ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
Том 64 ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА 1948 г.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БРОМИСТОГО ЭТИЛХИНОЛИНИЯ С СОЛЯМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

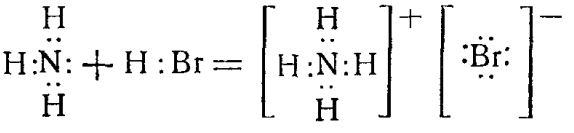
МОЛОДЫХ И. И.

При просмотре литературных данных по комплексам производных хинолина легко убедиться, что хорошо изучены лишь комплексы с галогеноводородными солями [1, 4, 5, 10, 11] такового. Что же касается комплексов других производных его, то, кроме немногих солей хинолинхлорметилата и этилата с $PtCl_4$ и $AuCl_3$, хинолинбром (иод) этилата с $Hg(CN)_2$ [2] и соединений, полученных проф. Я. И. Михайленко и его сотрудниками („Комплексные соединения хлористого бензилхинолиния с солями металлов") [7], здесь мы имеем очень большую неисследованную область.

В своей экспериментальной работе я остановилась на получении комплексных соединений галогенидов некоторых металлов с бромистым этилхинолинием, для которого была, как указано выше, получена соль с циавистой ртутью.

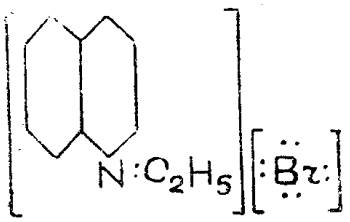
Исходный продукт бромистый этилхинолиний $C_9H_7NC_2H_5Br.H_2O$ был получен впервые и описан в 1883 г. [3]. Соединение обоих свежеперегнанных компонентов идет легко уже на холоду. Соль кристаллизуется из воды или спирта в крупных ромбических кристаллах, которые при 80° плавятся и при 100° теряют воду. Бромистый этилхинолиний легко растворим в воде, спирте, хлороформе, но не в эфире.

Структурную формулу этого соединения можно представить себе, исходя из аналогии хинолинбромэтилата с бромистым аммонием. Согласно взглядам Вернера, группа аммония имеет комплексное строение. Применяя представления Льюиса к процессу образования иона NH_4^+, получаем следующую схему реакции между NH_3 и HBr:

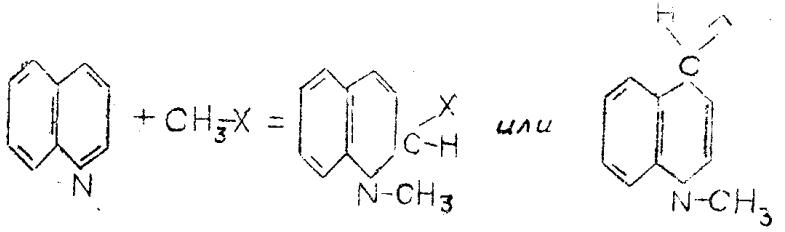


Сильно поляризованный отрицательно атом азота перетягивает к себе ион водорода от брома. В противоположность обычным химическим реакциям, ведущим к возникновению валентных связей, рассматриваемый процесс не сопровождается образованием новых электронных пар. В основе его лежит электростатическое притяжение иона водорода с одной стороны азотом аммония, с другой—ионом брома. Соединения, образующиеся путем стяжения составных частей, не связанного с возникновением новых электронных пар, называются комплексными. Этилхинолиний можно рассматривать, как четырехзамещенный аммоний, три водорода которого замещены трехвалентной группой $C_9H_7^{\cdots}$ и четвертый водород, присоединенный за счет пары электронов азота,—радикалом этилом. При-

нимая во внимание все вышесказанное, для бромистого этилхинолиния мы будем иметь следующую структурную формулу:



Правда, о строении подобного рода соединений существует и другое мнение. Грантч [6] в ряде своих работ проводит мысль, что углеводородный радикал присоединяется к азоту пиридина или хинолина, а хлор становится к соседнему (α) углероду или к стоящему напротив азота (γ).



Такому строению противоречит существование таких четырех-замещенных аммониев, как $[N(C_2H_5)]_4Cl$, все радикалы которого имеют насыщенные цепи углеродных атомов.

