

UOT 546.47-386

М.Н.Гусейнов, Г.Н.Исмаилова

*Азербайджанский государственный педагогический университет
27elka77@mail.ru*

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ С ГИДРАЗИНОМ

Ключевые слова: соли меди, слабокислая среда, гидразин, соли гидразина, комплексные соединения

Получение комплексного соединения меди с гидразином в виде кристаллов возможно в слабой кислой среде. Пользуясь тремя методами, получили четыре новых комплексных соединений меди с гидразином, обладающих определенным составом, и изучили некоторые их свойства. Установлено, что синтезированные соединения в твердом состоянии при комнатной температуре устойчивы, не подвергаются изменению.

M.N.Hüseynov, G.N.İsmaylova

MİSİN HİDRAZİNLƏ KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİ

Açar sözlər: misin duzları, hidrazin, hidrazinin duzları, zəif turş mühit, kompleks birləşmələr

Misin hidrazinlə kristal halında kompleks birləşmələrini zəif turş mühitdə almaq mümkündür. Müəlliflər üç üsuldən istifadə etməklə müəyyən tərkibə malik dörd yeni kompleks birləşməsini almış və onların bəzi xassələrini öyrənmişlər. Müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş birləşmələr bərk halda otaq temperaturunda davamlı olub, heç bir dəyişikliyə uğramır.

M.N.Huseynov, G.N.İsmailova

COMPLEX COMBINATION OF COPPER WITH HYDRAZINE

Keywords: copper salts, slightly acidic medium, hydrazine, hydrazine salts, complex compounds

To get complex combination of copper with hydrazine in crystal case is possible in the subacid condition. Organizers got four new complex combinations with certain content by using three methods and studied some of their characters it determined that synthesized compounds are durable in solid case at room temperature and are unaffected in any case.

При взаимодействии избытка гидразингидрата с растворами солей тяжелых металлов комплексные соединения образуются в аморфном виде,

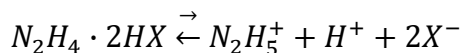
а соли меди подвергаются восстановлению. Они имеют неопределенный состав, так как загрязнены основными солями. Соединения в кристаллическом виде получаются только в нейтральных или слабокислых растворах, когда используются соли гидразина.

Этим методом получены: $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{CNS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Комплексные соединения некоторых металлов (меди, серебра, цинка, кадмия и др.) с гидразином изучались в работах [1-4]. Однако гидразиновые комплексные соединения меди весьма мало изучены. Для получения гидразиновых соединений меди авторы [5] в качестве реагента использовали гидразин-гидрат и соответствующие соли меди. Следует отметить, что в этом случае полученные гидразиновые соединения аморфны и часто загрязняются основными солями или гидратами оксидов меди и поэтому имеют неопределенный состав. Объясняется это тем, что гидразин-гидрат довольно сильное основание. Наличие восстановительных свойств, которые особенно проявляются в щелочной среде, не позволяют получить описанными методами гидразиновые комплексные соединения меди в кристаллическом виде без примесей основных солей или гидратов, оксидов, так как соли меди в нейтральной и особенно в слабощелочной среде легко восстанавливаются до металла или до закиси меди. Для получения новых гидразиновых комплексных соединений меди в кристаллическом виде мы в некоторых опытах вместе гидразин-гидрата брали в молярном соотношении соли гидразина. Во избежание восстановления солей меди опыты проводились на холоду.

Этим методом получены: $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{CNS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IV).

Получение комплексных соединений меди находится в полной зависимости от значения рН среды. Щелочная среда вызывает восстановление металла до свободного состояния. Поэтому гидразин или гидразин-гидрат, создающий в растворе щелочную среду, становится непригодным для синтеза его комплексов. В кислой же среде, как показывают опыты, создаются благоприятные условия для образования таких веществ. Такая среда может создаваться при использовании солей гидразина, поскольку они в растворе диссоциируют с отщеплением одного иона водорода по схеме:



где х – одновалентный кислотный остаток.

Образовавшийся ион гидразония внедряется во внутреннюю сферу, осуществляя связь с центральным атомом и становится, таким образом,

лигандом.

Надо отметить, что гидразин, подобно аммиаку и гидроксиламину, в тех соединениях, которые изучены, в большинстве случаев, занимает одно координационное место. А это означает, что связь с металлами осуществляется через атом азота только одной аминогруппой. Вторая же, как справедливо отмечает Л.А.Чугаев [6], оставаясь свободной, не утрачивает своей способности к самостоятельному проявлению тех химических функций, которые свойственны в молекуле свободного гидразина. В данном случае она и проявляет одну из таких функций – способную присоединять водород с переходом в «аммонийное состояние».

Экспериментальная часть

Для получения комплексных соединений меди с гидразином нами использованы три метода:

По первому методу к насыщенному раствору соли меди прибавляли по каплям при непрерывном перемешивании гидразин-гидрат до появления незначительной взвеси основных солей. Осадок отфильтровывали и фильтрат оставляли для кристаллизации в эксикаторе над хлористым кальцием.

По второму методу брали соли меди в сухом виде и постепенно вносили в раствор солей гидразина при непрерывном перемешивании до получения насыщенного раствора, который оставляли для кристаллизации.

По третьему методу, сливали насыщенные растворы соответствующих солей меди и гидразина, взятых в соотношении 1:2, смесь оставляли для кристаллизации.

