

С. Н. Авакян и Р. С. Эминян

Комплексные соединения хлоридов марганца и никеля с дициандиамидом

Дициандиамид имеет широкое применение в ряде отраслей промышленности: для получения пластических масс и искусственных смол, для получения взрывчатых веществ и т. д.

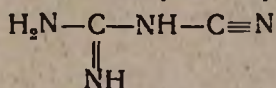
Применение дициандиамида открывает возможность синтеза многих важных азотсодержащих органических веществ [1].

Несмотря на общий прогресс химии дициандиамида в целом, химия комплексных соединений дициандиамида до настоящего времени остается мало изученной. Литературные сведения об этом предмете малочислены [2, 3].

Целью настоящей работы было провести исследование по синтезу и изучению свойств некоторых дициандиамидных комплексных соединений двухвалентных марганца и никеля.

Экспериментальная часть

Получение $MnCl_2 \cdot C_2N_4H_4$. Для получения дициандиамидных комплексных соединений хлорида марганца в качестве исходных веществ нами использованы: хлорид марганца (II) $MnCl_2$ и

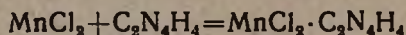


В 100 мл концентрированного водного раствора хлорида марганца при 21°C постепенно, небольшими порциями, прибавлялся порошкообразный дициандиамид. Реакционная смесь после прибавления каждой порции дициандиамида перемешивалась до растворения. Затем перемешивание и растворение продолжались до насыщения раствора. Избыток нерастворенной части дициандиамида удалялся из раствора фильтрованием. После фильтрования получался прозрачный розовый раствор с содержанием дициандиамида 3,4 моля. Через неделю из раствора выделялся кристаллический осадок. Смесь при 18° отфильтровывалась, продукт промывался и высушивался в сушильном шкафу при 40°. После высушивания полученное соединение представляет собой бледно-розовое плоскогранное, призматическое вещество, плохо растворимое в толуоле, эфире, бензоле, растворимое в этаноле, воде, серной кислоте. Для определения его состава были проделаны анализы на содержание в нем марганца, хлора, азота и углерода.

Найдено %: Мп 26,06; Cl 33,64; N 26,54; C 11,35
 $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$. Вычислено %: Мп 26,16; Cl 33,82; N 26,67; C 11,43.

Данные анализов подтверждают, что полученное вещество имеет состав, отвечающий формуле $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим уравнением:



Определение плотности. Плотность кристаллов определялась пикнометрическим способом по толуолу при 18° . Плотность равнялась

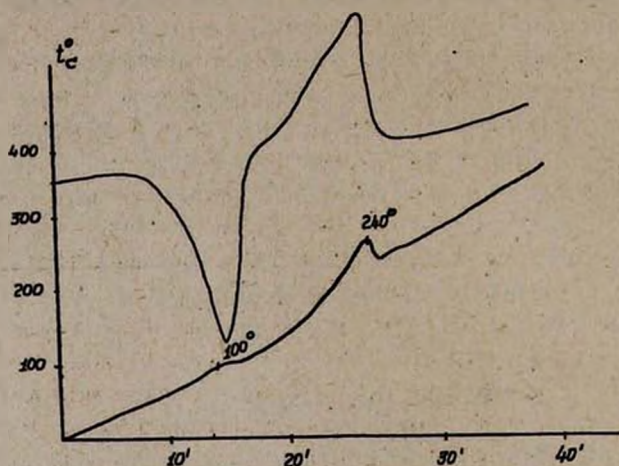


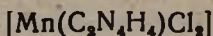
Рис. 1. Кривая нагревания $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$.

$1,661 \text{ г/см}^3$. Исходя из значения плотности, рассчитали его молярный объем; равный $126,4 \text{ см}^3$.

Изучение электропроводности $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ показало, что это соединение в водном растворе почти не распадается на ионы. Получены следующие результаты измерения молекулярной электропроводности:

$$V = 500 \text{ л/моль}, \quad \mu = 51,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

Следовательно комплексное соединение $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ можно представить следующей координационной формулой:



Термографическое исследование. Кривые нагревания с дифференциальной записью получены с помощью пирометра Курнакова. Кривая нагревания $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ приведена на рисунке 1. Она характеризуется двумя термическими эффектами: одним эндотермическим при 100° и одним экзотермическим при 240° .

Для выяснения процессов, отвечающих этим эффектам, проводился ступенчатый нагрев соли с последующим ее взвешиванием.

Первый эффект при 100° , как показало взвешивание образца, не связан с потерей веса. При этой температуре получается прозрачная жидкость. Очевидно, этот эффект соответствует плавлению $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$. Второй эффект при 240° соответствует полному разложению $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$.

Получение $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$. Для получения дициандиамидного комплексного соединения хлорида никеля в качестве исходных веществ взяты хлорид никеля (II) и дициандиамид. В концентрированный водный раствор хлорида никеля при 20° небольшими порциями прибавлялся кристаллический дициандиамид. Реакционная смесь, как и в предыдущем случае, перемешивалась до растворения дициандиамида, причем наблюдалось, что дициандиамид в растворе хлорида никеля растворяется в значительно больших количествах (эквимолекулярных), чем в дистиллированной холодной воде. Это говорит о том, что дициандиамид вошел в соединение с хлоридом никеля и образовался растворимый комплекс.