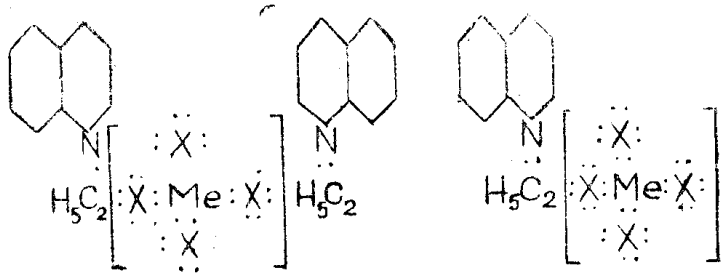
Гетероциклические амины, а также соли четырехзамещенных аммониев, как показали литературные данные, легко образуют с солями тяжелых металлов соединения, которые по их свойствам можно отнести с одинаковым правом как к комплексным, так и двойным солям. Полученные мною вещества $(C_9H_7NC_2H_5)_2CuBr_4$, $C_9H_7NC_2H_5FeCl_3Br$ и ряд других являются соединениями типа R'_2MeX_4'' и $R'MeX'_4$, где R будет $(C_9H_7NC_2H_5)'$, а анион образован ионом тяжелого металла с четырьмя одновалентными ионами галогена, т. е. MeX''_4 или MeX'_4.

Для полученных комплексов мы имеем большую энергию диссоциации молекул взятых веществ на ионы и малопревышающую ее по величине сумму энергий образования комплексного аниона MeX''_4 и молекул самого комплекса R_2MeX_4 [9]. Об этом можно судить по поведению вещества в растворе, что особенно ясно видно при наличии окрашенных ионов. Так, синий цвет концентрированных растворов комплекса $(C_9H_7NC_2H_5)_2CoCl_2Br_2$ зависит от присутствия синего аниона $(CoCl_2Br_2)''$, появляющегося в результате электролитической диссоциации вещества:

$$[C_9H_7NC_2H_5]_2CoCl_2Br_2 \rightleftarrows 2\,[C_9H_7NC_2H_5]' + (CoCl_2Br_2)''.$$

При последующем разбавлении раствора комплексный анион $[CoCl_2Br_2]''$ диссоциирует дальше по уравнению: $(CoCl_2Br_2)'' \rightleftarrows Co + 2\,Cl' + 2Br'$, что вызывает изменение синего цвета в розовый, принадлежащий иону Co. Явление изменения цвета с разбавлением раствора можно наблюдать во всех случаях, когда имеются окрашенные ионы. Это обстоятельство дает возможность без затруднений определять состав полученных веществ. С другой стороны, известно, что водный раствор хлористого кобальта красного цвета превращается в голубой при добавлении концентрированной HCl или концентрированных растворов щелочных и щелочноземельных хлоридов. Никто не уделял объяснению этих резких изменений цвета большего внимания, чем Донан и Боссет, которые на основании физико-

химических данных. полученных ими при изучении этого явления, пришли к выводу, что голубой цвет должен принадлежать комплексным ионам $CoCl_4''$ и $CoCl'_3$. Правильность их теории была подтверждена опытами Персиваля и Уэрдлоу над молекулярной проводимостью спиртовых растворов полученных ими солей: $(C_5H_7NH)'_2 \cdot CoCl''_4$ $(C_5H_5NH)_2CoCl_4$ и др. [10]. Итак, у вновь полученных соединений, на основании вышеприведенных соображений, и катион, и анион являются комплексными. Строение их можно представить следующим образом:



Экспериментальная часть

Все соли взяты химически чистые. Растворы готовились перед производством опыта. Комплексы получались смешиванием нагретых водных (иногда подкисленных во избежание гидролиза) растворов компонентов. Если при этом выпадал осадок, он отфильтровывался на воронке Бюхнера, промывался спиртом и высушивался в эксикаторе. При отсутствии осадка смесь выпаривалась на водяной бане до начала кристаллизации и затем охлаждалась. Полученный продукт для очистки перекристаллизовывался повторно. Воздушно-сухое вещество подвергалось определению кристаллизационной воды, после чего следовал анализ на металл и галоген. Металл, во избежание влияния органической части молекулы, определялся в большинстве случаев в виде сульфида или в свободном состоянии, галогены же—объемным и весовым способами. Температуры плавления определялись в капиллярах.