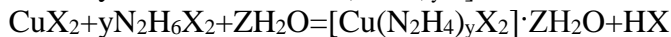
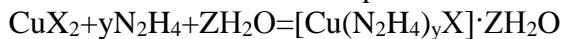
Полученные вещества сушили при 40-50⁰ С. Выход продуктов, полученными методами, зависит от степени удаления воды при кристаллизации. Он составлял около 85% от теоретического.

Состав веществ установлен на основании элементного анализа. Их строение установлено на основании определения электропроводности и химических реакций с другими веществами. Гидразин определяли прямым йодатным методом [7].

Медь, хлор, бром определяли весовым методом [8]. Плотность полученных соединений определялась пикнометрически в бензоле при 20⁰ [9]. Полученные нами соединения в твердом виде при комнатной температуре являются вполне устойчивыми веществами и могут сохраниться на протяжении многих месяцев без признаков разложения. Результаты анализа и константы синтезированных соединений приведены в таблице.

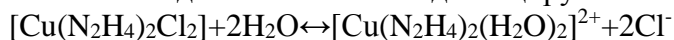
Дихлородигидразинкупрат (II) $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1),
дивромодигидразинкупрат (II) $[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2). Получались по первому и третьему методам, диацетатодигидразинкупрат (II)

$[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3), дигидранодигидразинкупрат (II)
 $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{CNS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) – по второму и третьему методам. Уравнение реакций в общем виде можно представить по схеме:



где x_2 – Cl_2 , Br_2 , CH_3COO^- , CNS^- кислотные остатки, y – число молекул гидразина и кислоты, z – число молекул воды.

Соединение 1 выпадает из раствора в виде зеленых игольчатых кристаллов, растворимых в воде, но нерастворимых в бензоле и ацетоне. Хорошо растворяется в 2 Н. минеральных кислотах. При прибавлении к раствору комплексной соли AgNO_3 творожистый белый осадок AgCl выпадает не сразу, а лишь постепенно, по мере медленно протекающего выделения хлорид-иона из внутренней сферы. При действии на полученные комплексы сероводорода сульфид-меди не образуется. Это говорит о том, что связь $\text{Cu-N}_2\text{H}_4$ обладает значительной прочностью, но в воде комплексного соединения частично диссоциирует по схеме



Соединение 2 выделяется из раствора в виде зеленых игольчатых кристаллов, нерастворимых в бензоле и ацетоне, но растворимых в воде и в минеральных кислотах. Нитрат серебра с раствором вещества дает осадок бромида серебра, а сероводород практически не осаждает меди.

Соединение 3 образуется в виде мелких кристаллов синего цвета. При добавлении к раствору полученного соединения хлорного железа темно-красный цвет практически не наблюдается.

Таблица

Результаты анализов комплексных соединений меди с гидразином

№	Найдено, %				Вычислено, %				Плотность q/cm^3	Мол. масса
	H_2O	Анионы	N_2H_4	Cr	H_2O	Анионы	N_2H_4	Cr		
1	8,17	31,43	29,30	29,28	8,37	32,68	29,56	29,49	2,663	234,56
2	11,48	49,15	19	19,64	11,1	49,45	19,9	19,64	3,029	323,48
3	6,97	44,94	23,65	23,72	6,8	44,6	24,3	24,3	2,14	264
4	13,22	40,73	23,14	22,36	13	41,4	22,9	22,79	2,69	279,83

Соединение 4 получается в виде игольчатых кристаллов синего цвета, не растворяется в бензоле трудно растворяется в воде, хорошо растворяется в 2Н минеральных кислотах. При добавлении к раствору полученного

соединения хлорного железа характерного для роданида иона кроваво-красного цвета практически не получается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусейнов, Г.Н.Исмаилова, Г.Р.Кулиева. Изучение устойчивости комплексных соединений цинка с гидразинов в водных растворах // Химические проблемы, Баку, 2014, № 3, с. 302-304
2. Гусейнов М.Н., Исмаилова Г.Н. Комплексные соединения бериллия с гидразинов / Материалы II республиканской конференции «Органические реагенты аналитической химии» посвященной 100-летию юбилею профессора А.А.Вердизаде. Баку, 2014, с. 22-23
3. Гусейнов М.К., Алиев Р.Я., Ключников Н.Г. Синтез и рентгенографическое исследование некоторых комплексных соединений серебра с гидразином // Неорган. химии, 1977, Т.22, вып. 12, с. 3381-3383
4. Hüseynov M.N., İsmaylova G.N., Vəhədzadə G.İ. Kadmiumun hidrazinlə kompleks birləşmələrinin sintezi və tədqiqi // Kimya problemləri, 2015, № 1, s.88-92
5. Гусейнов М.Г., Исмаилова Ш.Н. Комплексные соединения хрома с гидразином / Koordinasion birləşmələr kimyası: Analitik kimyanın aktual problemləri. Akademik Rəfiqə Əlirza qızı Əliyevanın 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfransın materialları, Bakı, 2017, s.85-86
6. Чугаев Л.А., Григорьева М.С. О гидразиновых соединениях платины // Изв. Ин-та по изучению платины, 1920, Т.1, № 1, с.14-29
7. Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина. М.: ИЛ, 1954, 153 с.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М.: Химия, 1969, 1204 с.
9. Болезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. М.: Просвещение, 1972, 238 с.