

М. И. ЛАПШИНА

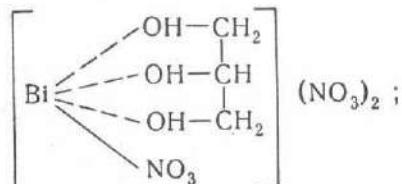
**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛОГЕНИДОВ
ВИСМУТА С СОЛЯНОКИСЛЫМ ЭТИЛЕНДИАМИНОМ
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

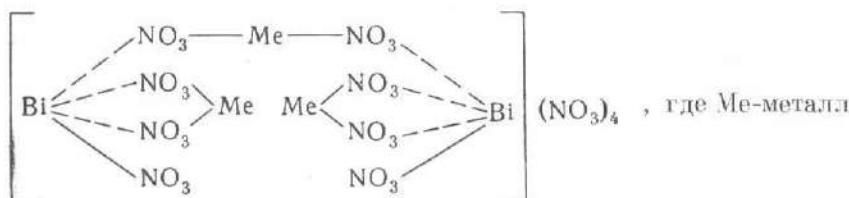
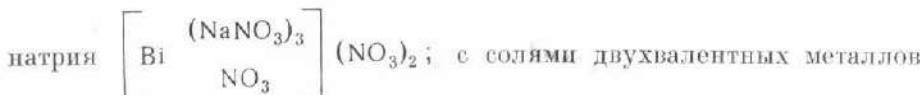
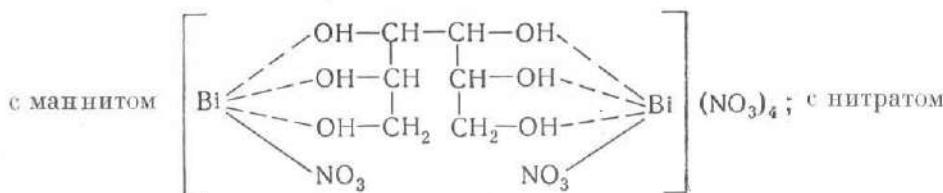
Существующие в настоящее время теории и закономерности в химии комплексных соединений были выведены на основании изучения комплексных соединений типичных комплексообразователей, главным образом элементов VIII группы. Представляет несомненный интерес получение комплексных соединений других элементов, изучение их свойств, выяснение строения, природы связей и причин, вызывающих их образование. У значительного числа элементов известны лишь отдельные комплексные соединения, которые часто неустойчивы, легко разлагаются в растворах под действием того или иного реагента с образованием всех возможных ионов и, таким образом, являются промежуточными, стирающими грань между комплексными и некомплексными соединениями в свете теории Вернера.

Целью нашей работы было изучение комплексных соединений висмута.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Комплексные соединения висмута мало изучены. Это в некоторой степени объясняется трудностью получения их вследствие сильного гидролиза почти всех висмутовых солей. Из литературы известно, что для комплексных соединений висмута характерны координационные числа 4 и 6. В 1926 г. Хепнер и Ликерник [1] установили, что пятиводный нитрат висмута — это комплексное соединение с координационным числом 4 $[Bi(H_2O)_3NO_3](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, так как две молекулы воды отщепляются легче, чем три другие, и две группы NO_3^- более реакционноспособны, чем третья. Кроме того, они считают, что соединения нитрата висмута с многоатомными спиртами, глицерином и маннитом, а также с нейтральными солями — производные нитрата висмута и имеют формулы: с глицерином





Также известны комплексные соединения галогенидов висмута с аминами, где координационное число висмута также равно 4.

В 1926 г. Вурнацос [2] получил целый ряд соединений общей формулы $[\text{BiX}_3\text{AHZ}]$, где X — Cl, Br, I; A — амин; Z — кислотный остаток. Им получено 14 соединений с солями различных аминов: метиламина, этиламина, фениламина, гидразина, фенилгидразина, пиродина и хинолина. Иногда в соединениях такого типа координационное число висмута бывает равно 6. Например, Вурнацос получил соединение $[\text{BiCl}_3(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HBr})_3]$. Он считает эти соединения неэлектролитами, но доказательств не приводит. В 1917 г. Датта и Сен [3] получили подобные соединения галогенидов висмута с солями аминов, например, $\text{BiJ}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$, $\text{BiCl}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$, у которых они не ставят квадратных скобок, очевидно, не считая их неэлектролитами. Ванино и Хартл [4] в 1906 г. получили несколько соединений такого же типа, например, $\text{BiCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$; $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$.

