

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. М. Джанполадян

Молекулярные соединения хлористого магния
с предельными спиртами

Спирты с солями металлов образуют молекулярные соединения. С металлами второй группы образуются непрочные молекулярные соединения, легко разлагающиеся водой. Первые соединения этого типа получены с хлористым кальцием. Меншуткиным [1, 2, 3, 4] получены соединения некоторых предельных спиртов с бромистым и иодистым магнием. Соединения этого типа он называл кристаллалкоголятами. Молекулярные соединения солей металлов со спиртами мало изучены. До сих пор получены кристаллалкоголяты хлористого магния с метиловым, этиловым, н. пропиловым и первичным изобутиловым спиртами $MgCl_2 \cdot 6ROH$ [5, 6, 7, 8]. Однако, ввиду неполноты сведений о свойствах полученных соединений, все они были получены нами вновь.

Мы ставили задачу получить кристаллалкоголяты $MgCl_2$ с различными спиртами—предельными, непредельными, ароматическими, гетероциклическими и многоатомными, изучить их свойства и влияние природы спирта на образование молекулярных соединений.

Получение молекулярных соединений хлористого магния с предельными спиртами дало возможность изучить зависимость комплексобразования от увеличения числа углеродных атомов спирта.

Экспериментальная часть

Методика. Из предельных спиртов изучению подвергались следующие: метиловый, этиловый, бутиловый, н. пропиловый, изопропиловый, все изомеры бутилового спирта, первичный изоамиловый и вторичный октиловый спирты. Все спирты были обезвожены прокаленным сернокислым натрием и перегнаны над металлическим натрием.

Безводный хлористый магний приготовлен по методу Эрдманна [8] нагреванием двойной соли $MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$. Полученное вещество содержало —99,86% $MgCl_2$.

Для получения кристаллалкоголята навеска спирта помещалась в колбу, снабженную обратным холодильником, с хлоркальциевой трубкой; к спирту прибавлялся безводный хлористый магний. К концу реакции колба нагревалась до кипения жидкости. Горячий

раствор фильтровался через стеклянный фильтр, закрытый хлоркальциевой трубкой. К фильтрату прибавлялся петролейный эфир и жидкость в кристаллизаторе переносилась в эксикатор для кристаллизации. Выделившиеся кристаллы перекристаллизовывались из спирта, промывались петролейным эфиром, но избежание разложения соединения быстро отжималось между листами фильтровальной бумаги и подвергалось анализу. Устойчивые кристаллалкоголяты просушивались в эксикаторе и хранились в закрытых стаканчиках. Для выделяемых кристаллалкоголятов устанавливались: состав, температура плавления, теплота образования, удельный вес, молекулярный объем, коэффициент сжатия.

Анализ соединений проводился на хлор, магний, иногда на углерод и водород. Удельный вес определялся в петролейном эфире. По удельному весу вычислен молекулярный объем. Теплота образования вычислялась из теплоты разложения кристаллалкоголята в воде.

1. *Кристаллалкоголят хлористого магния с метиловым спиртом.* В 20 г метилового спирта растворялось 5,4 г хлористого магния, реакция протекала бурно: спирт разогревался до кипения. После прибавления 50 мл петролейного эфира через день образовались бесцветные кристаллы в виде шестигранных листочков, величиной 1—3 мм. Кристаллы очень гигроскопичны, на воздухе расплывались, в воде растворялись с быстрым вращением на поверхности. Выход 13,1 г или 41,4% теории. Температура плавления 124—130° (с разложением).

0,1101 г вещ.: 8,2 мл 0,1 н AgNO_3 ,

0,1485 г вещ.: 10,7 мл 0,1 н AgNO_3 .

Найдено %: Cl 24,41; 24,59.

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ вычислено %: Cl 24,67.

$D_4^{20} = 1,2050$; молекулярный объем: найдено 238,65, вычислено 284,29. Сжатие на одну молекулу 7,61. Теплота образования 31,00 ккал.

2. *Кристаллалкоголят хлористого магния с этиловым спиртом.* В 98 г этилового спирта растворялось 18,2 г хлористого магния, реакция протекала бурно, с разогреванием. После прибавления 100 мл петролейного эфира выделились бесцветные кристаллы, собранные в друзы. Вес кристаллов 16,0 г или 23,5% теории. Кристаллы гигроскопичны, водой разлагаются; действуют на поляризованный свет; при длительном хранении в эксикаторе спирт выветривается.

