

И. А. ФЕДОРОВ

## О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ КАДМИЯ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Учение о комплексных соединениях развилось главным образом на основе того экспериментального материала, который был получен в результате изучения химии платиновых металлов и близких к ним элементов периодической системы (хром, никель, кобальт и т. д.). Однако способность образовывать комплексные соединения присуща не только этим металлам, а представляет широко распространенное явление, и в настоящее время затруднительно указать элементы, которые не имеют этого свойства. Но все же остается неясным вопрос, насколько полно можно проводить аналогию между комплексными соединениями различных элементов, находящихся в различных группах периодической системы, и переносить на комплексные соединения таких металлов, как, например, цинк, кадмий, ртуть те закономерности, которые известны для группы платиновых металлов.

Мне казалось интересным, подробно изучив такие свойства комплексных соединений хотя бы одного из элементов, стоящих в первых группах периодической системы, как их прочность, способность одних аддендов замещаться на другие, выяснить, сохраняются ли при этом те закономерности, которые известны в области комплексных соединений платины.

Я остановил свое внимание на II группе периодической системы, в частности на кадмии, который, с одной стороны, значительно отличается по своей химической природе от таких типичных комплексообразователей, как кобальт, хром и платиновые металлы, а с другой стороны, образует много соединений, относимых обычно к комплексным. Таковы амиакаты типа  $[Cd(NH_3)_n] X_2$  (здесь  $n$  имеет значение 2, 4, 6), галогениды типа  $Me_2^I [CdX_4]$ ,  $Me_1^I [CdX_6]$ , цианиды  $Me_2^I [Cd(CN)_4]$  и другие.

Имеющиеся о них в литературе сведения часто ограничиваются кратким сообщением о способе получения и описанием только немногих свойств. Во всяком случае эти соединения изучены далеко не так полно, как, например, соответствующие комплексные соединения металлов VIII группы. Мне казалось интересным более подробно познакомиться с их свойствами и провести, где можно, аналогию с соединениями платины и ее спутников.

Для начала работы в этой области я выбрал соединения кадмия с тиомочевиной. Этих соединений известно сравнительно мало, и можно было ожидать, что здесь имеется возможность получения ряда новых, еще неизвестных комплексов, которые сами по себе могли бы представить интерес. Кроме того, тиомочевина обладает, как известно, некоторыми замечательными свойствами: большой координационной способностью, большим трансвлиянием. Эти свойства, характеризующие ее как адденд, описаны для платиновых соединений еще в классической работе Н. С. Курнакова [1],

для спутников платины: осмия — Л. А. Чугаевым [2], а родия и придия — В. В. Лебединским и его учениками [3, 4].

Соединения кадмия с тиомочевиной впервые были синтезированы в 1876 г., однако за истекшие с этого времени 70 с лишним лет их получено небольшое число и о свойствах их известно очень мало. В химической литературе мне удалось найти указание на следующие соединения кадмия с тиомочевиной\*:  $[Cd2CS(NH_2)_2]SO_4$ ,  $[Cd2CS(NH_2)_2][Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$ ,  $[Cd2CS(NH_2)_2]Cl_2$ ,  $[Cd2CS(NH_2)_2](CNS)_2$ . Первое из этих соединений было получено в 1876 г. Мали [5], второе — Маром [6], остальные три — в 1906 г. Розенгеймом и Мейером [7]. Из сульфатов кадмия Розенгейм и Мейер смогли получить только одно соединение, содержащее три молекулы тиомочевины, т. е.  $[Cd3CS(NH_2)_2]SO_4$ , и поэтому они подвергают сомнению возможность получения сульфата кадмия с двумя молекулами тиомочевины:  $[Cd2CS(NH_2)_2]SO_4$ , о котором писал Мали.

Тиомочевинное соединение  $[Cd2CS(NH_2)_2][Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$  т. е. соль кислоты Рейнеке, отличается малой растворимостью и предложено Маром для количественного определения кадмия.

Приступив к изучению соединений кадмия с тиомочевиной, я прежде всего поставил опыты, имеющие целью разрешить вопрос, возможно ли получить новые тиомочевинные соединения с другим числом молекул тиомочевины, кроме тех, которые описаны перечисленными выше авторами.