Имеется еще ряд других комплексных соединений висмута с координационным числом 6. К таким соединениям относятся висмутинитриты, описанные в работах Боулл и Абрам [5]. Они имеют общую формулу $\text{Me}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$, где Me — одновалентный металл.

С тиомочевиной получены очень устойчивые соединения различного состава в зависимости от условий их получения [6, 7], где можно считать координационное число висмута равным 6, 4 и 5, но строение их не установлено.

Комплексные соединения с тиосульфатом описаны Хаузером [8]. Состав их отвечает общей формуле $\text{Me}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0, \frac{1}{2}$. Дар [9] описал подобные соединения для $\text{Me} = \text{Na}; \text{Rb}$; причем он указал, что электропроводность соединений соответствует четырем ионам в растворе и ионы не титруются иодом. Устойчивыми соединениями являются комплексные роданиды висмута [10], имеющие различный состав в зависимости от концентрации раствора KSCN, из которого они образуются. Например, получены соединения $\text{Bi}(\text{SCN})_3\text{KSCN}$; $\text{Bi}(\text{SCN})_3 \cdot 9\text{KSCN}$. Могут быть получены ионы $\text{Bi}(\text{SCN})^{4+}$, $\text{Bi}(\text{SCN})_2^+$, $\text{Bi}(\text{SCN})_4^+$ и $\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$ [11], но строение этих соединений не выяснено.

Комплексные оксалаты дают с солями висмута двух- и трехядерные соединения. В 1941 г. Гельман и Ваблунки [12] получили висмутогоряческие соединения различных типов с солями диазония $\text{BiCl}_3 \cdot \text{RN}_2\text{Cl}$, $\text{BiCl}_3 \cdot (\text{RN}_2\text{Cl})_2$ и $\text{BiCl}_3 (\text{RN}_2\text{Cl})_3$, но природа связи в них не установлена.

С аммиаком галогениды висмута дают соединения различного состава, трудно отделимые друг от друга [13, 14]. Получен ряд соединений галогенидов висмута с аммиаком типа $\text{BiX}_3 \cdot n\text{NH}_3$, где X — галоген; n — от $\frac{1}{2}$ до 22.

Реми и Палекс [15] получили ряд соединений висмута с хлором и металлами, а также с аминами типа $\text{Me}_2[\text{BiCl}_y]$, где Me — одновалентный металл или амин. X меняется от 1 до 6, а y — от 4 до 9. Получены также устойчивые двухядерные соединения $\text{Me}_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]$, $\text{Me}_5[\text{Bi}_2\text{Cl}_n]$. В этих соединениях координационное число висмута меняется от 4 до 9. Энергия образования комплексных соединений с координационным числом 5 наибольшая, т. е. эти соединения должны быть наиболее устойчивыми.

В 1931 г. Розенхейм [16] получил комплексные соединения висмута, содержащие циклы с тартратом, с сахаратом и с широкатехином. Эти соединения он рассматривал как внутрикомплексные. Он указывал, что с гликоколем соли висмута цикла не образуют.

Большинство комплексных соединений висмута гидролитически неустойчивы и распадаются в растворах под действием различных реагентов на более простые ионы, они в этом отношении не укладываются в рамки теории Вернера. Наиболее устойчивы соединения висмута с аминами, а также некоторые серусодержащие комплексные соединения; их можно выделить в кристаллическом состоянии.

