ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XVI, № 3, 1963 Химические науки

С. Н. Авакян

Получение смешанных диаминовых соединений хлорида кадмия*

Смешанные диаминовые соединения галогенидов кадмия описаны очень мало. Поэтому объектом настоящего исследования мы выбрали смешанные пиридинанилиновые и пиридиндиметиланилиновые комплексные соединения хлорида кадмия, поскольку в настоящее время в литературе описаны только пиридиновые [1] и анилиновые [2], но не смешанные пиридинанилиновые соединения.

Метод получения смешанных диаминовых соединений кадмия разработан нами при изучении кривых нагревания дипиридингалогенидов кадмия [3], снятых пирометром Курнакова. Оказалось, что дипиридинхлорид кадмия при нагревании подвергается ступенчатой диссоциации с образованием монопиридинового соединения [4]. Наши исследования показали, что монопиридинхлорид кадмия является как бы ненасыщенным соединением и способен присоединять молекулу амина (аммиак, анилин, 1-диметиламино-2-бутин и т. д.).

Действуя на монопиридинхлорид кадмия избытком анилина и диметиланилина, мы получили смешанные пиридинанилиновые и пиридиндиметиланилиновые комплексные соединения хлорида кадмия. Комплексные соединения галогенидов кадмия используются в органической химии как катализаторы [5]. Получение новых комплексных соединений кадмия представляет, как нам кажется, также и научный интерес.

Экспериментальная часть

Получение пиридинанилинового соединения хлорида кадмия. Взято 3,5 *г* чистой сухой соли монопиридинхлорида кадмия [4], к ней при комнатной температуре (20°) прибавлен в небольшом избытке против эквимолекулярного количества спиртовый раствор анилина. Реакционная смесь непрерывно перемешивалась. После двухдневного стояния вещество высушено до постоянного веса в сушильном шкафу при 50°. Полученное соединение представляет собой белое блестящее мелкоигольчатое кристаллическое вещество, плохо растворяющееся в холодной воде, спирте, толуоле и феноле. По внешнему виду и физико-химическим свойствам оно отличается от монопиридинхлорида кадмия.

---

* Доложено на восьмом совещании по химии комплексных соединений в г. Киеве.

Найдено %: Cd 31,48; Cl 19,74; N 8,04
$CdCl_2(C_5H_5N)\cdot(C_6H_5NH_2)$. Вычислено %: Cd 31,61; Cl 19,94; N 7,87.

Данные анализов подтверждают, что полученное соединение имеет состав, отвечающий простейшей формуле $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$.

Таким образом, нам удалось впервые получить смешанное анилинпиридиновое соединение хлорида кадмия.

Реакцию образования смешанного анилинпиридинового соединения можно выразить следующим уравнением:

$$Cd(C_5H_5N)Cl_2 + C_6H_5NH_2 = Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$$

Кристаллооптические свойства. Чтобы судить о веществе, отвечающем составу $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$, были изучены его кристаллооптические свойства и определены показатели преломления. Получены следующие результаты: под микроскопом кристаллы однородны и имеют игольчатую форму; показатели преломления Ng=1,768, Np=1,625.

Эти данные подтверждают, что полученное вещество является индивидуальным химическим соединением.

Определение плотности. Плотность кристаллов $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$ определялась пикнометрическим способом по толуолу при 25°, d=2,06 *г/см*³. Из полученного нами значения плотности кристаллов следует, что $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$ имеет меньшую плотность, чем плотность исходного $Cd(C_5H_5N)Cl_2$ (d=2,33 *г/см*³). Молярный объем $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$ (172,60 *см*³), напротив, больше (112,62 *см*³).

Молекулярная рефракция. Из значений показателей преломления и величины плотности кристаллов была вычислена молекулярная рефракция для $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$.

Так как измерить третий показатель преломления не оказалось возможным, то при вычислении рефракции вместо Nm было взято среднее арифметическое величин Ng и Np. Вычисленная таким образом молекулярная рефракция $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$ для линии Na_D оказалась равной 66,12 *см*³. Результаты определения молекулярной электропроводности: v=2000 *л*/мол, τ=10 минут, μ=253 $ом^{-1}\cdot см^2$.

Термографическое исследование. Приведенная на рисунке 1 кривая нагревания $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$ характеризуется пятью эндотермическими эффектами при 195, 240, 292, 338 и 370°.

Для выяснения процессов, отвечающих этим эффектам, нами проводился ступенчатый нагрев соли с последующими ее взвешиваниями. Как показали определения потерь в весе (табл. 1), при нагревании до 245° монопиридинанилинхлорид кадмия теряет одну молекулу анилина. Химический анализ полученного продукта дал следующие результаты.

	Найдено %:	Cd 42,65;	Cl 26,86;	N 5,57
$Cd(C_5H_5N)Cl_2$.	Вычислено %:	Cd 42,83;	Cl 27,03;	N 5,34.