Состав молекулярного соединения по анализу— $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

0,1286 г вещ.: 6,95 мл 0,1 н AgNO_3 ,

0,1498 г вещ.: 8,10 мл 0,1 н AgNO_3 .

Найдено %: Cl 19,16; 19,17,
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ вычислено %: Cl 19,09.

Температура плавления $\times 7-88^\circ$; D_4^{20} 1,1238. Молекулярный объем: найдено 330,63; вычислено 391,21. Сжатие на одну молекулу 10,09. Коэффициент сжатия 0,1867. Теплота образования 26,55 ккал.

3. *Кристаллалкоголят хлористого магния с норм. пропиловым спиртом.* В 25 г н. пропилового спирта растворялось 4,5 г хлористого магния. Реакция протекала с сильным разогреванием. Получены игольчатые кристаллы, чрезвычайно гигроскопичные и по анализу соответствующие $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Выход кристаллов 4,4 г или 33,1% теории.

0,2094 г вещ.: 5,64 мл 0,1 н AgNO_3 ,
 0,1296 г вещ.: 5,46 мл 0,1 н AgNO_3 .
 Найдено %: Cl 15,03; 14,83.
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ вычислено %: Cl 15,56.

Теплота образования 15,89 ккал.

Кристаллалкоголят с содержанием шести молекул спирта неустойчив, быстро теряет одну молекулу спирта, превращаясь в кристаллалкоголят состава $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

0,1672 г вещ.: 8,25 мл 0,1 н AgNO_3 ,
 0,0715 г вещ.: 3,78 мл 0,1 н AgNO_3 .
 Найдено %: Cl 17,51; 17,30.
 $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ вычислено %: Cl 17,93.

Неоднократно повторенный опыт подтвердил образование молекулярного соединения с пятью молекулами пропилового спирта.

4. *Кристаллалкоголят хлористого магния с изопропиловым спиртом.* Этот кристаллалкоголят получен впервые. По мнению Меншуткина на основе опытов с MgBr_2 и MgI_2 вторично спиртовая группа образует соединение с четырьмя молекулами спирта. Полученные нами соединения с изопропиловым спиртом имели состав: $\text{MgCl}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, а также $\text{MgCl}_2 \cdot 5(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$.

В 24 г изопропилового спирта растворялось 1,5 г хлористого магния, растворение сопровождалось сильным разогреванием. Выделившиеся без прибавления петролейного эфира кристаллы по анализу соответствуют $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

0,1533 г вещ.: 6,6 мл 0,1 н AgNO_3 ,
 0,1583 г вещ.: 7,0 мл 0,1 н AgNO_3 .
 Найдено %: Cl 15,20; 15,62.
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ вычислено %: Cl 15,56.

Температура плавления $113-116^\circ$ (с разложением).

При хранении кристаллалкоголят выветривается, теряя спирт.

При нагревании выветривавшегося вещества с изопропиловым спиртом (в смеси с петролевым эфиром при соотношении 1:1) выделились игольчатые кристаллы, которые соответствовали кристаллалкоголяту $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

0,1228 г вещ.: 6,18 мл 0,1 н AgNO_3 .

0,1163 г вещ.: 5,86 мл 0,1 н AgNO_3 .

Найдено %: Cl 17,83; 17,88.

$\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ вычислено %: Cl 17,93.

Температура плавления 102—106°.

При продолжительном встряхивании с петролевым эфиром веществ, содержащих шесть или пять молекул спирта, получено новое соединение с числом молекул изопропилового спирта, равном четырем: $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Это вещество более устойчиво.

0,1223 г вещ.: 7,7 мл 0,1 н AgNO_3 .

0,1032 г вещ.: 6,5 мл 0,1 н AgNO_3 .

Найдено %: Cl 21,65; 21,03.

$\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ вычислено %: Cl 21,14.

Температура плавления 130—135 (разл). D_4^{20} 1,0965. Молекулярный объем: найдено 308,91; вычислено 345,53. Сжатие на одну молекулу 9,51; коэффициент сжатия 0,1249. Теплота образования 24,03 ккал.