С бромистым этилхинолинием и солями различных металлов получено 15 комплексных соединений. Результаты помещены в нижеследующей таблице:

Таблица 1

№№ пп	Формула комплекса	Цвет	Темпер. плавлен.	Относительная растворимость в воде
1	$(C_9H_7NC_2H_5)_2CuCl_2Br_2$	Коричневый	142	Хорошо растворим
2	$(C_9H_7NC_2H_5)_2CuBr_4$	Черный	161	"
3	$C_9H_7NC_2H_5AuCl_3Br$	Оранжевый	172.5	Трудно растворим
4	$(C_9H_7NC_2H_5)_2ZnCl_2Br_2$	Белый	187.5	Хорошо "
5	$(C_9H_7NC_2H_5)_2CdCl_2Br_2$	"	227.5	Слабо "
6	$(C_9H_7NC_2H_5)_2CdJ_2Br_2$	Желтоватый	163.5	" "
7	$(C_9H_7NC_2H_5)_2HgCl_2Br_2$	Белый	180	Слабо растворим
8	$(C_9H_7NC_2H_5)_2SnCl_2Br_2$	Желтоватый	285	" "
9	$(C_9H_7NC_2H_5)_2PbBr_4$	Светложелтый	230	" "
10	$C_9H_7NC_2H_5AsCl_3Br$	Белый	148.5	Хорошо "
11	$C_9H_7NC_2H_5SbCl_3Br$	"	147	Слабо "
12	$C_9H_7NC_2H_5BiCl_3Br$	"	257	Трудно "
13	$(C_9H_7NC_2H_5)_2MnCl_2Br_2$	Восковожелтый	177.5	Хорошо "
14	$C_9H_7NC_2H_5FeCl_3Br.H_2O$	Светлокоричневый	62.5	" "
15	$(C_9H_7NC_2H_5)_2CoCl_2Br_2$	Синий	164.5	" "

Комплекс $(C_9H_7NC_2H_5)_2CuCl_2Br_2$ получается смешиванием концентрированных растворов компонентов из расчета на 2 молекулы бромида этилхинолиния одна молекула $CuCl_2$. Раствор выпаривался на водяной бане до начала кристаллизации. При его охлаждении выделяются мелкие, коричневые с красным оттенком, блестящие кристаллы, которые отделялись от маточного раствора и прожимались через фильтровальную бумагу. Комплекс легко растворяется в воде и спирте и нерастворим в эфире. При растворении образуется сначала темнокоричневый с зеленоватым оттенком раствор, который при разбавлении становится синим. Разницу в окраске легко объяснить тем, что первоначально образовавшиеся темнокоричневые ионы $(CuCl_2Br_2)''$ при разбавлении раствора диссоциировали с образованием синего иона Cu'', отчего и происходит перемена цвета. Т. плавления 149°.

Анализ комплекса

Определение меди (в виде Cu_2S)	Определение хлора и брома (весовым методом)
Навеска 0.5095 г.	Навеска 0.1052 г.
Cu_2S 0.0664 г.	AgCl+AgBr 0.1141 г.
Cu 0.0530 г.	AgCl 0.0988 г.
Cu 10.4%	AgBr 0.0647 г; Br 0.02753 г.
	AgCl 0.0494 г; Cl 0.01222 г.

Для $(C_9H_7NC_2H_5)_2CuCl_2Br_2$ вычислено в %: Cu 10.41; Cl 11.61; Br 26.24;
найдено в %%: Cu 10.4; Cl 11.6; Br 26.7.

Комплекс $(C_9H_7NC_2H_5)_2CuBr_4$ образуется при смешивании концентрированных растворов компонентов и последующем выпаривании на водяной бане до появления на поверхности черных пленок. При охлаждении раствора выделяются многочисленные мелкие, черные с серым отливом, блестящие кристаллы. Т. плавления 161°. Как и предыдущий, хорошо растворим в воде и спирте и не растворим в эфире.

Анализ комплекса

Определение меди (в виде Cu_2S)	Определение брома (в виде AgBr)
Навеска 0.2348 г.	Навеска 0.1400 г.
Cu_2S 0.02665 г.	AgBr 0.1515 г.
Cu 0.02127 г.	Br 0.06445 г.

Для $(C_9H_7NC_2H_5)_2CuBr_4$ вычислено в %: Cu 9.09; Br 45.71;
найдено в %: Cu 9.057; Br 46.04.