Мы остановились на изучении соединений галогенидов висмута с этилендиамином. Выбор этого амина был продиктован возможностью образования пятичленного цикла в соединениях, что в ряде случаев способствует увеличению прочности образующегося соединения и усилению стойкости по отношению к гидролитическим процессам. Нас интересовало, дает ли висмут комплексные соединения с этилендиамином, достаточно прочные в отношении термического и гидролитического разложения, и могут ли они быть получены из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вурнацос [2] описывает метод получения комплексных аминатов висмута в уксуснокислом и ацетоновом растворах. По ацетоновому методу мы получили хлорвисмутиридинациат и хлорвисмутэтилендиаминацат в аморфном состоянии. Для получения этих соединений в кристаллическом состоянии необходимо длительное кипячение их с ацетоном для переведения в раствор. Вещества выделяются в кристаллическом состоянии после охлаждения раствора с небольшим выходом. Уксуснокислым методом хлорвисмутэтилендиаминацат получается проще и с большим выходом. Синтез идет различно в зависимости от концентрации BiCl_3 в ледяной уксусной кислоте. Если получать это соединение из раствора с концентрацией $\text{BiCl}_3 0,5 \text{ M}$, при отношении 1 моль Et_2NCl на 1 моль BiCl_3 , то при нагревании раствора с аморфным осадком осадок превращается в тягучую массу (что наблюдается и у других солей висмута, описанных в литературе), которая потом медленно закристаллизовывается. Чтобы избежать этого, надо брать меньшие концентрации — приблизительно 0,1 M раствор BiCl_3 и 1—1,5%-ный раствор этилендиаминацата.

Нами было найдено, что хлорвисмутэтилендиаминат можно получать из водного солянокислого раствора с кислотностью не меньше 1,2—1,3 н. Для этого смешивали солянокислый раствор 0,8 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

с водным 18%-ным раствором En_2HCl в отношении 1 моль нитрата на 1 моль амина (можно и избыток амина) и затем, упарив раствор до половины его объема, после охлаждения прибавляли 3—4 кратное количество ледяной уксусной кислоты. Сразу выпадали обильные белые кристаллы, представляющие собой под микроскопом иголочки, собранные в пучки. Очевидно, этилендиамин в водном кислом растворе образует комплексный ион с висмутом, не разрушающийся разбавленными кислотами. Полученное соединение хорошо растворимо в разбавленных (1 : 10) кислотах CH_3COOH , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . При прибавлении избытка ледяной уксусной кислоты оно снова выделяется из раствора в виде эмульсии, переходящей в те же игольчатые кристаллы при стоянии в течение нескольких часов.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

Найдено: $\text{Bi} - 45,83\%$; $\text{N} - 6,27\%$; $\text{Cl} - 38,98\%$
Вычислено для $\text{BiCl}_3\text{En}_2\text{HCl}$: $\text{Bi} - 46,61\%$; $\text{N} - 6,25\%$; $\text{Cl} - 39,54\%$

Данные анализа подтверждают для полученного соединения формулу $\text{BiCl}_3\text{En}_2\text{HCl}$. Вещество немного растворимо в метиловом спирте, приблизительно 0,5 г в 100 мл спирта. В этиловом спирте, ледяной уксусной кислоте, бензole, пиридине, ацетоне, ацетилацетоне вещество не растворимо; водой гидролизуется. Концентрированные кислоты разрушают его. Растворы щелочей в метиловом спирте также разрушают его. Раствор нитрата серебра в метиловом спирте осаждает ионы хлора. Электропроводность спиртового раствора $\mu_{1000} = 111 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Электропроводность чистого метилового спирта $\mu = 4 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, отсюда ясно, что полученное вещество — электролит. Приведенная ниже табл. 1 электропроводности некоторых электролитов в метиловом спирте, взятая из книги Вальдена «Электропроводность неводных растворов», показывает, что молекулярная электропроводность солей колеблется в этих пределах.

Таблица 1

Молекулярная электропроводность некоторых солей, растворенных в метиловом спирте

Соль	$\mu_V, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	Соль	$\mu_V, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	Соль	$\mu_V, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$
KCl	$\mu_{1024} = 87,0$	NH ₄ J	$\mu_\infty = 105,3$	SrJ ₂	$\mu_{1024} = 166,3$
KCl	$\mu_\infty = 95,6$	NH ₄ Br	$\mu_\infty = 99,9$	CoCl ₂	$\mu_\infty = 76,8$
		HCl	$\mu_\infty = 133,0$	FeCl ₃	$\mu_{390} = 21,2$
KBr	$\mu_\infty = 96,5$	CH ₃ COOH	$\mu_\infty = 121,5$	CdJ ₂	$\mu_{256} = 15,4$
CH ₃ COOK	$\mu_\infty = 73,2$	HJ	$\mu_\infty = 134,5$	N(CH ₃) ₄ J	$\mu_\infty = 127$
NH ₄ Cl	$\mu_\infty = 96,2$	KJ	$\mu_\infty = 117$	N(C ₂ H ₅) ₄ J	$\mu_\infty = 127 \text{ и } 130$