5. *Кристаллалкоголят хлористого магния с бутиловым спиртом.* С нормальным бутиловым спиртом известно соединение $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ с температурой плавления 35—60°. Нами получены кристаллалкоголяты:

н. бутилового спирта—

$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$;

первич. изобутилового спирта—

$\text{MgCl}_2 \cdot 6 (\text{CH}_3)_2 \text{CHCH}_2\text{OH}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 4 (\text{CH}_3)_2 \text{CHCH}_2\text{OH}$;

вторично бутилового спирта—

$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{C}_2\text{H}_5\text{CHONCH}_3$; $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{CHONCH}_3$;

третично. бутилового спирта— $\text{MgCl}_2 \cdot 4 (\text{CH}_3)_3 \text{COH}$.

Кроме того, с н. бутиловым, первично-изобутиловым и третично-бутиловым спиртами получены нестойкие соединения, содержащие по 5 молекул спирта $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

6. *Кристаллалкоголят хлористого магния с н. бутиловым спиртом.* В 20 г н. бутилового спирта растворялось 2,3 г хлористого магния. К профильтрованному раствору прибавлялось 100 мл петролевого эфира и колба с содержимым охлаждалась. Выделились белые игольчатые кристаллы, по составу отвечающие формуле $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Выход 2,9 г или 24,5% теории.

0,2271 г вещ.: 8,4 мл 0,1 н AgNO_3 ,
0,2486 г вещ.: 9,4 мл 0,1 н AgNO_3 .
Найдено %: Cl 13,14; 13,39.
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ вычислено %: Cl 13,14.

Температура плавления $70-73^\circ$ (разл.); D_4^{20} 0,9743; молекулярный объем: найдено 554,24; вычислено 593,83. Сжатие на одну молекулу 6,60; коэффициент сжатия 0,0716. Теплота образования 21,63 ккал.

Кристаллы гигроскопичны; при хранении теряют спирт. Через четыре часа после получения хранившееся в эксикаторе над хлористым кальцием вещество имело состав $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

0,3780 г вещ.: 16,3 мл 0,1 н AgNO_3 ,
0,1048 г вещ.: 5,3 мл 0,1 н AgNO_3 .
Найдено %: Cl 17,93; 18,06.
 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ вычислено %: Cl 18,11.

Температура плавления $60-65^\circ$ (разл.); D_4^{20} 1,0027; молекулярный объем: найдено 391,00; вычислено 409,57. Сжатие на одну молекулу 4,64; коэффициент сжатия 0,1249. Теплота образования 24,09 ккал.

Если образование кристаллалкоголята вести при повышенной температуре, то получается мало гигроскопическое, но не прочное соединение, отвечающее $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

0,8253 г вещ.: 35,9 мл 0,1 н AgNO_3 ,
0,3499 г вещ.: 15,4 мл 0,1 н AgNO_3 .
Найдено %: Cl 15,44; 15,25.
 $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ вычислено %: Cl 15,25.

7. Кристаллалкоголят хлористого магния с изобутиловым спиртом. В 25 г изобутилового спирта растворялось 2,3 г хлористого магния при нагревании $100-109^\circ$. После полуторачасового нагревания из горячей жидкости начали выпадать кристаллы; вскоре почти все содержимое колбы закристаллизовалось. В охлаждающей смеси кристаллы полностью растворились и вновь образовались при нагревании колбы до 80° . Прибавление 50 мл петroleйного эфира задержало растворение кристаллов при охлаждении.

Кристаллы отжаты между листами фильтровальной бумаги имели состав: $\text{MgCl}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$. Выход 9,3 г или 30,8% теории.

0,4073 г вещ.: 15,16 мл 0,1 н AgNO_3 ,
0,3050 г вещ.: 11,16 мл 0,1 н AgNO_3 .
Найдено %: Cl 13,19; 12,96.
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ вычислено %: Cl 13,11.

Температура плавления $112-114^{\circ}$; D_4^{20} 0,9168. Молекулярный объем: найдено 588,75; вычислено 596,53. Сжатие на одну молекулу 1,33; коэффициент сжатия 0,0143. Теплота образования 20,56 ккал.

Вещество непрочное и легко выделяет спирт. При хранении в эксикаторе над хлористым кальцием в течение 6 месяцев соединение потеряло большую часть спирта и при анализе соответствовало $MgCl_2 \cdot C_4H_9OH$. Температура плавления 191° .