Оказалось, что при действии избытка тиомочевины на описанные уже ранее хлорид  $[Cd2CS(NH_2)_2]Cl_2$  и сульфат  $[Cd3CS(NH_2)_2]SO_4$  [7] довольно легко можно получить соединения кадмия с четырьмя молекулами тиомочевины состава  $[Cd4CS(NH_2)_2]Cl_2$  и  $[Cd4CS(NH_2)_2]SO_4$ . Соединений, в состав которых входило бы больше чем 4 молекулы тиомочевины, мне получить не удалось. Кроме того, мною был получен сульфат с одной молекулой тиомочевины, отвечающий эмпирической формуле  $CdCS(NH_2)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ .

Изучение свойств вновь полученных соединений дало возможность установить, что они мало устойчивы в водном растворе и при попытках перекристаллизации их из горячего водного раствора они снова легко переходят в соли с двумя и тремя молекулами тиомочевины, т. е.  $[Cd2CS(NH_2)_2]Cl_2$  и  $[Cd3CS(NH_2)_2]SO_4$ . Эти же последние оказались достаточно прочными, вопреки указаниям Розенгейма и Мейера.

Представляет интерес упомянутый выше сульфат кадмия с одной молекулой тиомочевины и двумя молекулами воды. Эти две молекулы воды отличаются друг от друга различной прочностью связи, на что указывает их отношение к нагреванию: одна молекула воды отцепляется легко уже при  $100^\circ$ , другая же удерживается даже при нагревании до  $120^\circ$  в течение нескольких часов. Присутствие этой молекулы воды, устойчивой к высокой температуре, удалось обнаружить только благодаря применению метода А. Г. Елицура [8]. Такое различное отношение к нагреванию можно объяснить тем, что одна молекула воды находится во внутренней, а другая в наружной сфере комплекса, и, следовательно, описанному соединению можно присвоить такую координационную формулу:  $[CdCS(NH_2)_2 H_2O] SO_4 \cdot H_2O$ .

Следующим этапом моей работы было изучение свойств всех перечисленных выше комплексных соединений кадмия с тиомочевиной как полученных мною, так и другими исследователями.

Для изучения прочности связи молекул тиомочевины с центральным атомом кадмия я поставил ряд опытов, имевших целью выяснить, возможно ли, и насколько легко, заменить молекулы тиомочевины другими

\* Приводимые здесь формулы написаны с точки зрения обычно принятых представлений о строении этих соединений.

аддендами: группами  $\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CNS}$ ,  $\text{Cl}$ , аммиаком, мочевиной, этилендиамином и гликоколем.

Оказалось, что молекулы тиомочевины в перечисленных выше соединениях кадмия вытесняются полностью этилендиамином и аммиаком при кипячении водного раствора тиомочевинных солей кадмия с соединениями, содержащими указанные группы. При этом, независимо от числа входящих в комплекс молекул тиомочевины, в результате взаимодействия с этилендиамином во всех случаях получаются соли состава  $\text{CdEn}_2\text{X}_2^*$  и с аммиаком — соли состава  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ . Интересно отметить, что в этом заключается резкое отличие тиомочевинных соединений кадмия от аналогичных соединений платины. Как известно, в комплексных соединениях платиновых металлов молекулы тиомочевины обладают большой координационной способностью и с трудом вытесняются другими заместителями.

Действие роданидов на хлорид кадмия с двумя молекулами тиомочевины  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  сводится лишь к замещению аниона хлора на роданид-ион, т. е. к образованию соли состава  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2](\text{CNS})_2$ . Молекулы тиомочевины при этом остаются незамещенными. При действии роданистого аммония на  $[\text{Cd}4\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Cd}4\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$  и  $[\text{Cd}3\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$  мною были получены соединения также с двумя молекулами тиомочевины. Таким образом, часть молекул тиомочевины вытесняется при этих реакциях. Попытки добиться полного вытеснения тиомочевины группами  $\text{CNS}$  не удались в условиях проводимых мною опытов (кипячение водных растворов в течение нескольких часов). Не удалось мне и обратные опыты — получение роданидов, содержащих больше двух молекул тиомочевины.

Действие роданидов на соединения, содержащие три и четыре молекулы тиомочевины, не совсем понятно. Вероятнее всего, что в водном растворе только две молекулы тиомочевины связаны более или менееочно с кадмием, образуя комплексный ион, а остальные находятся в наружной сфере, и соединения кадмия с тремя и четырьмя молекулами тиомочевины могут существовать только в твердом состоянии в виде хлоридов и сульфатов.

