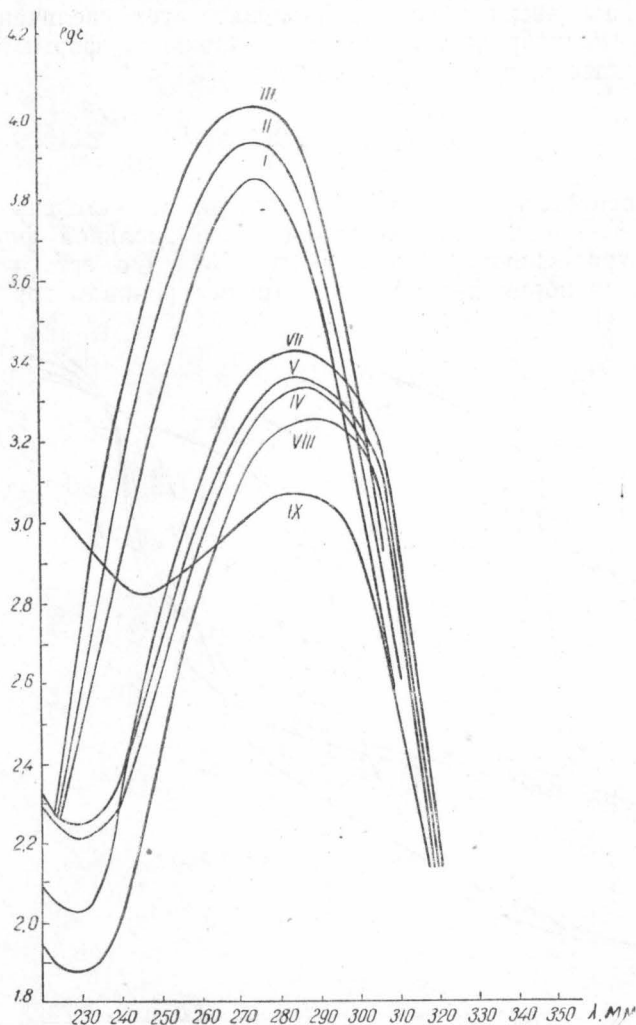


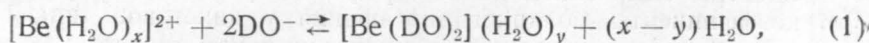
Рис. 1. Спектры поглощения β -дикетонов. Цифры на графике соответствуют обозначению дикетонов в тексте

Дикетоны VIII и IX имеют степень энолизации приблизительно 15 и 25%, то есть наименьшую среди изученных β -дикетонов.

Условия образования комплексных соединений бериллия с β -дикетонами. Нами были использованы раствор сульфата бериллия с концентрацией 2 мг/мл, 2-процентные растворы дикетонов I, II, V и VI и насыщенные растворы дикетонов III, IV и VII.

Все изученные нами β -дикетоны, за исключением VIII и IX, осаж-

дают бериллий из водного раствора в виде белых кристаллических осадков при $\text{pH} \sim 5-6$. Реакцию образования β -дикетонатов бериллия в водном растворе можно представить так:



где Д — радикал $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}-\text{R}$.

Сдвигу равновесия вправо благоприятствует увеличение концентрации DO^- — ионизированных молекул энольной формы β -дикетона. Легко показать, что

$$[\text{DO}^-] = \frac{K \cdot \alpha \cdot C}{[\text{H}^+]}, \quad (2)$$

где C — концентрация дикетона в растворе; α — степень энוליзации дикетона и K — константа диссоциации его энольной формы, протекающей по уравнению: $\text{DOH} \rightleftharpoons \text{DO}^- + \text{H}^+$ (то есть концентрация $[\text{D}^-]$ обратно пропорциональна концентрации ионов водорода).