Комплекс $C_9H_7NC_2H_5AuCl_3Br$ получается смешиванием концентрированного раствора бромида этилхинолиния с разбавленным раствором хлорного золота. Выделяется яркооранжевый аморфный осадок, при стоянии превращается в мелкокристаллический и более темноокрашенный. Комплекс заметно не растворяется ни в воде, ни в спирте. Для анализа он растворялся в азотной кислоте. Т. плавления 171—172°. При плавлении становится темнокрасным.

Анализ комплекса

Определение золота (в виде металла)	Определение хлора и брома (весовым способом)
Навеска 0.1278 г.	Навеска 0.1356 г.
Au 0.0464 г.	AgCl+AgBr 0.1546 г.
36,29%	AgCl 0.1439 г.
	AgBr 0.0472 г.
	Br 0.02006 г.
	AgCl 0.1074 г.
	Cl 0.02658 г.

Для $C_9H_7NC_2H_5AuCl_3Br$ вычислено в %: Au 36.41; Cl 19.66; Br 14.75.
Найдено в %: Au 36.29; Cl 19.64; Br 14.79.

Комплекс $(C_9H_7NC_2H_5)_2ZnCl_2Br_2$ **выделяется** при смешивании растворов компонентов в виде мелких, белых с сильным перламутровым блеском кристаллов. Через некоторое время кристаллы приобретают бледнорозовый оттенок. В холодной воде и спирте мало, в горячей воде хорошо растворяется. Т. плавления 188.5°.

Анализ комплекса

Определение цинка	Определение хлора и брома
Навеска 0.4832 г.	Навеска 0.2514 г.
ZnO 0.0620 г.	AgCl+AgBr 0.2715 г.
Zn 0.0498 г.	AgCl 0.2351 г.
В % Zn 10.3.	AgBr 0.1540 г.
	Br 0.06552 г.
	AgCl 0.1175 г.
	Cl 0.02907 г.

Для $(C_9H_7NC_2H_5)_2ZnCl_2Br_2$ вычислено в %: Zn 10.68; Cl 11.58; Br 26.1.
Найдено в %: Zn 10.3; Cl 11.56; Br 26.06.

Комплекс $(C_9H_7NC_2H_5)_2CdCl_2Br_2$ выделяется тотчас же при смешивании нагретых или холодных растворов компонентов в виде тонкокристаллического порошковатого осадка. Отфильтрованный на воронке Бюхнера и промытый спиртом осадок высушивался в эксикаторе над серной кислотой. Т. плавления 227.5°. В воде и спирте мало растворим. Растворяется в разбавленных кислотах. Комплекс белого цвета.

Анализ комплекса

Определение кадмия (в виде $CdSO_4$)	Определение хлора и брома
	Навеска 0.2452 г.
Навеска 0.2168 г.	AgCl+AgBr 0.2476 г.
$CdSO_4$ 0.0688 г.	AgCl 0.2145 г.
Cd 0.03708 г.	AgBr 0.13.95 г.
В % 17.1Cd.	Br 0.05934 г.
	AgCl 0.1081; Cl 0.02673г.

Для $(C_9H_7NC_2H_5)_2CdCl_2Br_2$ вычислено в %: Cd 17.05; Cl 10.92; Br 24.24.
Найдено в %: Cd 17.1; Cl 10.9; Br 24.2.

Комплекс $(C_9H_7NC_2H_5)_2CdJ_2Br_2$ выпадает в виде желтовато-белого тонкокристаллического осадка во время смешивания растворов компонентов. После фильтрования осадок промывался спиртом, сушился в эксикаторе над серной кислотой. Мало растворим в воде и спирте, но растворяется в разбавленных кислотах. Т. плавления 163.5°.

Анализ комплекса

Определение кадмия

Навеска 0.3546 г.
$CdSO_4$ 0.0885 г.
Cd 0.0477 г.
Cd 13.45 %.

Определение иода и брома

Навеска 0.2621 г.
AgJ+AgBr 0.2631 г.
AgCl 0.1784 г.
AgJ 0.1454 г; J 0.07859 г.
AgBr 0.1177 г.
Br 0.05008 г.