Действие соляной кислоты аналогично действию роданидов, а именно: кипячение даже в течение 2—3 час. водных растворов, содержащих соединения кадмия с двумя молекулами тиомочевины и соляную кислоту, не вызывает изменения в составе тиомочевинных соединений кадмия. Если же действовать соляной кислотой на растворы солей кадмия, содержащих три и четыре молекулы тиомочевины, то во всех случаях — и на холоду и при нагревании — образуется хлорид с двумя молекулами тиомочевины.

Любопытно, что при действии  $\text{HCl}$  на монотиокарбамид  $[\text{CdCS}(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  также получается вышеупомянутый хлорид  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ . Это явление не совсем понятно, если считать, что, действительно, в состав исходного комплекса входит только одна молекула тиомочевины, т. е. допустить для него ту простейшую формулу, которая написана выше.

Переход этого соединения в дитиокарбамид  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  при действии соляной кислоты было бы легко объяснить, если предположить, что описываемый «монотиокарбамид» на самом деле имеет более сложное строение и содержит не одну, а две молекулы тиомочевины, т. е. прописать ему формулу  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{CdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Нужно добавить, что при взаимодействии описываемой соли  $[\text{CdCS}(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с роданидами также образуется соединение с двумя молекулами тиомочевины  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2](\text{CNS})_2$ , что подтверждает высказанное предположение об истинном составе «монотиокарбамида».

\* Здесь  $\text{En}$  обозначает молекулу этилендиамина  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

Очевидно, что решить вопрос об истинной молекулярной формуле данного соединения можно только путем определения молекулярного веса, но, к сожалению, мне не удалось еще подыскать подходящего растворителя для этой соли.

При действии оксалата аммония на соединения кадмия с двумя, тремя и четырьмя молекулами тиомочевины мною было получено во всех случаях одно и то же соединение, анализ которого показал, что в нем на один атом кадмия приходится только одна молекула тиомочевины, т. е. состав его соответствует формуле  $[CdCS(NH_2)_2]C_2O_4$ . Анион  $C_2O_4^{2-}$  находится в наружной сфере, ибо соединение дает величину электропроводности, характерную для двухионного электролита, и показывает обычные качественные реакции на оксалат-ион.

При действии соляной кислоты на полученный оксалат образуется хлорид с двумя молекулами тиомочевины  $[Cd2CS(NH_2)_2]Cl_2$ . Таким образом, описываемый оксалат по своим свойствам подобен сульфату  $[CdCS(NH_2)_2H_2O]SO_4 \cdot H_2O$ , и по аналогии с последним, применения и в данном случае высказанные ранее соображения, можно предположить, что состав соединения отвечает не простой формуле  $[CdCS(NH_2)_2]C_2O_4$ , а более сложной, например:  $[Cd2CS(NH_2)_2]C_2O_4 \cdot CdC_2O_4$ .

Любопытно действие иодидов на соединения кадмия с тиомочевиной. Оказалось, что иод-ион не вытесняет молекул тиомочевины и не входит в состав комплексных соединений кадмия, а, наоборот, тиомочевина образует с галогенидами соединения типа  $Me^I J_4 CS(NH_2)_2$ , описанные ранее Рейнольдсом [9].

К этому нужно добавить, что, например, рутений также обладает способностью отнимать молекулы тиомочевины от кадмия, так как при нагревании растворов, содержащих рутений, с тиомочевинными комплексами кадмия образуется синяя окраска, характерная для соединений ртути с тиомочевиной [10].

Весьма интересно действие гликоколя на тетратиокарбамидсульфат кадмия  $[Cd4CS(NH_2)_2]SO_4$ . Оказалось, что гликоколь не вытесняет молекул тиомочевины из этого соединения, а присоединяется ко всей молекуле тетратиокарбамида. Состав и свойства получающегося при этом соединения еще недостаточно ясны и в настоящее время изучаются.

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы о соединениях кадмия с тиомочевиной.

- Соли кадмия могут давать различные соединения, содержащие две, три и четыре молекулы тиомочевины.