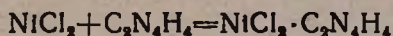
После фильтрования получается прозрачный зеленый раствор с содержанием дициандиамида 3,3 моля. Через несколько дней из раствора выделялся осадок светло-зеленого цвета. Смесь при 18° отфильтровывалась и осадок высушивался в сушильном шкафу при 40° .

Полученное соединение представляет собой зеленое блестящее игольчатое кристаллическое вещество, плохо растворимое в бензоле, толуоле, эфире, растворимое в воде, спирте, уксусной кислоте. Для определения его состава были проделаны анализы на содержание в нем никеля, хлора, азота и углерода.

Найдено %: Ni 27,16; Cl 33,06; N 26,16; C 10,97
 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$. Вычислено %: Ni 27,42; Cl 33,22; N 26,26; C 11,23.

Данные анализов подтверждают, что полученное вещество имеет состав, отвечающий формуле $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$.

Реакцию образования полученного соединения можно выразить следующим уравнением:



Плотность кристаллов определялась, как и в предыдущем случае, по толуолу пикнометрическим способом: при $t=18^\circ$, $d=1,557 \text{ г/см}^3$.

Исходя из значения плотности, определили молярный объем, равный $137,2 \text{ см}^3$.

Получены следующие результаты определения молекулярной электропроводности:

$$V=500 \text{ л/моль}, \mu=34,8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$$

что приводит нас к заключению, что соединение в водном растворе почти не распадается на ионы.

Полученные данные подтверждают, что комплексное соединение $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ можно представить следующей координационной формулой: $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$.

Приводятся результаты проведенного нами термического исследования дициандиамидного комплекса хлорида никеля с целью установления термической устойчивости этого соединения в твердом состоянии.

Кривые нагревания с дифференциальной записью получены с помощью пирометра Курнакова.

Приведенная на рисунке 2 кривая нагревания $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ характеризуется одним эндотермическим эффектом при 96° и одним экзотермическим при 260° .

Первый из них, как показало взвешивание образца, полученного при нагревании исходного вещества до указанной выше температуры

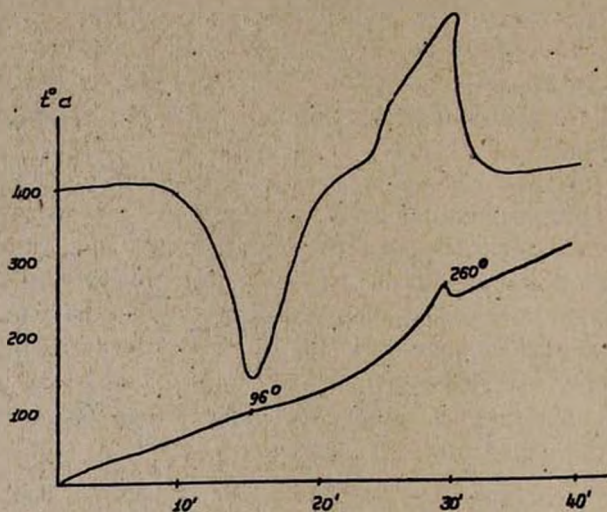


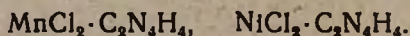
Рис. 2. Кривая нагревания $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$.

(96°), не связан с потерей веса. При этой температуре получается прозрачная жидкость. Очевидно, этот эффект соответствует плавлению соединения $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$.

Второй эффект при 260° соответствует полному разложению $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)\text{Cl}_2]$.

В ы в о д ы

1. Проведены синтезы следующих комплексных соединений:



2. Изучены некоторые свойства полученных соединений: определены плотности в твердом состоянии, электропроводность растворов этих соединений, сняты их кривые нагревания.

3. Термические исследования показали, что $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ и $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ при нагревании сначала плавятся, а потом разлагаются. Точки их плавления значительно ниже точки плавления дициандиамида.

Ս. Ն. Սվազյան, Ռ. Ս. Էմիջյան

ՍԱՆԳԱՆԻ ԵՎ ՆԻԿԵԼԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ
ՍԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԴԻՑԻԱՆԴԻԱՄԻԴԻ ՀԵՏ

Ա մ ֆ ո ֆ ու մ

Մեր կողմից սինթեզված են $MnCl_2 \cdot C_2N_4H_4$ և $NiCl_2 \cdot C_2N_4H_4$ կոմպլեքսային միացությունները, ուսումնասիրված են նրանց թերմիկ կայունությունը, լուծելիությունը, մոլեկուլյար էլեկտրահաղորդականությունը, որոշված է բյուրեղների խտությունը:

Ի տարբերություն բլանկոթալին դիցիանդիամիդի, որը սառը ջրում վառ է լուծվում, սինթեզված կոմպլեքսային միացությունները ջրում լավ են լուծվում. արդհանգամանքը հավանաբար էլ ավելի կընդարձակի դիցիանդիամիդի կիրառման ընազավառները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Кротов, Усп. химии 1, 23, 105 (1954).
2. H. Grossman, B. Schück, Ber. 39, 3591 (1906).
3. С. Н. Авакян, А. А. Манукян, Научные труды ЕГУ 80, 107 (1957).

NA-5118