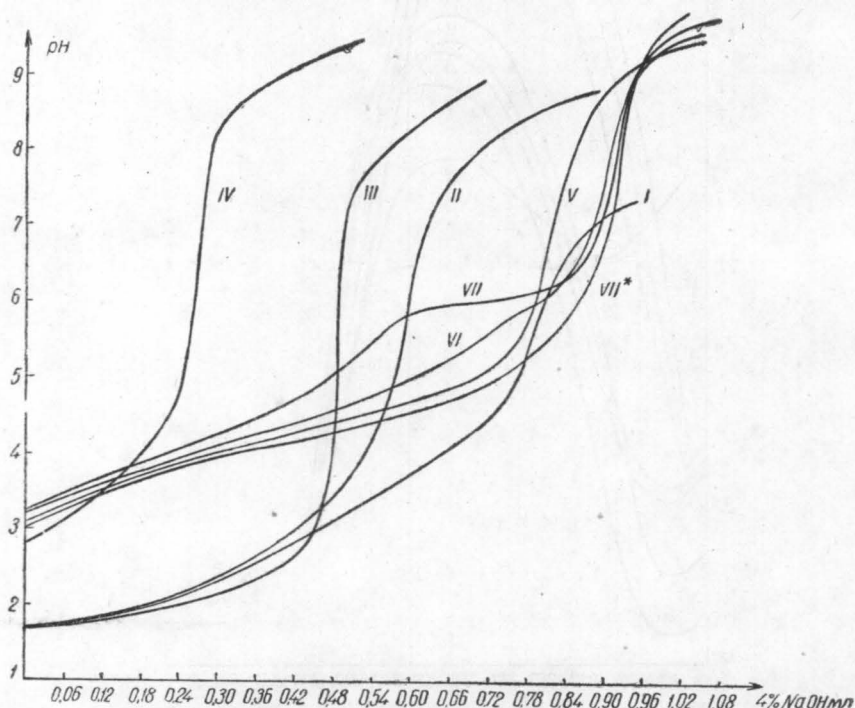


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования смеси растворов соли Be (1 мл) и β -дикетонов (10 мл) 4-процентным раствором NaOH. Цифры соответствуют обозначению дикетонов в тексте

Значения pH, наиболее благоприятные для образования комплексных соединений бериллия с дикетонами, были найдены методом потенциметрического титрования (рис. 2).

Изменение pH при титровании регистрировали на потенциометре ЛП-5 со стеклянным электродом. Из рис. 2 видно, что образование соединений бериллия с дикетонами типа 2 происходит при более вы-

соких значениях рН, чем с дикетонами типа 1. Изгиб на кривых VI и VII при значении рН 5,7 соответствует выпадению гидроксида бериллия; это значит, что количество раствора дикетона недостаточно для связывания всего бериллия в комплекс. Для сравнения на рис. 2 представлена кривая, полученная с 20 мл раствора дикетона VII.

При сопоставлении данных о степени энוליзации β-дикетонов и интервалов рН, при которых происходит образование β-дикетонатов бериллия (табл. 2), можно видеть, что чем больше степень энוליзации дикетона, тем уже указанный выше интервал рН и тем при более низких значениях рН начинает образовываться соответствующее комплексное соединение. В случае равных значений степени энוליзации β-дикетонов, как например для V и VII, интервал рН образования комплексных соединений тем уже, чем больше растворимость β-дикетона в воде.

Таблица 2

Интервал рН образования дикетонатов бериллия в зависимости от содержания энола в равновесной смеси дикетонов

R	Дикетоны типа 1 CH ₃ -CO-CH ₂ -CO-R				Дикетоны типа 2 CH ₃ -CO-CHR-CO-CH ₃		
	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇
Содержание эн- ола, %	83,6	80,2	76,4	60,4	31,0	27,0	31,0
Интервал рН . .	1,75-2,5	1,75-3,5	1,75-4,25	2,75-4,25	4,0-5,25	3,75-5,7	3,75-5,7

Условия образования комплексных соединений алюминия [14] очень близки к условиям образования соответствующих соединений бериллия. Нельзя выбрать такое значение рН, при котором бы шло образование только одного из дикетонатов.