- Наиболее прочными из этих соединений являются те, которые имеют в своем составе две молекулы тиомочевины, но эти молекулы могут быть замещены на этилендиамин и аммиак.

- Соединения, в которых на один атом кадмия приходится три и четыре молекулы тиомочевины, легко теряют одну или две молекулы и переходят в дитиомочевинные соединения, отвечающие формуле  $[Cd2CS(NH_2)_2]X_2$ .

- На число молекул тиомочевины, повидимому, оказывает влияние и входящий в состав соединения анион, поскольку оксалаты и роданиды были получены только с двумя молекулами тиомочевины, хлориды — с двумя и четырьмя, а сульфаты — с двумя, тремя и четырьмя.

- Последнее свойствоближает описываемые соединения к кристаллогидратами, у которых количество кристаллизационной воды также меняется в зависимости от анионов, например, для кристаллогидратов меди:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  и т. д.

То обстоятельство, что на основании проделанных мною опытов прочнее всего оказались двухтиомочевинные соединения и реакция обмена трии тетратиокарбамидсульфатов в водной среде с другими анионами, например, с  $\text{Cl}'$  и  $\text{CNS}'$ , приводит к образованию дитиокарбамидов, дает право предположить, что в водном растворе описываемых соединений существует более или менее прочный комплексный ион  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ , и формулы соединений с тремя и четырьмя молекулами тиомочевины было бы правильнее писать следующим образом:  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ,  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  и  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### A. Синтез соединений

#### I. Дитиокарбамидхлорид кадмия $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$

Эта соль была впервые получена Розенгеймом и Майером из теплого водного раствора, содержащего 2 граммолекулы тиомочевины на 1 граммолекулу хлористого кадмия. Я получил ее посредством смешивания холодных насыщенных растворов хлористого кадмия и тиомочевины. При этом через четверть часа после смешивания появлялся осадок белого цвета, состоявший из длинных призмочек. Вещество легко можно было перекристаллизовать из горячего водного раствора. При продолжительном кипячении оно, видимо, разрушалось, так как в растворе появлялась желтоватая муть.

Анализ полученного таким образом вещества дал следующие результаты:

Вещество не теряло в весе при нагревании до  $120^\circ$

0,0884 г вещества дали 0,0548 г $\text{CdSO}_4$ , что соответствует 0,0295 г Cd		0,01184 г      »      0,1686 г $\text{BaSO}_4$ »      0,0232 г S
---	--	--

Найдено: Cd — 33,42%; S — 19,55%

Вычислено для  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  (М. в. 335,57): Cd — 33,49%; S — 19,52%

Таким образом, полученное мною вещество оказалось тождественным с тем, которое было получено Розенгеймом и Майером.

Определение молекулярной электропроводности, произведенное В. М. Езучевской, дало следующие результаты:

$$\mu = 235,87 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ при } v = 1000 \text{ л/моль и } t = 25^\circ$$

Величина молекулярной электропроводности соответствует величине электропроводности трехионного электролита. Так, для  $\text{CdCl}_2$  Розенгейм [7] приводит в своей статье  $\mu = 256 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$  при  $v = 1024 \text{ л/моль и } t = 25^\circ$ .

#### II. Тетратиокарбамидхлорид кадмия $[\text{Cd}4\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ (точнее: $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ )

Если хлорид  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  растворить в горячей воде и кипятить в течение  $1\frac{1}{2}$  — 2 час. с тиомочевиной, взятой в количестве по весу, равному дитиокарбамидхлориду кадмия, то по охлаждении раствора выпадает белый осадок, состоящий из крупных октаэдров, хорошо растворимый в горячей воде. В холодной воде и особенно спирте он растворяется мало.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты.

При высушивании вещества до 120° оно не теряло в весе

0,1315 г вещества дали	0,0571 г CdSO <sub>4</sub>	что соответствует	0,0307 г Cd
0,1435 г      »      »	0,0624 г CdSO <sub>4</sub>	»      »	0,0337 г Cd
0,1125 г      »      »	0,0489 г CdSO <sub>4</sub>	»      »	0,0264 г Cd
0,1214 г      »      »	0,0521 г CdSO <sub>4</sub>	»      »	0,0280 г Cd
0,1076 г      »      »	0,2092 г BaSO <sub>4</sub>	»      »	0,0287 г S
0,1593 г      »      »	0,0911 г AgCl	»      »	0,0225 г C
0,1216 г      »      »	0,0705 г AgCl	»      »	0,0174 г Cl

Найдено: Cd — 23,43; 23,44; 23,46; 23,14%; S — 26,68%; Cl — 14,15; 14,34%

Вычислено для [Cd4CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (М. в. 487,81): Cd — 23,05%; S — 26,24%; Cl — 14,53%

Как видно из приведенных цифр, анализ подтверждает принятую выше формулу.