Из сказанного следует, что соединение хлорида висмута с этилендиамином представляет собой электролит и нельзя ему приписывать структуру, которую предлагает Вурнацос для подобных аминатов, считая их неэлектролитами. Устойчивость этого соединения в нейтральном водном растворе невелика, но в кислом водном растворе оно может сохраняться как угодно долго. На воздухе оно очень устойчиво и может быть нагрето до 210° без разложения. Выше этой температуры оно слегка темнеет, но это не отражается на результатах анализа, и поэтому температуру разложения можно считать выше 210°.

Из литературы известно, что нитрат висмута дает с манилитом и глицерином соединение с наличием циклических группировок. Соединение ни-

транта висмута с маннитом было получено растиранием в ступке маннита с нитратом висмута в отношении 1 моль нитрата на 1 моль маннита [4]. Полученная тестообразная масса растворяется в воде без гидролиза. Из такого раствора получен ряд солей висмута. Это соединение не очень устойчиво в растворе и при действии различных солей дает ионы висмута, хотя водой соединение не разрушается. Его строение изучали Хепнер и Ликерник [1]. Они считают это соединение комплексным, производным нитрата висмута.

С солянокислым этилендиамином нитрат висмута при растирании в ступке в сухом состоянии тоже реагирует и дает полужидкую массу. Полученное соединение в воде не растворимо, но растворяется в водных разбавленных растворах кислот, из которых ледяной уксусной кислотой высаживается вначале в виде жидкого состояния (эмulsionи), при стоянии переходящей в кристаллическое. Это показывает, что вода не разрушает соединения нитрата висмута с этилендиамином и не растворяет его.

Хлорвисмутэтенилендиаминхлорид был нами получен из маннитового раствора нитрата висмута. Для приготовления висмутманнитового раствора были взяты весовые соотношения: 1 моль нитрата висмута на 1 моль маннита [4], смесь растирали в ступке до тестообразного состояния, затем прибавляли на 1 г пятиводного нитрата 50 мл воды. Образовавшуюся при этом небольшую муть отфильтровывали и полученный раствор вливали в водный 16%-ный раствор этилендиаминхлорида при соотношении 1 моль нитрата на 1 моль этилендиаминхлорида. При этом выпадал белый аморфный осадок. Для растворения осадка прибавляли соляную кислоту до кислотности 0,6—0,7 н. Полученный раствор упаривали до $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ его объема. Нагревание не разрушает соединения. Если упаривать до $\frac{1}{6}$ его объема, то раствор превращается в густую клейкую массу, которая при стоянии постепенно затвердевает и кристаллизуется. К упаренному раствору после охлаждения прибавляли ледянную уксусную кислоту в 2—3-кратном количестве по объему до прекращения выделения из него белого кристаллического осадка. Иногда вещество вначале получается в виде жидких капель. Под микроскопом кристаллы имеют форму иголочек или палочек, если кристаллы крупные. Свойства и форма кристалла те же, что и полученных из водного солянокислого раствора.

Данные анализа полученного вещества:

Найдено: Bi — 45,54; 45,41; 45,65%; N — 6,51; 6,38; 6,31%; Cl — 38,44; 39,41%
Вычислено для $\text{BiCl}_3\text{En}2\text{HCl}$: Bi — 46,61%; N — 6,25%; Cl — 39,54%

Результаты анализа подтверждают для полученного вещества формулу $\text{BiCl}_3\text{En}2\text{HCl}$. Следовательно, из комплексного соединения висмута с маннитом легко можно получить комплексное соединение висмута с этилендиамином. Можно предположить, что разрывается непрочный цикл с маннитом, включающий в себя атомы кислорода, и образуется более прочный, пятичленный цикл, содержащий атомы азота, хотя утверждать это пока нет достаточных оснований.