Образование комплексных соединений магния с дикетонами происходит при значениях рН ≥ 8, то есть значительно более высоких, чем для соответствующих соединений бериллия.

Свойства β-дикетонатов бериллия. Полученные при подходящих значениях рН комплексные соединения бериллия с дикетонами очищали либо перекристаллизацией из спирта, либо возгонкой. Все они представляют собой белые кристаллические вещества, трудно растворимые в воде и хорошо растворимые в органических растворителях. При нагревании дикетонаты бериллия возгоняются без разложения. Температуры начала возгонки и температуры плавления изученных соединений приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что соединения бериллия с β-дикетонами типа 2 плавятся при температурах более высоких, чем его соединения с дикетонами типа 1, имеющими одинаковый молекулярный вес. В том и другом случаях температура плавления понижается с увеличением молекулярного веса. Температура начала возгонки дикетонатов бериллия определялась методом доведения навески соединения до постоянного веса. Все изучаемые соединения негигроскопичны, плохо смачиваются водой, поэтому легко доводятся до постоянного веса; найдено, что для этого обычно достаточно двукратного высушивания по 40 мин. при 50—55°C.

Некоторые свойства дикетонатов бериллия

№	Соединение Ве с β-дикетоном	Тип дикетона	Структура осадка	Температура плавления, °С	Температура начала возгонки, °С
I	пентандион-2,4	1	крупнокристаллический	108,5	65—70
II	гександион-2,4	1	крупнокристаллический	48,5—49	—
III	гептандион-2,4	1	мелкокристаллический, легко переходит в жидкость	17,5—18	—
IV	2,2-диметилгександион-3,5	1	мелкокристаллический, почти аморфный	157,5—158	65—70
V	3-метилпентандион-2,4	2	крупнокристаллический	169—170	85—90
VI	3-этилпентандион-2,4	2	мелкокристаллический	140—141	83—85
VII	3-ацетилгексанон-2	2	мелкокристаллический	135—137	80—85

Проведенные исследования показывают, что соединения бериллия с β-дикетонами I, IV, V, VI и VIII могут быть хорошими весовыми формами при определении бериллия. В отличие от пирофосфатов они имеют постоянный состав, отвечающий формуле $\text{Be}(\text{DO})_2$, а в отличие от гидроокиси совершенно негигроскопичны. Большим преимуществом этих соединений является очень маленький фактор пересчета на бериллий.

Состав соединений алюминия отвечает формуле $\text{Al}(\text{DO})_3$. Эти соединения сильно напоминают соответствующие соединения бериллия. Они плохо растворимы в воде, хорошо — в органических растворителях, довольно устойчивы к действию кислот и щелочей. В отличие от бесцветных соединений бериллия соединения алюминия слегка окрашены в розовый или золотисто-желтый цвет и имеют более низкие температуры плавления. Так, соединение алюминия с 2,2-диметилгександионом-3,5 плавится при 25—26°, а соединения с гександионом-2,4 и гептандионом-2,4 являются в обычных условиях жидкостями. При нагревании эти соединения возгоняются без разложения, однако температура начала возгонки для них почти не отличается от таковой для соответствующих соединений бериллия.

Для магния было изучено соединение с гептандионом-2,4. Оно имеет более высокую температуру плавления (в обычных условиях это белое кристаллическое вещество, в то время как соединение бериллия — жидкость), плохо растворимо не только в воде, но и в органических растворителях: эфире, хлороформе и др.

Спектры поглощения β-дикетонатов бериллия. Изучение спектров поглощения β-дикетонатов бериллия было предпринято с целью установления зависимости между прочностью этих соединений и их строением. Деформация молекулы β-дикетона благодаря ее координированию с атомом бериллия должна вызывать смещение абсорбционных линий самого дикетона. Это смещение будет тем сильнее, чем больше степень деформации молекулы дикетона, то есть чем более прочным является комплексное соединение. Сравнивая спектры поглощения дикетонатов бериллия различного строения друг с другом и с соответствующими β-дикетонами, можно сделать заключение об их сравнительной прочности.