Для $(C_9H_7NC_2H_5)_2CdJ_2Br_2$ вычислено в %: Cd 13.35; Br 18.98; J 30.14.
Найдено в %: Cd 13.45; Br 19.11; J 29.98

Комплекс $(C_9H_7NC_2H_5)_2HgCl_2Br_2$ выделяется в виде белого порошковатого осадка при сливании растворов бромистого этилхинолиния и хлорной ртути. Комплекс немного растворим в воде и при этом диссоциирует на составляющие его компоненты, о чем можно судить по красному осадку HgJ_2, образующемуся при прибавлении иодистого калия. При стоянии красный цвет осадка исчезает и комплекс становится светло-желтым. Очевидно, идет реакция обмена галогенов комплекса на иод: $(C_9H_7NC_2H_5)_2HgCl_2Br_2+4KJ=(C_9H_7NC_2H_5)_2HgJ_4+2KBr+2KJ$, а образующаяся при этом соль менее растворима в воде. Т. плавления 180°.

Анализ комплекса

Определение ртути (в виде HgS)

Навеска 0.2482 г.
HgS 0.0773 г.
Hg 0.06664 г.

Определение брома и хлора

Навеска 0.1938 г.
AgCl+AgBr 0.1721 г.
AgCl 0.1490 г.
AgBr 0.0975 г.
Br 0.0415 г.
AgCl 0.0746 г.
Cl 0.01845 г.

Для $(C_9H_7NC_2H_5)_2HgCl_2Br_2$ вычислено в %: Hg 26.83; Cl 9.49; Br 21.39.
Найдено в %: Hg 26.86; Cl 9.52; Br 21.41.

Комплекс $(C_9H_7NC_2H_5)_2SnCl_2Br_2$ образуется в виде желтовато-белого, плохо кристаллизующегося осадка при смешивании водного раствора бромида этилхинолиния и свежеприготовленного солянокислого раствора хлористого олова. Комплекс малорастворим в воде и спирте. Растворяется в разбавленных кислотах. Т. плавления 285°, при плавлении чернеет.

Анализ комплекса

Определение олова (в виде SnO_2)

Навеска 0.2822 г.
SnO_2 0.0641 г.
Sn 0.05052 г.
Sn 17.9%.

Определение хлора и брома
Навеска 0.2564 г.
AgCl+AgBr 0.2553 г.
AgCl 0.2212 г.
AgBr 0.1444 г.
Br 0.06144 г.
AgCl 0.1109 г.
Cl 0.02744 г.

Для $(C_9H_7NC_2H_5)_2SnCl_2Br_2$ вычислено в %: Sn 17.86; Cl 10.65; Br 24.00;
Найдено в %: Sn 17.90; Cl 10.7; Br 23.96.

Комплекс $(C_9H_7NC_2H_5)_2PbBr_4$ выпадает в виде маленьких, блестящих иголочек желтовато-белого цвета. Комплекс мало растворяется в воде даже при кипячении. Растворим в разбавленной азотной кислоте. Т. плавления 230°.

Анализ комплекса

Определение свинца
Навеска 0.2834 г.
$PbSO_4$ 0.1021 г.
Pb 0.06976 г.
Pb 24.61%.

Определение брома
Навеска 0.0993 г.
AgBr 0.0886 г.
Br 0.0377 г.
Br 37.96%.

Для $(C_9H_7NC_2H_5)_2PbBr_4$ вычислено в %: Pb 24.57; Br 37.92;
найдено в %: Pb 24.61; Br 37.96.

Комплекс $C_9H_7NC_2H_5A_5Cl_3Br$ образуется после сильного выпаривания смеси спиртовых растворов компонентов, подкисленных HCl, в виде белых, мелких, блестящих кристалликов. Т. плавления 148.5°.

Анализ комплекса

Определение мышьяка

Навеска 0.2486 г.
As_2S_3 0.0726 г.
As 0.0442 г.
As 17.78%.

Определение хлора и брома
Навеска 0.1926 г.
AgCl+AgBr 0.2836 г.
AgCl 0.2730 г.
AgBr 0.08604.
Br 0.03661 г.
AgCl 0.1976.
Cl 0.04889 г.

Для $C_9H_7NC_2H_5AsCl_3Br$ вычислено в %: As 17.86; Cl 25.37; Br 19.05;
найдено в %: As 17.78; Cl 25.39; Br 19.01.