Нами была изучена реакция обмена между хлорвисмутэтенилендиаминхлоридом и иодистым калием, причем было показано, что таким путем может быть получен иодвисмутэтенилендиаминхлорид $\text{BiI}_3\text{En}2\text{HCl}$, т. е. три из пяти атомов хлора в исходном аминате заменяются на три атома иода, а два другие остаются.

Бурнацос предлагает для иодвисмутаминатов очень сложный путь получения через смешанное комплексное соединение $\text{K}_3[\text{BiJ}_3\text{Br}_3]$, полученное им в уксуснокислом растворе. С солями пиридина и хинолина в

уксуснокислом растворе оно дает комплексные аминаты состава $\text{BiJ}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3\text{COOH}$ и $\text{BiJ}_3\text{C}_9\text{H}_7\text{NCH}_3\text{COOH}$.

Мы проводили реакцию обмена в растворе в метиловом спирте. Хлорвисмутэтилендиаминхлорид и иодистый калий брали из расчета на 1 моль амината 3 моля иодистого калия. При избытке иодистого калия при кипячении выделяется из раствора свободный иод и кристаллического вещества не получается. Реакцию проводили следующим образом. 0,5 г $\text{BiCl}_3\text{En}2\text{HCl}$ растворяли в 120 мл метилового спирта при нагревании и к полученному раствору прибавляли раствор 0,56 г КJ в 6 мл метилового спирта. Полученный раствор оранжевого цвета упаривали до 48—50 мл. По охлаждении раствора прибавляли 2-кратное количество ледяной уксусной кислоты. При этом выпадал мелкокристаллический осадок оранжево-желтого цвета, под микроскопом это мелкие кристаллики формы многогранников. Полученное вещество хорошо растворимо в метиловом спирте, в этиловом спирте, в ледяной уксусной кислоте, ацетоне, ацетилацетоне и пиридине — растворимо очень слабо; в бензоле — нерасторимо. Водой, концентрированными кислотами и щелочами оно разрушается. В разбавленной HCl соединение растворяется и из полученного раствора снова выделяется ледяной уксусной кислотой в виде мелкокристаллического оранжево-желтого осадка той же формы. Даже разбавленные кислоты H_2SO_4 и HNO_3 окисляют соединение, выделяя из него иод. Нитрат серебра в метиловом спирте осаждает ионы иода. Молекулярная электропроводность в метиловом спирте $\mu_{1000}=110,5 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, т. е. полученное соединение является электролитом. На воздухе вещество очень устойчиво, оно может быть нагрето до 215° без разложения.

Данные анализа полученного вещества:

Найдено: Bi — 30,00; 29,93; 29,09%; N — 3,77; 3,81; 4,32; 4,08%
Вычислено для $\text{BiJ}_3\text{En}2\text{HCl}$: Bi — 28,92%; N — 3,88%

Результаты анализа позволяют прописать полученному соединению формулу $\text{BiJ}_3\text{En}2\text{HCl}$. Из этого синтеза можно сделать заключение, что три атома хлора в хлорвисмутэтилендиаминхлориде легче замещаются на иод, чем два остальные.

Кроме того, нами были проведены следующие качественные реакции. Сначала на висмутманнитовый раствор действовали избытком реагентов: тиосульфата натрия или иодистого калия, или тартрата натрия, которые дают с солями висмута комплексные соединения, а затем этилендиаминхлоридом. Тогда ледяной уксусной кислотой из растворов выделяются комплексные соединения висмута с этилендиаминхлоридом в кристаллическом состоянии. Эти реакции показывают, что этилендиаминхлорид вытесняет ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, J^- и $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ из комплексных соединений их с висмутом, что указывает на прочную связь висмута с этилендиамином. Одну из этих реакций мы провели количественно и получили из висмутманнитового раствора комплексное соединение иодвисмутэтилендиаминиодид $\text{BiJ}_3\text{En}2\text{HJ}$, где все атомы хлора ранее полученного соединения замещены на иод. Синтез проводили следующим образом: 1,5 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,57 маниита (что отвечает отношению 1 моль нитрата на 1 моль маниита) растерли в ступке и прибавили 20 мл воды. Небольшую муть отфильтровали и к фильтрату прибавили избыток иодистого калия в растворе (6,4 г в 8 мл воды, что отвечает отношению 12,6 молей KJ на 1 моль $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$). Выпадающий вначале осадок растворяли в избытке иодистого калия. К полученному раствору оранжевого цвета прибавляли 0,45 г $\text{En}2\text{HCl}$, растворенного в 5 мл воды, что отвечает отношению 1,1 моль $\text{En}2\text{HCl}$ на 1 моль нитрата висмута, после чего к прозрачному раствору прибавляли 160 мл