Таким образом, первый и второй эффекты на кривой нагревания $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$ при 195 и 240° соответствуют процессу отщепления одной молекулы анилина с образованием монопиридинхлорида кадмия по уравнению:

$$Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2 \xrightleftharpoons{240^\circ} Cd(C_5H_5N)Cl_2 + C_6H_5NH_2$$

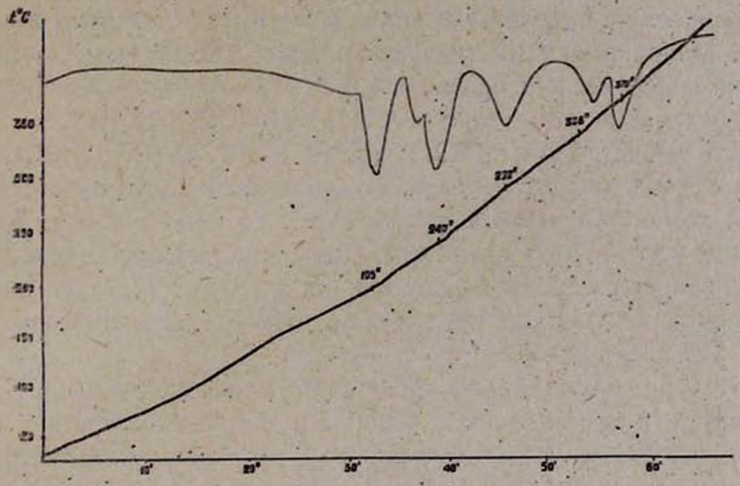


Рис. 1. Кривая нагревания $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$.

Таблица 1

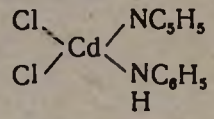
№№ п/п	Навеска образца в г	Потери в весе				Примечание
		г	вес. %	моли анилина	моли пиридина	
1	0,1887	0,0491	26,0	1,0	—	после 2-го эффекта на кривой нагрев. (245°)
1	0,1887	0,0911	48,3	1,0	1,0	после эффекта на кривой нагрев. (370°)
2	0,1486	0,0391	26,3	1,0	—	после 2-го эффекта на кривой нагрев. (245°)
2	0,1486	0,0715	48,1	1,0	1,0	после эффекта на кривой нагрев. (370°)

Повторное нагревание получившегося продукта дало кривую нагревания, на которой отсутствовали два первых термических эффекта (195, 240°), соответствующих разложению пиридинанилинового соединения. Это показывает, что на первой и второй ступени разложения $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$ анилин удаляется полностью.

Последние три эффекта связаны с потерей пиридина. Каждому эффекту отвечает удаление части пиридина.

После нагревания $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$ до 370° остается только $CdCl_2$, что подтверждается химическим анализом и хорошей растворимостью в воде.

Следовательно, при третьем, четвертом и пятом эффектах (292, 338 и 370°), как видно из кривых нагревания, отщепляется и удаляется из соли одна молекула пиридина. Соединение $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$ разлагается не плавясь. Полученное соединение можно выразить следующей координационной структурой:



Получение пиридиндиметиланилиновых соединений хлорида кадмия. Монопиридиндиметиланилинхлорид кадмия получается точно таким же способом, как описанный выше монопиридинмоноанилинхлорид кадмия. Для получения $Cd(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]Cl_2$ в качестве исходного вещества взято 1,2 *г* чистой соли $Cd(C_5H_5N)Cl_2$ и к ней, как и в случае синтеза смешанного анилинпиридинового хлорида кадмия, при комнатной температуре прибавлен в небольшом избытке против эквимолекулярного количества спиртовый раствор диметиланилина. Реакционная смесь перемешана стеклянной палочкой. После двухдневного стояния полученный продукт высушен до постоянного веса в сушильном шкафу при 35°.

Полученное соединение представляет собой бледно-зеленое мелкоигольчатое кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде и толуоле. По внешнему виду и физико-химическим свойствам оно отличается от исходного монопиридинового соединения.

Для определения его состава произведен анализ на содержание в нем кадмия, хлора и азота.

Найдено %: Cd 29,50; Cl 18,25; N 7,12
$CdCl_2(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]$. Вычислено %: Cd 29,33; Cl 18,49; N 7,3.

Данные анализов подтверждают, что полученное вещество имеет состав, отвечающий простейшей формуле $Cd(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]Cl_2$.

Реакцию образования смешанного анилинпиридинового соединения можно выразить следующим уравнением:

$$Cd(C_5H_5N)Cl_2 + (CH_3)_2NC_6H_5 = Cd(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]Cl_2.$$

Кривая нагревания комплексного соединения монопиридинмонодиметиланилинхлорида кадмия приведена на рисунке 2; она характеризуется четырьмя эндотермическими эффектами при 85, 293, 340 и 362°.