Комплекс $C_9H_7NC_2H_5SbCl_3Br$ получается при смешивании водного раствора бромистого этилхинолиния со свежеприготовленным солянокислым раствором хлористой сурьмы. Тотчас же выпадает белый порошковатый осадок, который отфильтровывался, промывался спиртом и сушился в эксикаторе. Во влажном состоянии осадок слегка розовеет, особенно по краям. В воде и спирте мало растворим. Легко растворяется в довольно концентрированной кислоте. Т. плавления 147°. При плавлении сначала желтеет и размягчается, а при дальнейшем повышении температуры дает янтарного цвета жидкость.

Анализ комплекса

Определение сурьмы	Определение хлора и брома
Навеска 0.2588 г.	Навеска 0.1898 г.
Sb_2S_3 0.0946 г.	AgCl + AgBr 0.2514 г.
Sb 0.0678 г.	AgCl 0.2333 г.
Sb 26.19%.	AgBr 0.0766 г; Br 0.0326 г.
	AgCl 0.1748 г; Cl 0.04314 г.
	Br 17.18%; Cl 22.79%.

Для $C_9H_7NC_2H_5SbCl_3Br$ вычислено в %: Sb 26.11; Cl 22.81; Br 17.14.
Найдено в %: Sb 26.19; Cl 22.79; Br 17.18.

Комплекс $C_9H_7NC_2H_5BiCl_3Br$ выпадает в виде белого порошковатого, довольно тяжелого осадка, при приливании солянокислого раствора хлористого висмута к водному раствору бромистого этилхинолиния. Осадок трудно растворим даже в нагретой воде. Растворяется в разбавленных кислотах при повышении температуры. Т. плавления 257°. При плавлении желтеет. Влажная соль приобретает слегка розоватый цвет, который остается и при ее высушивании.

Анализ комплекса

Определение висмута	Определение хлора и брома
Навеска 0.2733 г.	Навеска 0.1664 г.
Bi_2S_3 0.1270 г.	AgCl + AgBr 0.1864 г.
Bi 0.1031 г.	AgCl 0.1730 г.
Bi 37.75%.	AgBr 0.0566 г. Br 0.02409 г.
	AgCl 0.1298 г. Cl 0.03199 г.
	Cl 19.2%. Br 14.6%.

Вычислено в %: Bi 37.78; Cl 19.23; Br 14.44.
Найдено в %: Bi 37.75; Cl 19.2; Br 14.6.

Комплекс $(C_9H_7NC_2H_5)_2MnCl_2Br_2$. Концентрированные растворы компонентов сливаются вместе, и смесь выпаривается до очень малого объема. После охлаждения получившейся сиропообразной жидкости выделяются блестящие, светловосковожелтые мелкие кристаллики комплекса. Соль чрезвычайно сильно растворима в воде, спирте и разбавленных кислотах, но при прибавлении роданистого калия выпадает белый, кристаллический осадок. Очевидно, в комплексе произошло замещение галогена на родан, вследствие чего резко понизилась его растворимость. Т. плавления 177.5°.

Анализ комплекса

Определение марганца	Определение брома и хлора
Навеска 0.2346 г.	Навеска 0.1820 г.
Mn_3O_4 0.0298 г.	AgCl + AgBr 0.2006 г. переведено
Mn 0.02146 г.	в AgCl 0.01737 г.
Mn 9.15%.	AgBr 0.1138 г; Br 0.04842 г.
	AgCl 0.08684 г; Cl 0.02148 г.
	Cl 11.81%; Br 26.6%.

Для $(C_9H_7NC_2H_5)_2MnCl_2Br_2$ вычислено в %: Mn 9.12; Cl 11.79; Br 25.56.

Найдено в %: Mn 9.15; Cl 11.81; Br 26.60.

Комплекс $C_9H_7NC_2H_5FeCl_3Br.H_2O$. Концентрированные растворы компонентов сливались вместе и смесь сильно выпаривалась на водяной бане. После охлаждения из густого раствора выделяются хорошо образованные, мелкие, светлокоричневые с желтоватым оттенком кристаллы. Комплекс сильно растворим в воде и спирте. Немного гигроскопичен. Т. плавления 62.5°. При действии на него роданида калия выделяется пурпуровый осадок. Повидимому, происходит замещение галогена комплекса на родан, в результате чего растворимость его уменьшается.

Анализ комплекса

Определение кристаллизационной воды

Навеска 0.5248 г. Потеря при нагревании до 110° — 0.0221 г.