ледяной уксусной кислоты, т. е. 5-кратное количество по объему. При этом сразу выпадал осадок оранжевого цвета, представляющий собой под микроскопом мелкие темнокрасные многогранные кристаллики. Вещество очень хорошо растворимо в метиловом спирте; заметно растворяется в ацетоне, ацетилацетоне, пиридине; очень слабо — в этиловом спирте, ледяной уксусной кислоте; в бензоле нерастворимо. Водой, концентрированными кислотами и щелочами разрушается. В разбавленной HCl (1 : 10) растворяется без разложения и из полученного раствора снова выделяется избытком ледяной уксусной кислоты. Разбавленные кислоты H₂SO₄ и HNO₃ окисляют его с выделением иода. На воздухе вещество очень устойчиво, может быть нагрето до 230° без разложения. Нитрат серебра в метиловом спирте осаждает ионы серебра. Ионы хлора в соединении нет, так как после удаления иода окислением NaNO₂ в кислой среде, осадка с AgNO₃ не образуется. Молекулярная электропроводность в метиловом спирте $\mu_{1000} = 121,4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, т. е. соединение является электролитом.

Данные анализа полученного вещества:

Найдено: Bi — 23,09; 23,18; 23,39%; N — 3,39; 3,19; 3,37%; J — 70,94; 68,34%
Вычислено для BiJ₃En2HJ: Bi — 23,07%; N — 3,09%; J — 70,07%

Результаты анализа подтверждают указанную выше формулу. Если при синтезе BiJ₃En2HJ раствор перед прибавлением уксусной кислоты кипятить 20 мин. и после охлаждения прибавить уксусной кислоты, то образуется оранжево-красный осадок, представляющий собой под микроскопом палочкообразные кристаллы. Иногда получается смесь оранжево-красных палочек с темнокрасными многогранниками. Прибавление воды к полученной смеси (в присутствии маннита) ведет к растворению кристаллов, причем оранжевые кристаллы растворяются лучше красных. Получив оранжевые кристаллы и промыв их ледяной уксусной кислотой, мы растворили их в небольшом количестве воды. Избыток воды гидролизует вещество. Из этого водного уксуснокислого раствора при стоянии его на воздухе в течение нескольких дней выделяются оранжево-красные призматические кристаллы. Полученное вещество очень хорошо растворимо в метиловом спирте; заметно растворимо в ацетоне, ацетилацетоне, пиридине; очень слабо — в уксусной кислоте и этиловом спирте; в бензоле нерастворимо. Избытком воды, концентрированными и разбавленными кислотами и щелочами оно разрушается. На воздухе очень устойчиво, может быть нагрето до 240° без разложения. Нитрат серебра в метиловом спирте осаждает ионы иода. Ионы хлора в соединении нет. Молекулярная электропроводность в метиловом спирте $\mu_{1000} = 127,4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Следовательно, это соединение является электролитом.

Анализ вещества на висмут, азот и иод дает следующие результаты:

Найдено: Bi — 22,00; 21,83; 22,27%; N — 3,97; 3,92; 4,45%; J — 66,37; 67,07%
Вычислено для (BiJ₃En2HJ)₂En2H₂O: Bi — 21,92%; N — 4,41%; J — 66,64%

По этим данным получается отношение: Bi : N : J = 1 : 2,8 : 4,99, т. е. 1 : 3 : 5. Данные анализа близки к формуле (BiJ₃En2HJ)₂En2H₂O.

Все синтезы были проделаны несколько раз и воспроизводимость их хорошая. Цифры анализов даны средние из двух параллельных определений, относящихся к отдельным синтезируемым образцам.