При перекристаллизации из горячей воды вещество разрушается и частью переходит в [Cd2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. По определению В. М. Езучевской, величина молекулярной электропроводности

$$\mu = 232,8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ при } v = 1000 \text{ л/моль и } t = 25^\circ$$

Величина электропроводности соответствует в ряде Вернера — Миолати электропроводности солей, распадающихся на три иона.

**III. Тритиокарбамидсульфат кадмия [Cd3CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>  
тетратриокарбамидсульфат кадмия [Cd4CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O  
(точнее: [Cd2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> · CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и  
[Cd2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> · 2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O)**

При действии тиомочевины на сернокислый кадмий в водном растворе при 50—60° и выше получаются две соли, из которых одна содержит три молекулы тиомочевины, а другая четыре молекулы. Первая соль по своему виду и форме кристаллов (короткие призмы) похожа на сульфат, описанный Розенгеймом и Майером, другая соль состоит из тонких, длинных шелковистых иголочек и является новым соединением, еще не описанным. Обе соли в большинстве случаев выпадают совместно, независимо от взятых количественных отношений CdSO<sub>4</sub> и тиомочевины.

При перекристаллизации описываемой смеси солей из горячей воды получается осадок, состоящий из коротких призм, т. е. [Cd3CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>. Если этот осадок растворить в горячей воде, прибавить к раствору еще тиомочевины в количестве, приблизительно равном взятому количеству тритиомочевинного сульфата, и довести смесь до кипения, то при охлаждении выпадает новый осадок, состоящий из тонких длинных игл (т. е. [Cd4CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O).

Иногда удавалось получить и сразу осадок, состоящий из длинных игл. Например, в одном из опытов было взято 3 г с CdSO<sub>4</sub> и 5 г тиомочевины в 50 мл воды, нагретой до 65°. При охлаждении образовался осадок тетратриокарбамидсульфата.

Соль эта способна давать пересыщенные растворы и поэтому для выделения ее из раствора следует потереть стеклянной палочкой о стенки стакана.

Получить соединения кадмия с двумя молекулами тиомочевины [Cd2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>, о котором говорит Мали, мне ни разу не удалось.

Анализ вещества, состоящего из коротких призм, дал следующие результаты:

При высушивании до 120° в течение 1 часа вещества не теряло в весе					
0,2314 г вещества дали 0,4232 г BaSO <sub>4</sub> , что соответствует 0,0507 г SO <sub>4</sub>					
0,2233 г      »      » 0,4206 г BaSO <sub>4</sub> »      » 0,0500 г SO <sub>4</sub>					
0,1839 г      »      » 0,0991 г BaSO <sub>4</sub> »      » 0,0407 г SO <sub>4</sub>					
0,1374 г      »      » 0,0644 г CdSO <sub>4</sub> »      » 0,347 г Cd					

Найдено: Cd—25,28%; SO<sub>4</sub>—21,98; 22,39; 22,13%

Вычислено для [Cd3CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> (М. в. 436,77): Cd—25,72%; SO<sub>4</sub>—21,98%

Измерение молекулярной электропроводности при разведении (В. М. Езучевская) дало следующие результаты при 25°:

$\nu$	100	200	400	500	1000 л/моль
$\mu$	119,6	142,9	164,3	181,4	216,5 ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup>

Приведенные цифры электропроводности показывают, что при уменьшении концентрации электропроводность увеличивается довольно быстро и при большом разбавлении близко подходит к величине электропроводности CdSO<sub>4</sub>.