При растворении безводного хлористого магния в изобутиловом спирте при 150° и добавлении к теплой жидкости петролейного эфира выделялся мелкокристаллический осадок, отвечающий по составу $MgCl_2 \cdot 5(CH_3)_2CHCH_2OH$.

0,1152 г вещ.: 4,93 мл 0,1 н $AgNO_3$.

0,3291 г вещ.: 14,36 мл 0,1 н $AgNO_3$.

Найдено %: Cl 15,17; 15,47.

$MgCl_2 \cdot 5C_4H_9OH$ вычислено %: Cl 15,25.

Встряхивание этого соединения с петролевым эфиром привело к образованию более устойчивого соединения $MgCl_2 \cdot 4(CH_3)_2CHCH_2OH$.

0,1278 г вещ.: 6,7 мл 0,1 н $AgNO_3$.

0,1420 г вещ.: 7,4 мл 0,1 н $AgNO_3$.

Найдено %: Cl 18,47; 18,47.

$MgCl_2 \cdot 4C_4H_9OH$ вычислено %: Cl 18,11.

Температура плавления $135-140^{\circ}$; D_4^{20} 0,9937. Молекулярный объем: найдено 395,05; вычислено 411,37. Сжатие на одну молекулу 4,1; коэффициент сжатия 0,0441. Теплота образования 27,00 ккал.

8. *Кристаллоалкоголят хлористого магния с вторично бутиловым спиртом.* В 3,5 г вторично бутилового спирта растворялось при нагревании 0,92 г хлористого магния. После прибавления 25 мл петролейного эфира и охлаждения выделились игольчатые кристаллы, отвечающие $MgCl_2 \cdot 6C_4H_9CHONCH_3$. Выход 4,2 г или 81,5% теории.

0,1958 г вещ.: 7,66 мл 0,1 н $AgNO_3$.

0,2293 г вещ.: 8,90 мл 0,1 н $AgNO_3$.

Найдено %: Cl 13,77; 13,78.

$MgCl_2 \cdot 6C_4H_9OH$ вычислено %: Cl 13,14.

Температура плавления $112-114^{\circ}$. D_4^{20} 0,9821. Молекулярный объем: найдено 549,55, вычислено 591,13. Сжатие на одну молекулу 6,93. Коэффициент сжатия 0,0755.

При хранении вещество отдало часть спирта, превратившись в соединение $MgCl_2 \cdot 4C_4H_9CHONCH_3$.

0,1374 г вещ.: 6,98 мл 0,1 н $AgNO_3$.

0,0717 г вещ.: 3,58 мл 0,1 н $AgNO_3$.

Найдено $\%$: Cl 18,01; 17,70.

$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ вычислено $\%$: Cl 18,11.

Вещество перекристаллизованное из вторично бутилового спирта вновь имело состав $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_4\text{H}_9\text{CHONCH}_2$.

9. *Кристаллалкоголят хлористого магния третично бутиловым спиртом.* В 10 г триметилкарбинола растворялось 0,95 г хлористого магния при нагревании 80–85°. Реакция протекала бурно. После прибавления 25 мл петролейного эфира наблюдалось обильное выпадение кристаллов. Промытое петролейным эфиром и высушенное между листами фильтровальной бумаги вещество имело состав $\text{MgCl}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$. Выход 3,2 г или 84,2% теории.

0,1033 г вещ.: 3,2 мл 0,1 н AgNO_3 .

0,1071 г вещ.: 5,5 мл 0,1 н AgNO_3 .

Найдено $\%$: Cl 17,88; 18,22.

$\text{MgCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ вычислено $\%$: Cl 18,11.

Температура плавления 194°; D_4^{20} 1,0209. Молекулярный объем найден 383,50, вычислено 416,61. Сжатие на одну молекулу 8,28. Коэффициент сжатия 0,0881. Теплота образования 22,24 ккал.

При проведении реакции в присутствии петролейного эфира образовалось мелкокристаллическое вещество, отвечающее по составу $\text{MgCl}_2 \cdot 5(\text{CH}_3)_3\text{COH}$. Соединение нестойкое, быстро теряющее спирт.

