

В. В. Лебединский и С. Н. Авакян

## Получение и исследование монопиридиновых комплексных соединений галогенидов кадмия

Хотя в литературе описано довольно большое количество комплексных соединений кадмия, однако они исследованы неполностью. Имеющиеся сведения о них часто ограничиваются лишь краткими сообщениями о способе получения и содержат описание только немногих их свойств, а иногда не приводятся даже результаты химических анализов полученных соединений и простейшая их формула.

В качестве предмета настоящего исследования мы выбрали монопиридиновые комплексные соединения кадмия, поскольку соединения этого типа почти не изучены.

### Экспериментальная часть

Для получения монопиридиновых соединений хлорида и бромида кадмия нами был применен метод термического расщепления дипиридиновых соединений, найденный нами при изучении кривых нагревания дипиридин-галогенидов кадмия [1], снятых с помощью пирометра Курнакова. Оказалось, что дипиридиндихлорид и дипиридиндибромид кадмия при нагревании подвергаются ступенчатой диссоциации с образованием соответствующих монопиридиновых соединений. К сожалению, этот метод мы не могли распространить на пиридиновое соединение иодида кадмия, поскольку процесс термической диссоциации дипиридиндиодида кадмия протекает значительно сложнее, а именно: при нагревании до 192°C он начинает плавиться и не четко отщепляет одну молекулу пиридина.

Химический анализ монопиридинхлорида и бромида кадмия показывает, что соотношение между количествами кадмия и галогенов по сравнению с исходными соединениями не изменилось, а содержание азота уменьшилось. Следовательно, потеря в весе обусловлена расщеплением соединений с выделением пиридина.

Оба монопиридингалогенида образуют кристаллы, плохо растворяющиеся в холодной воде, эфире и толуоле. По внешнему виду и физико-химическим свойствам они отличаются от соответствующих исходных дипиридиндигалогенидов кадмия и являются координационно ненасыщенными соединениями, имеющими большую склонность к реакциям присоединения. Так, при взаимодействии с пиридином обратно получают  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Br}_2$ , индивидуальность ко-

торых подтверждена, помимо химического анализа, также их физико-химическими свойствами: кривые нагревания дипиридиндихлорида и дипиридиндибромиды точно совпадают соответственно с кривыми нагревания этих же соединений, полученных путем непосредственного взаимодействия хлорида и бромиды кадмия с пиридином [1].

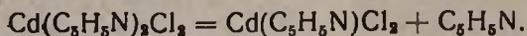
Из полученных нами значений плотности кристаллов следует, что оба монопиридиндигалогениды кадмия обладают большей плотностью и меньшим молярным объемом, чем исходные дипиридингалогениды кадмия, что говорит о происшедшем уплотнении структуры в результате отщепления пиридина от дипиридиндихлорида.

Изучение молекулярной электропроводности растворов монопиридиндигалогенидов кадмия показало, что оба соединения в водном растворе быстро распадаются с образованием трех ионов.

*Монопиридинхлорид кадмия.* 3,0565 г дипиридиндихлорида кадмия, полученных по методу Ланга [2], в фарфоровой чашке помещались в предварительно нагретую до 200° муфельную печь, нагревались 15 минут и после охлаждения взвешивались; потеря в весе равнялась 0,7014 г, что соответствует одной молекуле пиридина (22,94%).

Найдено %: Cd 42,65; 42,88; Cl 26,99; 26,89; N 5,59; 5,29.  
Cd(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>. Вычислено %: Cd 42,84; Cl 27,02; N 5,34.

Реакцию образования монопиридиндихлорида кадмия можно выразить следующим уравнением:



Для подтверждения того, что полученное нами соединение не является механической смесью, а представляет собою индивидуальное вещество, были изучены его кристаллооптические свойства и измерены показатели преломления. Под микроскопом оно представляет собою одну фазу без всяких примесей. Кристаллы мелкие, без блеска, игольчатые. Показатель преломления  $N_m = 1,67$ ; плотность (определенная по толуолу пикнометрическим способом) при 25°C,  $d = 2,33 \text{ г/см}^3$ ; рассчитанная молекулярная рефракция для линии натрия  $D = 42,07 \text{ см}^3$ .