Анализ вещества, образованного из тонких игл, дал следующие результаты:

При высушивании при температуре около 110—120° вещество теряло в весе 0,5594 г вещества потеряли 0,0686 г

0,8493 г      »      » 0,1010 г

0,2542 г безводного вещества дали 0,1174 г BaSO<sub>4</sub>, что соответствует 0,0483 г SO<sub>4</sub>

0,2270 г      »      » 0,1053 г BaSO<sub>4</sub>      »      » 0,0433 г SO<sub>4</sub>

0,1091 г      »      » 0,0440 г CdSO<sub>4</sub>      »      » 0,0237 г Cd

0,0963 г      »      » 0,2213 г BaSO<sub>4</sub>      »      » 0,0304 г S

Найдено: Cd—21,72%; SO<sub>4</sub>—19,00; S—31,55%; 19,08%

Вычислено для [Cd4CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> (М. в. 512,89): Cd—21,83%; SO<sub>4</sub>—18,71%; S—31,19%

Вычислено для [Cd4CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (М. в. 584,90): H<sub>2</sub>O—12,31%

Найдено: H<sub>2</sub>O—12,26; 12,01%

Анализ показывает, что полученная соль отвечает формуле Cd4CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O.

Измерение молекулярной электропроводности (В. М. Езучевская) дало следующие результаты при 25°:

$\nu$	100	200	400	500	1000 л/моль
$\mu$	112,76	137,62	163,24	159,44	215,7 ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup>

Приведенные цифры электропроводности показывают, что при большем разбавлении электропроводность сильно повышается, т. е. наблюдается то же явление, что и для соли кадмия с тремя молекулами тиомочевины. В растворах, содержащих одну граммолекулу в 1000 л, электропроводность описываемой соли приближается к таковой для CdSO<sub>4</sub>.

#### IV. Монокарбамидаквосульфат кадмия [CdCS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

Наряду с описанными сульфатами получается еще одно соединение, отличающееся от вышеописанных солей формой своих кристаллов (длинные пластинки) и большей растворимостью в воде. Его можно получить, если выпарить до половины фильтрат от выпавшего осадка тритиомочевинной соли и охладить. Оно также выпадает после прибавления к водному

раствору тритиомочевинной соли равного количества сульфата кадмия и выпаривания раствора до половины первоначального объема. При последующем охлаждении выделяется белый осадок из тонких длинных пластинок.

Анализ полученного соединения дал следующие результаты:

0,3130 г воздушно-сухого вещества потеряли при высушивании при 120° 0,0173 г  
 0,4116 г      »      »      »      »      »      » 120° 0,0235 г  
 0,1370 г      »      »      »      дали 0,0553 г CdO, что соответствует 0,0484 г Cd  
 0,1422 г      »      »      »      0,0574 г CdO      »      » 0,0502 г Cd  
 0,1420 г      »      »      »      0,0933 г CdSO<sub>4</sub>      »      » 0,0500 г Cd  
 0,1221 г      »      »      »      при анализе на общую серу 0,1782 г BaSO<sub>4</sub>,  
 что соответствует 0,0245 г S

0,1526 воздушно-сухого вещества дали при анализе на общую серу 0,2261 г BaSO<sub>4</sub>, что соответствует 0,0311 г S

0,2699 г воздушно-сухого вещества дали при анализе на SO<sub>4</sub> 0,1950 г BaSO<sub>4</sub>, что соответствует 0,0802 г SO<sub>4</sub>

Найдено: Cd—35,33; 35,30; 35,21%; S (общая) — 20,05; 20,39%; SO<sub>4</sub>—29,74%; H<sub>2</sub>O—5,52; 5,70%

Вычислено для [CdCS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (М. в. 320,53): Cd—35,07%; S (общая) — 19,98%; SO<sub>4</sub>—29,95%; H<sub>2</sub>O — 5,61% (одна молекула воды); H<sub>2</sub>O — 11,23% (две молекулы воды)

Таким образом, найденное по анализу количество воды отвечает только одной молекуле, и даже при 120° мне не удалось удалить обе молекулы, несмотря на то, что нагревание продолжалось в течение 10 час.

По моей просьбе воду в этом соединении определял А. Г. Елицур по предложенном им способу с гидридом кальция. Он нашел, что соединение содержит 11,6% воды, причем 5,8% отдается легко, остальная часть очень трудно.

Приведенные цифры анализа позволяют приписать полученному соединению следующую простейшую формулу: [CdCS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

Три полученных сульфата: 1) [Cd3CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>, 2) [Cd4CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O и 3) [CdCS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O отличаются величиной своей растворимости.