Первый эффект при 85° соответствует процессу отщепления одной молекулы диметиланилина. Как показало исследование, последние три эффекта, при 293, 340 и 362°, связаны с потерей пиридина. После нагревания $Cd(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]Cl_2$ до 362° остается только $CdCl_2$.

При нагревании монопиридинмонодиметиланилинхлорид кадмия разлагается с выделением диметиланилина с образованием исходного монопиридинхлорида кадмия: $Cd(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]Cl_2 = Cd(C_5H_5N)Cl_2 + (CH_3)_2NC_6H_5$.

Плотность кристаллов $Cd(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]Cl_2$ определена пикнометрически по толуолу при 20°, d=1,91 *г/см*³. Исходя из значения плотности, рассчитан молярный объем, равный 200,84 *см*³.

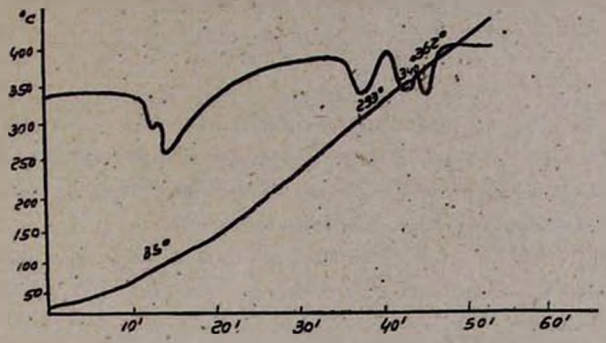


Рис. 2. Кривая нагревания $Cd(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]Cl_2$.

Изучение электропроводности $Cd(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]Cl_2$ показало, что соединение в водном растворе распадается на три иона. Результаты определения молекулярной электропроводности: v=1500 *л*/мол, τ=10 минут, μ=248 $ом^{-1} \cdot см^2$.

Выводы

1. В результате взаимодействия монопиридинхлорида кадмия с анилином и диметиланилином получаются новые смешанные аминовые соединения хлорида кадмия: $Cd(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]Cl_2$ и $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$.

2. Определены некоторые физико-химические константы полученных соединений: показатели преломления, плотность кристаллов, молекулярная электропроводность, молярный объем.

3. Термографические исследования показали, что: а) полученные соединения при нагревании разлагаются ступенчато, б) благодаря ступенчатому разложению $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$ и $Cd(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]Cl_2$ в качестве промежуточного соединения получается монопиридинхлорид кадмия. Следовательно, в соединениях пиридин термически более прочно соединен с кадмием, чем анилин, а анилин прочнее, чем диметиланилин.

4. Как следует из данных молекулярной электропроводности, оба исследованных соединения в воде распадаются на три иона.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 29 VI 1963

Ս. Ն. Ավագյան

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԽԱՌԸ ԴԻԱՄԻՆԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ինչպես հայտնի է գրականությունից, դեռևս չեն ստացվել ու ուսումնասիրվել կադմիումի քլորիդի խառը պիրիդին-անիլինային և պիրիդին-դիմեթիլանիլինային կոմպլեքսային միացությունները։ Այդ պատճառով էլ մենք ստացել և ուսումնասիրել ենք համապատասխան՝ $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$ *և* $Cd(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]Cl_2$ *կոմպլեքսային միացությունները։*

Վերոհիշյալ միացությունների համար որոշված են՝ բյուրեղների խտությունը, մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականությունը, հաշված է մոլյար ծավալը ու ռեֆրակցիան, դուրս են բերված տաքացման կորերը։

Թերմիկ ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ երկու միացություններն էլ դիսոցվում են աստիճանականորեն առանց հալվելու։ Շնորհիվ $Cd(C_5H_5N)(C_6H_5NH_2)Cl_2$ *և* $Cd(C_5H_5N)[(CH_3)_2NC_6H_5]Cl_2$ *աստիճանական՝ դիսոցման, որպես միջանկյալ պրոդուկտ ստացվում է կադմիումի քլորիդի մոնոպիրիդինային միացությունը։ Հետևաբար նշված միացություններում պիրիդինը կադմիումի հետ ավելի ամուր է կապված, քան անիլինը և դիմեթիլանիլինը։*

Մոլյար էլեկտրահաղորդականության տվյալները ցույց են տալիս, որ նրանք ջրային միջավայրում տրոհվում են երեք իոնի։

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. M. Schiff*, Ф. г. **58**, 269 (1863).
2. *W. Lang*, Ber. **21**, 1584 (1888).
3. *В. В. Лебединский, И. С. Рассонская, С. Н. Авакян*, ДАН СССР **94**, 245 (1954).
4. *В. В. Лебединский, С. Н. Авакян*, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 321 (1958).
5. *S. Reddelien*, Lieb. Ann. **388**, 196 (1912).