Результаты определения молекулярной электропроводности:  $V = 2000 \text{ л/мол}$ ,  $\tau = 10 \text{ мин}$ ,  $\mu = 246,4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ . Не обладает определенной точкой плавления: при нагревании разлагается.

Мы сочли целесообразным использовать в качестве его характеристики кривую нагревания, которая приведена нами ранее [1]. Она характеризуется тремя эндотермическими эффектами: при 292, 348 и 370°. Изучение этих эффектов показало, что каждый из них связан с потерей части пиридина, однако четких стехиометрических количеств его, отвечающих отдельным ступеням диссоциации, установить не удалось. На основании экспериментальных данных (потеря в весе, данные химического анализа) можно утверждать, что после нагревания монопиридиндихлорида кадмия до 370° удаляется

весь пиридин и остается  $\text{CdCl}_2$ . Подтверждением этому служит также хорошая растворимость в воде продукта, получившегося после нагревания до указанной температуры, в отличие от плохой растворимости монопиридиндихлорида кадмия.

Результаты определения потери в весе приведены в таблице.

Изменение веса образца  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$  при нагревании

Навеска образца в г	Потеря в весе			Примечание
	г	вес в %	моли пиридина	
0,0982	0,0295	30,0	1	После III эффекта на кривой нагре- вания (370°)
0,0865	0,0263	30,4	1	
0,0885	0,0268	30,3	1	
0,0926	0,0276	29,8	1	

Совокупность химических и физико-химических данных подтверждает, что полученное нами вещество является индивидуальным химическим соединением и имеет простейшую формулу  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$ .

*Монопиридиндибромид кадмия* получается таким же способом. 3,6568 г дипиридиндибромид кадмия, полученных по методу Варета [3] в фарфоровой чашке помещались в предварительно нагретую до 25° муфельную печь и нагревались 20 минут и после охлаждения взвешивались; потеря в весе равнялась потере одной молекулы пиридина.

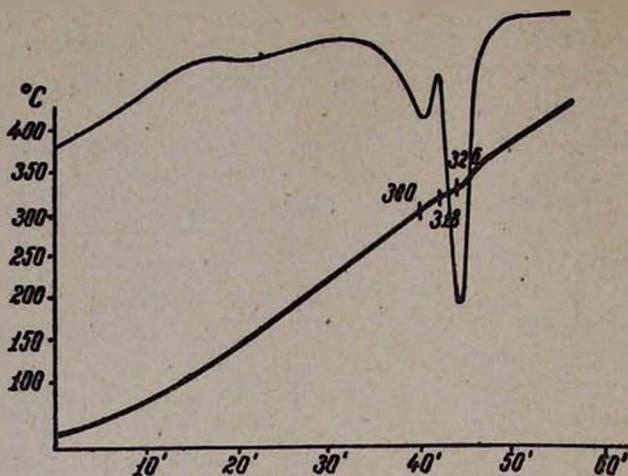
Найдено %: Cd 31,83; 31,88; Br 45,30; 45,61; N 3,71; 3,77,  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$ . Вычислено %: Cd 31,99; Br 45,50; N 3,98.

При взаимодействии  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$  с анилином получается смешанное анилинпиридиновое соединение бромид кадмия.

Под микроскопом монопиридиндибромид кадмия представляет собой одну фазу, без примесей; кристаллы мелкие, без блеска, игольчатые. Показатели преломления:  $N_F^D = 1,775$ ;  $N_D^A = 1,718$ ; плотность кристаллов (определенная, как и в предыдущем случае, по толуолу) при 25°,  $d = 2,92$ ; рассчитанная молекулярная рефракция для линий D—натрия 48,81  $\text{см}^3$ . Значения молекулярной электропроводности:  $V = 2000$  л/мол,  $\tau = 10$  мин,  $\mu = 249$   $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ .

