

С. Н. Авакян

Исследование некоторых физико-химических свойств дипиридин- и дианилинхлорида кадмия

Анилиновые и пиридиновые комплексные соединения галогенидов кадмия до настоящего времени не были предметом систематических физико-химических исследований при помощи различных методов.

Как показали опыты Ределиена [1], анилиновые комплексные соединения галогенидов кадмия обладают каталитическим действием. В настоящей работе мы поставили цель изучить поведение дипиридинового и дианилинового комплексных соединений хлорида кадмия при нагревании, их кристаллооптические свойства, молекулярную электропроводность, определить плотность в твердом состоянии, вычислить молекулярную рефракцию и молярный объем.

Экспериментальная часть

Дипиридинхлорид кадмия синтезирован по описанному Лангом способу [2].

Нами изучены ранее не исследованные его физико-химические свойства.

Кристаллические свойства. Под микроскопом дипиридинхлорид кадмия представляет собой одну фазу без примесей. Кристаллы имеют игольчатую форму; угол погасания 18° ; наблюдалось также и прямое погасание, что дает основание отнести кристаллы к моноклинной сингонии.

Плотность кристаллов по толуолу $d^{25} = 1,92 \text{ г/см}^3$ — меньше плотности исходного CdCl_2 ($4,047 \text{ г/см}^3$). Рассчитанный из значения плотности молярный объем $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ ($174,25 \text{ см}^3$), напротив, больше (для CdCl_2 молярный объем $= 45,25 \text{ см}^3$).

Молекулярная рефракция $95,68 \text{ см}^3$.

Далее нами была сделана попытка рассчитать значение рефракции радикала $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$. Если вычесть из рефракции дипиридинхлорида кадмия рефракцию ионов хлора [3], то для радикала $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ получаем ориентировочное значение рефракции $45,93 \text{ см}^3$.

Определение молекулярной электропроводности дипиридинхлорида кадмия проведено на свежеприготовленных растворах в течение первых 10 минут с момента приготовления раствора при температуре 25°C .

Молекулярная электропроводность

V	μ
1000 л/мол	217 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ через 10 минут
2000 л/мол	232 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ через 30 минут
4000 л/мол	246,8 „ „ „

Полученные данные приводят нас к заключению, что это соединение в водном растворе быстро распадается на три иона.

Синтез дианилинхлорида кадмия осуществлен по известному способу [4]. Химический анализ синтезированного таким образом препарата показал, что мы имели дело с практически чистым веществом.

Под микроскопом вещество представляет собой одну фазу. Кристаллы имеют форму очень тонких иголочек с прямым погасанием; знак удлинения положительный; можно полагать, что кристаллы относятся к ромбической сингонии.

Показатели преломления: $N_g = 1,710$; $N_p = 1,602$; плотность кристаллов по толуолу $d^{25} = 2,33 \text{ г/см}^3$.

Плотность исходного хлорида кадмия значительно выше. M_R 75,94 см^3 .

Рефракция радикала $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$, рассчитанная по вышеуказанному методу, 58,6 см^3 .

Получены следующие результаты молекулярной электропроводности: $V = 2000 \text{ л/мол}$; $t = 10 \text{ минут}$; $\mu = 251 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Кривая нагревания соединения, приведенная на рисунке 1, характеризуется четырьмя эндотермическими эффектами: при 193, 220, 237, 277°.

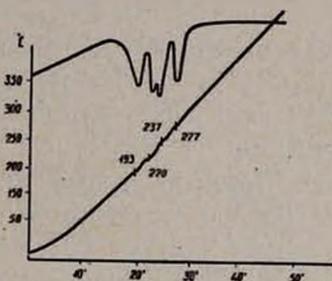


Рис. 1.

Изучение этих эффектов показывает, что каждый из них связан с потерей части анилина, однако четких стехиометрических количеств его, отвечающих отдельным ступеням разложения, установить не удалось. На основании экспериментальных данных (потеря в весе и данные химического анализа) можно

утверждать, что после нагревания дианилинхлорида кадмия до 288° удаляется весь анилин, в результате чего остается хлорид кадмия.

Таким образом, из кривой рисунка 1 видно, что дианилинхлорид кадмия начинает разлагаться при температуре 193° и что разложение заканчивается при 277°; при этом из образца удаляется весь анилин.

Выводы

1. Определен ряд неизвестных в литературе физико-химических констант для $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$: показатели преломления, плотность кристаллов, молекулярная рефракция, электропроводность водных растворов, кривые нагревания.

2. Оба соединения при нагревании разлагаются ступенчато и до достижения их точки плавления. Температура первого термического эффекта на кривых нагревания изученных соединений является началом их термической диссоциации.

3. Оба исследованных соединения в воде распадаются на три иона.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 1 X 1959

Ս. Ն. Ավագյան

**ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԴԻՊԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԵՎ ԴԻԱՆԻԼԻՆԱՅԻՆ
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա մ փ ո փ ո լ մ

$Cd(C_5H_5N)_2Cl_2$ և $Cd(C_5H_5NH_2)_2Cl_2$ միացութիւնների համար որոշված են բեկման ցուցիչները, բլուրեղների խտութիւնը, մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականութիւնը, մուլային ռեֆրակցիան. հանված են նրանց տաքացման կորերը:

Ինչպես կարելի էր սպասել, $Cd(C_5H_5N)_2Cl_2$, $Cd(C_5H_5NH_2)_2Cl_2$ միացութիւնների բլուրեղների խտութիւններն ավելի փոքր են, քան $CdCl_2$ -ինը:

Թերմիկ ուսումնասիրութիւնները ցույց են տալիս, որ երկու միացութիւններն էլ դիսոցվում են աստիճանաբար, առանց հալվելու:

Մուլային էլեկտրահաղորդականութիւնի տվյալները ցույց են տալիս, որ նրանք ջրային միջավայրում տրոհվում են երեք իոնի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Redellen, Lieb. Ann. 338, 196 (1912).
2. N. Lang, Ber. 21, 1584 (1888).
3. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, Вестник московского университета 2, 152 (1952).
4. H. M. Schiff, C. r. 5, 269 (1863).