Для первого из них растворимость равна 2,8% при *t* = 20°;

Для второго из них растворимость равна 3,4% при *t* = 20°;

Для третьего из них растворимость равна 8,7% при *t* = 20°.

## B. Свойства тиомочевинных соединений кадмия

### I. Взаимодействие с соляной кислотой

#### a) Действие HCl на [Cd3CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>

Для изучения действия соляной кислоты на тритиокарбамидусульфат к кипящему водному раствору, содержащему около 2 г этой соли в 100 мл, была прибавлена концентрированная соляная кислота в количестве 5—6 мл на 100 мл раствора. Раствор выпаривался до  $\frac{1}{4}$  первоначального объема. По охлаждении выпадал осадок, по форме кристаллов похожий на [Cd<sub>2</sub>CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. Такой же осадок получался и при действии в течение нескольких часов соляной кислоты на раствор [Cd3CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> при комнатной температуре.

Анализ полученного осадка дал следующие результаты:

При нагревании до 120° вещество не теряло в весе

0,1242 г вещества дали 0,0769 г CdSO<sub>4</sub>, что соответствует 0,0415 г Cd

0,1290 г      »      0,1111 г AgCl      »      0,0275 г Cl

0,1524 г      »      0,2154 г BaSO<sub>4</sub>      »      0,0296 г S

Найдено: Cd — 33,41%; Cl — 21,32%; S — 19,42%

Вычислено для [Cd2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (М. в. 335,57): Cd — 33,49%; Cl — 21,43%; S — 19,52%

Таким образом, при действии HCl на [Cd3CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> образуется и на холоду и при температуре кипения хлорид состава [Cd2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.

б) Действие HCl на [Cd4CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O

Опыты проводились так же, как и в предыдущем случае. Концентрированная соляная кислота прибавлялась к раствору тетратиокарбамида на холоду и при температуре кипения. Во всех случаях полученный осадок по форме кристаллов оказался совершенно сходным с дитиокарбамидхлоридомкадмия [Cd2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.

Анализ его дал следующие результаты:

Вещество не теряло в весе при нагревании до 120°

0,1014 г вещества дали 0,0631 г CdSO<sub>4</sub>, что соответствует 0,0340 г Cd

0,1190 г      »      0,1683 г BaSO<sub>4</sub>      »      0,0231 г S

Найдено: Cd — 33,55%; S — 19,43%

Вычислено для [Cd2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (М. в. 335,57): Cd — 33,49%; S — 19,52%

Таким образом, и в этом случае получается хлорид кадмия с двумя молекулами тиомочевины.

в) Действие HCl на [CdCS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O

Для опытов было взято 0,5 г указанного соединения, растворено в 20 мл воды и к раствору прибавлен 1 мл концентрированной соляной кислоты. Опыты проводились при комнатной температуре (около 20°). Через 5—6 час. из раствора выпадал белый кристаллический осадок, похожий по строению кристаллов на дитиокарбамид кадмия состава [Cd2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.

Анализ полученного таким образом осадка дал следующие результаты:

Вещество при высушивании до 120° не теряло в весе

0,1632 г вещества дали 0,1010 г CdSO<sub>4</sub>, что соответствует 0,0545 г Cd!

0,1316 г      »      0,0817 г CdSO<sub>4</sub>      »      0,0441 г Cd

0,1644 г      »      0,2387 г BaSO<sub>4</sub>      »      0,0328 г S

Найдено: Cd — 33,37; 33,47%; S — 19,94%

Вычислено для [Cd2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (М. в. 335,57): Cd — 33,49%; S — 19,52%

Таким образом, действие соляной кислоты на все три соединения кадмия с тиомочевиной приводит к образованию хлорида с двумя молекулами тиомочевины — [Cd2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.

## II. Действие оксалата аммония на тиомочевинные соединения кадмия

Мною было изучено действие оксалата аммония на следующие соединения: [Cd2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, [Cd4CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>; [Cd3CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> и [Cd4CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O.

В результате опытов оказалось, что во всех случаях при действии оксалата аммония на водные растворы перечисленных солей, при комнатной температуре и при нагревании, почти моментально выпадал осадок белого

цвета, имеющий под микроскопом вид изогнутых веточек. Вещество плохо растворимо в холодной воде и спирте.