Кривая нагревания комплексного соединения  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$  приведенная на рисунке, характеризуется двумя эндотермическими эффектами: при 300 и 326°C. Разложение протекает в твердом состоянии без плавления.

Изучение этих двух эффектов показало, что каждый из них связан с потерей части пиридина; однако четких стехиометрических количеств его, отвечающих отдельным ступеням разложения, установить не удалось. Вследствие того, что температурный интервал между этими эффектами невелик, нагревание нельзя прервать до того, как уже начинается следующий за ним эффект. Поэтому найденная в опыте потеря в весе образца может не соответствовать действительной по-

Рис. 1. Кривая нагревания  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$ .

тере пиридина для данной ступени разложения. Однако на основании экспериментальных данных (потеря в весе, данные химического анализа) можно утверждать, что после нагревания  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$  до  $326^\circ$  удаляется весь пиридин, в результате чего остается  $\text{CdBr}_2$ .

### В ы в о д ы

1. Получены комплексные соединения  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$  и  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$ ; определены их показатели преломления, плотность кристаллов и молекулярная электропроводность; вычислена молекулярная рефракция и сняты кривые нагревания этих соединений.

2. Кристаллооптические данные полученных соединений показали их химическую индивидуальность.

3. Термографическими исследованиями установлено, что: а) комплексные соединения  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$  и  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$  разлагаются до достижения точки их плавления; б) отщепление пиридина начинается при температурах  $292^\circ$  и  $300^\circ$  соответственно.

4. Будучи координационно ненасыщенными соединениями,  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$  и  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}_2$  имеют большую склонность к реакциям присоединения.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова АН СССР

Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1958.

Վ. Վ. Լեբեդինսկի և Ս. Ն. Ավագյան

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՄՈՆՈՊԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԿՈՍՊԼԵԲՍ  
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կադմիումի հալոգենիդների մոնոպիրիդինային կոմպլեքս միացութունների ստացման համար կիրառել ենք համապատասխան դիպիրիդինային միացութունների թերմիկ դիսոցման նդանակը, որը գտել ենք, երբ ուսումնասիրում էինք դիպիրիդինային կոմպլեքս միացութունների տաքացման կորեբը: Պարզվեց, որ կադմիումի դիպիրիդինիդը և դիպիրիդինիդբրոմիդը տաքացնելիս ( $192, 196^{\circ}\text{C}$ ) աստիճանաբար դիսոցվում են, առաջացնելով համապատասխան մոնոպիրիդինային միացութուններ: Այդ նդանակը չկարողացանք կիրառել կադմիումի լողիդի դիպիրիդինային կոմպլեքս միացության նկատմամբ, քանի որ նրա թերմիկ դիսոցումն ընթանում է բավականին բարդ ճանապարհով. միացութունը հալվելիս քայքայվում է:

Ստացված մոնոպիրիդինային միացութունները լինելով կոորդինացիոնորեն չհագեցած նյութեր, հագեցնալու մեծ հակում ունեն: Այսպես, օրինակ, միանալով պիրիդինի հետ, նրանք նորից առաջացնում են դիպիրիդինային միացութուններ: Նրանք կարող են նույնպես միանալ տարբեր տեսակի կոորդինացիոն տեղակալիչների հետ, առաջացնելով լսառը տիպի կոմպլեքս միացութուններ, որոնց թիվը, ինչպես հայտնի է գրականութունից, շատ քիչ է:

Որոշված են ստացված նյութերի բեկման ցուցիչները, մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականութունը, բյուրեղների խտությունը, հաշված է մոլյար ռեֆրակցիան, դուրս են բերված տաքացման կորեբը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Лебединский, И. С. Рассонская, С. Н. Авакян, ДАН СССР 94, 245 (1954).
2. N. Lang, Ber. 21, 1584 (1888).
3. R. Varet, C. R. 124, 1156 (1897).