0,1691 г вещ.: 7,4 мл 0,1 н AgNO_3 .

0,1103 г вещ.: 4,8 мл 0,1 н AgNO_3 .

Найдено $\%$: Cl 15,51; 15,36.

$\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ вычислено $\%$: Cl 15,25.

10. *Кристаллалкоголят хлористого магния с изоамиловым спиртом.* Осокиным [6] получено соединение с амиловым спиртом $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. В наших опытах с первичным изоамиловым спиртом получено соединение $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

В 25 г изоамилового спирта с т. к. 130° растворялось 5,0 г хлористого магния при нагревании до 100°. Выпавшее кристаллическое вещество после прибавления петролейного эфира соответствовало $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Выход 7,8 г или 33,2% теории.

0,7787 г вещ.: 34,43 мл 0,1 н AgNO_3 .

0,3065 г вещ.: 13,54 мл 0,1 н AgNO_3 .

Найдено $\%$: Cl 15,68; 15,79.

$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ вычислено $\%$: Cl 15,84.

Температура плавления 104°; D_4^{20} 1,1270. Молекулярный объем найден 442,08; вычислено 476,09. Сжатие на одну молекулу 8,22. Коэффициент сжатия 0,0755. Теплота образования 13,23 ккал. Вещество устойчиво, гигроскопично.

11. *Кристаллалкоголят хлористого магния с вторично октиловым спиртом.* В 7 г вторично октилового спирта с т. к. 180° растворялось 0,75 г хлористого магния при нагревании 130—150°. Содержимое колбы после фильтрования без прибавления петролейного эфира перенесено в кристаллизатор, где оно закристаллизовалось.

Кристаллы, промытые петролейным эфиром, высушенные между листами фильтровальной бумаги имели состав $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$. Выход 4,2 г или 61,8% теории.

0,1131 г вещ.: 2,7 мл 0,1 н AgNO_3 ,

0,1718 г вещ.: 4,7 мл 0,1 н AgNO_3 .

Найдено %: Cl 8,47; 8,16.

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ вычислено %: Cl 8,09. Т. пл. 72—74°.

Кристаллы очень гигроскопичны, при хранении выделяли спирт, превращаясь в тетракристаллалкоголят. При действии петролейного эфира кристаллы набухали, затем распадались в мелкокристаллический порошок. Вещество малогигроскопично и по анализу соответствовало $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$.

0,0950 г вещ.: 2,35 мл 0,1 н AgNO_3 ,

0,1048 г вещ.: 3,50 мл 0,1 н AgNO_3 .

Найдено %: Cl 11,31; 11,71.

$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ вычислено %: Cl 11,51. Т. пл. 132—138°.

Таким образом, октиловый спирт образует с MgCl_2 два соединения: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$.

В ы в о д ы

1. Хлористый магний с предельными спиртами образует кристаллические молекулярные соединения, гигроскопичные, легко разлагающиеся водой.

2. Получены и изучены следующие соединения хлористого магния:

с метиловым спиртом— $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$,

этиловым спиртом— $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,

пропиловыми спиртами—

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$,

н. бутиловым спиртом—

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$,

первично изобутиловым спиртом—

$\text{MgCl}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$,

вторично бутиловым спиртом—

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_4\text{H}_9\text{CHOHCH}_3$; $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9\text{CHOHCH}_3$;

третично бутиловым спиртом— $\text{MgCl}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$,

вторично октиловым спиртом—

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$,

изоамиловым спиртом— $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

3. Пропиловый, изопропиловый, бутиловый и октиловый спирты образуют с хлористым магнием нестойкое соединение, отвечающее формуле $MgCl_2 \cdot 5ROH$. Эти соединения можно сравнить с нестойкими пентагидратами $MgCl_2 \cdot 5H_2O$.

4. Наибольшей прочностью обладают соединения хлористого магния с первыми двумя членами гомологического ряда спиртов. Спирты с вторичной спиртовой группой образуют малостойкие молекулярные соединения с шестью молекулами спирта и более прочные — с четырьмя молекулами.