Из табл. 2 видно, что постепенное замещение атомов хлора в соединении BiCl₃En2HCl на атомы иода ведет к закономерному изменению некоторых свойств соединений. Строение полученных соединений установить

и пока трудно. Мы ограничимся формулами молекулярных соединений без применения к ним координационной теории.

Некоторые свойства изученных соединений

Таблица 2

Вещество	Цвет	Растворимость в метиловом спирте	Температура разложения, °C	μ_{1000} , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{см}^2$
$\text{BiCl}_3\text{En}2\text{HCl}$	Белый	Малая	210	111
$\text{BiJ}_3\text{En}2\text{HCl}$	Оранжево-желтый	Небольшая	215	110,5
$\text{BiJ}_3\text{En}2\text{HJ}$	Оранжево-красный	Хорошая	230	121,4
$(\text{BiJ}_3\text{En}2\text{HJ})_2\text{En}2\text{H}_2\text{O}$	Красный	"	240	127,4

ВЫВОДЫ

1. Изучена способность солей висмута давать комплексные соединения с солянокислым этилендиамином. Выделены в чистом виде хорошо кристаллизующиеся комплексные соединения галогенидов висмута с этилендиамином определенного состава.

2. Предложен новый метод получения из водного подкисленного раствора комплексных соединений галогенидов висмута с этилендиамином.

3. Получены новые комплексные соединения следующего состава: $\text{BiCl}_3\text{En}2\text{HCl}$; $\text{BiJ}_3\text{En}2\text{HCl}$; $\text{BiJ}_3\text{En}2\text{HJ}$; $(\text{BiJ}_3\text{En}2\text{HJ})_2\text{En}2\text{H}_2\text{O}$.

4. Получены комплексные соединения галогенидов висмута с этилендиамином $\text{BiCl}_3\text{En}2\text{HCl}$ и $\text{BiJ}_3\text{En}2\text{HJ}$ из висмутманнитового раствора. Этим показана большая прочность комплексных соединений висмута с этилендиамином, чем с маннитом, а также с иодидами.

5. Проведена реакция замещения трех атомов хлора в соединении $\text{BiCl}_3\text{En}2\text{HCl}$ на атомы иода. Показано, что два атома хлора в нем связаны с висмутом прочнее, чем три остальные.

6. Качественно описаны свойства полученных соединений: растворимость в различных растворителях, отношение к кислотам, щелочам и воде, устойчивость их на воздухе и при нагревании.

Доказано, что эти соединения являются электролитами.

Таким образом, взгляд Вурнацоса на природу соединений такого типа, которые он считал в случае других аминов неэлектролитами, не подтверждается.

Поступило в редакцию
3 июля 1953 г.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Nerpner u. A. Likiernik. Arch. Pharm., 1926, 264, 46.
2. A. C. Vourgnazos. Z. anorg. Chem., 1926, 150, 147.
3. R. L. Datta a. J. N. Sen. J. Am. Chem. Soc., 1917, 39, 750.
4. L. Vanino u. F. Hartl. Arch. Pharm., 1906, 244, 216; J. prakt. Chem., 1906 [2], 74, 142.
5. W. C. Ball u. H. H. Abram. J. Chem. Soc., 1913, 103, 2110.
6. K. A. Hofmann u. L. Gonder. Ber., 1904, 37, 242.
7. J. V. Dubsky u. A. Okac. Z. anorg. Chem., 1934, 216, 386.
8. O. Hauser. Z. anorg. Chem., 1903, 35, 1.
9. N. Dhar. Z. anorg. Chem., 1913, 80, 43.
10. L. Vanino u. O. Hauser. Z. anorg. Chem., 1901, 28, 219.
11. W. D. Kingery a. D. N. Hume. J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2393.
12. H. Gilmona. H. L. Vablunky. J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 207.
13. J. Pattison a. P. Muir. J. Chem. Soc., 1876, 29, 144.
14. R. Schwarz u. H. Strieblich. Z. anorg. Chem., 1935, 223, 399.
15. H. Remy u. L. Peillens. Ber., 1928, 61, 862.
16. A. Rosenheim. Z. anorg. Chem., 1931, 200, 173.