Вычислено H_2O 4.3%. Найдено H_2O 4.21%.

Далее анализирую обезвоженную соль.

Определение железа

Навеска 0.2651 г.
Fe_2O_3 0.0528 г.
Fe 0.0369 г.
Fe 13.90%.

Определение хлора и брома

Навеска 0.2875 г.
AgCl+AgBr 0.4438 г. переведено в AgCl 0.4120 г.
AgBr 0.1346 г; Br 0.05728 г.
AgCl 0.3092 г; Cl 0.0765 г.
Cl 26.6%; Br 19.92%.

Для $C_9H_7NC_2H_5FeCl_3Br$ вычислено в %: Fe 13.94; Cl 26.64; Br 19.96.

Найдено в %: Fe 13.90; Cl 26.60; Br 19.92.

Комплекс $(C_9H_7NC_2H_5)_2CoCl_2Br_2$ получается при охлаждении выпаренного на водяной бане раствора смеси компонентов в виде блестящих, василькового цвета, хорошо образованных, мелких кристалликов. После их выделения вначале синий раствор становится розовым. Комплекс сильно растворим в воде и в спирте. Т. плавления 164°. При прибавлении роданистого калия к водному раствору полученного комплекса выпадает яркоголубой кристаллический осадок. Вероятно, происходит замещение галогена на родан, отчего и происходит уменьшение растворимости.

Анализ комплекса

Определение кобальта

Навеска 0.3542 г.
Co 0.0346 г.
Co 9.77%.

Определение хлора и брома

Навеска 0.2382 г.
AgCl+AgBr 0.2601 г. переведено в AgCl 0.2251 г.
AgBr 0.1479 г; Br 0.06292 г.
AgCl 0.1122 г; Cl 0.02776 г.
Cl 11.65%. Br 26.41%.

Для $(C_9H_7NC_2H_5)_2CoCl_2Br_2$ вычислено в %: Co 9.73; Cl 11.69; Br 26.38.

Найдено в %: Co 9.77; Cl 11.65; Br 26.41.

Необходимо отметить, что бромистый этилхинолиний не соединяется с сернокислыми, азотнокислыми, углекислыми солями металлов. Получить при вышеуказанных условиях соединения бромистого этилхинолиния с минеральными солями в других стехиометрических отношениях не удалось.

Выводы

1. Получены и исследованы тройные комплексы галогенидов некоторых металлов с бромистым этилхинолинием состава R_2MeX_4 и $RMeX_4$.
2. Из ряда полученных комплексных соединений труднорастворимыми оказались соли бромистого этилхинолиния с хлорным золотом и хлористым висмутом. Остальные растворяются в воде и спирте и не растворимы в эфире.
3. При действии воды полученные комплексы диссоциируют на составляющие их компоненты и при кристаллизации из образующегося раствора вновь выделяются.
4. Комплексы бромистого этилхинолиния с хлористым марганцем, хлорным железом и хлористым кобальтом понижают свою растворимость при замене галогена на родан.
5. Комплексы представляют собой устойчивые в сухом состоянии кристаллические вещества с температурой плавления от 62.5 до 285°.
6. Предложена схема строения полученных комплексов, основанная на электронной теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Borsbach E.—Berichte, Vol. 23, 431, 1890.
2. Claus A.—Lieb. Ann. Vol. 269, 271, 1892.
3. Dubsky J. V. u. Wagenhofer—Chem. Zeutralbl., I, № 11, 2567. 1937.
4. Claus u. Tosse F.—Berichte, Vol. 16, 1277. 1883.
5. Grossmann H. u. Hunseler F.—Zeit. f. anorg. Chem. Vol. 46, 376. 1905.
6. Hantzsch A. u. Burawoy A.—Berichte, 1932, № 7. 1056.
7. Михайленко Я. И.—ЖРФХ о-ва, т. 61 вып. 10, стр. 2257. 1929.
8. Некрасов Б. В.—Курс общей химии, т. 1, стр. 313, 1935. М.—Л.
9. Ормонт Б. Ф.—Химия и строение материи, стр. 412, 1934. М.—Л.
10. Percival E. G. a. Wardlaw W.—Journ. Chem. Soc. London, 1505—1512, July. 1929.
11. Williams C. G.—Jahresber. uber Forsch. der Chem, 533, 1856.