В табл. 4 приведены данные, полученные при изучении спектров

Таблица 4

Результаты изучения спектров поглощения в УФ дикетонатов Be и Al

Дикетон	Элемент	$\lambda_{\text{макс. дикетоната}}$, м μ	$\lambda_{\text{макс. дикетоната}}$, м μ	Смещение $\lambda_{\text{макс.}}$, м μ
I	Be	292,5	275,5	17,0
	Al	283,5	275,5	8,0
II	Be	294,0	276,0	18,0
	Al	295,5	276,5	19,0
III	Be	287,0	276,5	10,5
	Al	305,5	290,5	15,0
V	Be	292,5	290,5	2,0
	Al	307,0	291,0	16,0
VI	Be	308,0	291,5	17,0
	Al	293,5	291,5	2,0

поглощения дикетонатов бериллия в сравнении с данными для соответствующих дикетонов. Судя по величине смещения максимумов поглощения дикетонатов бериллия относительно дикетонов, изучаемые комплексные соединения по прочности мало отличаются друг от друга. С увеличением степени энолизации внутри каждой группы дикетонов наблюдается небольшое увеличение прочности. Относительно небольшое уменьшение прочности комплексных соединений бериллия с дикетонами типа 2 по сравнению с соединениями дикетонов типа 1, имеющими значительно более высокие степени энолизации, можно, по-видимому, объяснить симметричностью строения дикетонов типа 2, которая способствует увеличению прочности комплексов.

Изучение спектров поглощения в УФ спиртовых растворов дикетонатов алюминия и сравнение их со спектрами соответствующих дикетонов показало (табл. 4), что прочность этих соединений значительно меньше прочности подобных соединений бериллия. Особенно это относится к соединениям с дикетонами типа 2, максимумы поглощения которых почти не сдвигаются относительно максимумов β -дикетонов.

Выводы

Найдено, что дикетоны III—VII вследствие их сравнительно хорошей растворимости в воде, значительной степени энолизации и устойчивости при хранении являются реактивами, удобными для аналитического использования. Показано, что при определенных условиях все они осаждают бериллий из водных растворов в виде осадков, свойства которых позволяют применять эти соединения в качестве весовых форм при определении бериллия.

Соединения алюминия с изучаемыми β -дикетонами по своим свойствам очень близки к соответствующим соединениям бериллия, однако прочность этих соединений ниже, чем последних.

Обнаружено значительное различие в свойствах β -дикетонатов бериллия и магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Combes A. C. г., 119, 1222, 1894.
2. Booth H. S., Smily V. D. J. Phys. Chem., 37, 171, 1933.
3. Bolomey R. A., Wish L. J. Amer. Chem. Soc., 72, 4483, 1950.
4. Meyer K. Ber., 45, 2859, 1912.
5. Weygand C., Baumgartel H. Ber., 62, 574, 1929.

6. Auwers K. Lieb. Ann., 415, 194, 1924.
7. Auwers K., Jacobsen. Lieb. Ann., 426, 191, 1939.
8. Claisen L., Ehrhardt E. Ber., 22, 1009, 1889.
9. Adkins H., Kutz W., Coffman D. J. Amer. Chem. Soc., 52, 3218, 1930.
10. Sprague J., Beckman L., Adkins H. J. Amer. Chem. Soc., 56, 2665, 1934.
11. Meerwein H., Vossen D. J. pract. Chem., 141, 149, 1934.
12. Breslow D., Hauser C. J. Amer. Chem. Soc., 62, 2385, 1940.
13. Morton R., Rosner W. J. Chem. Soc., 706, 1926.
14. Моисеева Л. М. Диссертация. МГУ, 1955.

Поступила в редакцию
10. 6 1958 г.

Кафедра
аналитической химии