5. Теплота образования падает с увеличением числа углеродных атомов до трех, а затем повышается.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева

Поступило 3 III 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Меншуткин Б. Н. Об эфирах и других молекулярных соединениях бромистого и иодистого магния, Москва, 1907.
2. Меншуткин Б. Н. ЖРФХО, 1113 (1912).
3. Меншуткин Б. Н. ЖРФХО, 1000 (1937).
4. Меншуткин Б. Н. ЖРФХО, 1163 (1905).
5. Осокин, ЖОХ, 583 (1938).
6. Осокин, ЖОХ, 14 (1938).
7. Simon S. Y. ph. ch., 371 (1877).
8. Olmer, Quinet. B. Soc. 1579 (1834).
9. Sabatier, Bul. Soc. ch., 1,91 (1899).

Լ. Մ. Զանգիսյանց

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ ՔԼՈՐԻԴԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Սպիրտները մետաղների աղերի հետ տալիս են մոլեկուլար միացություններ: Երկրորդ խմբի մետաղների հետ ստացվում են անկայուն միացություններ, որոնք հեշտությամբ քայքայվում են ջրով:

Սահմանային սպիրտների հետ մագնեզիում քլորիդը տալիս է հետևյալ միացությունները՝ $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$, $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$, $MgCl_2 \cdot 6C_3H_7OH$ և $MgCl_2 \cdot (CH_3)_2CHOH$: Վերջինս հեշտությամբ կորցնում է սպիրտն ու փոխարկվում է $MgCl_2 \cdot 5(CH_3)_2CHOH$, որը իզոպրոպիլ սպիրտի հետ տաքացնելիս տալիս է ալկիլ կայուն $MgCl_2 \cdot 4(CH_3)_2CHOH$.

Բաթիլ սպիրտի հետ ստացված են հետևյալ միացությունները՝ $MgCl_2 \cdot 6C_4H_9OH$, $MgCl_2 \cdot 5C_4H_9OH$. Իզոբուտիլ սպիրտի հետ՝ $MgCl_2 \cdot 6(CH_3)_2CHCH_2OH$ և $MgCl_2 \cdot 4(CH_3)_2CHCH_2OH$.

Եթե մագնեզիում քլորիդը տաքացնել անջուր իզոբուտիլ սպիրտի հետ $150^\circ C$, ստացվում է $MgCl_2 \cdot 5(CH_3)_2CHCH_2OH$: Վերջինս պետքով եթերի հետ տալիս է ալկիլ կայուն միացություն՝ $MgCl_2 \cdot 4(CH_3)_2CHCH_2OH$.

Երկրորդային իզոբուտիլ սպիրտը մագնեզիում քլորիդի հետ առկա է՝ $\text{MgCl}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOHCH}_3$.

Երրորդային բուտիլ սպիրտը առկա է՝ $\text{MgCl}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$. Եթե սեռական տանի պետքով էթերի ներկայությունը, ստացվում է անկայուն միացություն՝ $\text{MgCl}_2 \cdot 5(\text{CH}_3)_3\text{COH}$. Մագնեզիում քլորիդը մոլեկուլար միացություններ է տալիս նաև իզիոամիլ սպիրտի հետ՝ $\text{MgCl}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Երկրորդային օկտիլ սպիրտի հետ՝ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$: Սա իզոբուտիլային միացություն է, հեշտությունը կորցնում է սպիրտը փոխարկվելով $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$.

Բոլոր միացությունների համար որոշված են հալման կետերը, մոլեկուլար ծավալները, տաքացման ջերմությունները:

Ամենից կայուն են մոլեկուլար միացությունները մեթիլ և էթիլ ալիֆատիկների հետ:

Երկրորդային սպիրտները առկա են անկայուն միացություններ, որտեղ սպիրտի մոլեկուլների թիվը հավասար է վեցի: Ավելի կայուն են երկրորդային սպիրտների այն միացությունները մագնեզիում քլորիդի հետ, որտեղ սպիրտի մոլեկուլների թիվը հավասար է չորսի:

Երրորդային ամիլ սպիրտի հետ ստացված է միայն տեսարկրոտալ-ալիֆատալ:

Առաջացված է, որ պրոպիլ, իզոպրոպիլ, բուտիլ և օկտիլ սպիրտները մագնեզիում քլորիդի հետ կարող են բարձր ջերմություն առկ կամ պետքով էթերի միջավայրում տալ անկայուն միացություններ՝ $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{ROH}$, սրանք նման են մագնեզիում քլորիդի պենտահիդրատին՝ $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.