Анализ осадков, полученных путем действия оксалата аммония на различные тиомочевинные соединения кадмия, дал следующие результаты:

1) Полученный действием оксалата аммония на  $[Cd2CS(NH_2)_2]Cl_2$

При высушивании до  $120^\circ$  вещество не теряло в весе

0,1568 г вещества дали	0,1176 г $CdSO_4$ , что соответствует	0,0634 г Cd
0,2308 г      »      » 0,1913 г $BaSO_4$ »      »	0,0263 г S	
0,1275 г      »      » 0,0258 г $CaO$ »      »	0,0405 г $C_2O_4$ "	

Найдено: Cd — 40,34%; S — 11,40%;  $C_2O_4$  — 31,76%

2) Полученный действием оксалата аммония на  $[Cd4CS(NH_2)_2]Cl_2$

0,1199 г вещества дали	0,0981 г $BaSO_4$ , что соответствует	0,0135 г S
0,1234 г      »      » 0,1041 г $BaSO_4$ »      »	0,0143 г S	
0,1942 г      »      » 0,4584 г $BaSO_4$ »      »	0,0218 г S	

Найдено: S — 11,26; 11,59; 11,23%

3) Полученный действием оксалата аммония на  $[Cd3CS(NH_2)_2]SO_4$

0,1262 г вещества дали	0,0942 г $CdSO_4$ , что соответствует	0,0508 г Cd
0,1957 г      »      » 0,1686 г $BaSO_4$ »      »	0,0232 г S	
0,1259 г      »      » 0,1068 г $BaSO_4$ »      »	0,0147 г S	

Найдено: Cd — 40,26%; S — 11,86; 11,68%

4) Полученный действием оксалата аммония на  $[Cd4CS(NH_2)_2]SO_4 \cdot 4H_2O$

0,1740 г вещества дали	0,1526 г $BaSO_4$ , что соответствует	0,0210 г S
Найдено: S — 12,07%		

Вычислено для  $[CdCS(NH_2)_2]C_2O_4$  (М. в. 276,53): Cd — 40,65%; S — 11,58%;  $C_2O_4$  — 31,82%

Данные анализа с достаточной убедительностью показывают, что при действии оксалата аммония на различные соединения кадмия с тиомочевиной получается одно и то же соединение, состав которого отвечает формуле  $[CdCS(NH_2)_2]C_2O_4$ .

Если на полученный оксалат подействовать соляной кислотой, то получается новый осадок с другим строением кристаллов, чем оксалат.

Анализ этого осадка дал следующие результаты:

0,1074 г вещества дали	0,0666 г $CdSO_4$ , что соответствует	0,0359 г Cd
0,0979 г      »      » 0,1384 г $BaSO_4$ »      »	0,0190 г S	

Найдено: Cd — 33,44%; S — 19,42%

Вычислено для  $[Cd2CS(NH_2)_2]Cl_2$  (М. в. 335,57): Cd — 33,49%; S — 19,52%

Результат опыта взаимодействия оксалата с соляной кислотой дает основание предположить, как я уже указывал выше, что приведенная формула оксалата  $[CdCS(NH_2)_2]C_2O_4$  является только эмпирической, на самом деле молекула этого соединения имеет в своем составе по крайней мере две молекулы тиомочевины, т. е. описываемый оксалат следует изображать более сложной формулой, например,  $[Cd_2CS(NH_2)_2]C_2O_4 \cdot CdC_2O_4$ .

### III. Действие роданистого аммония на различные соединения кадмия с тиомочевиной

При действии роданистого аммония на водные растворы тиомочевинных солей кадмия при температуре кипения, а равно и при комнатной температуре ( $20-25^\circ$ ), образуется белый осадок, состоящий из длинных тонких

игл. По форме кристаллов этот осадок получается совершенно одинаковый, независимо от того, сколько молекул тиомочевины содержит исходное соединение кадмия.

Полученный осадок плохо растворим в холодной воде и спирте, хорошо в горячей воде, и его можно перекристаллизовывать, без разложения, из горячей воды. Водный раствор его дает характерное красное окрашивание с ионом трехвалентного железа, что указывает на то, что ион  $\text{CNS}^-$  находится во внешней сфере комплекса. При высушивании ( $110-120^\circ$ ) вещество не теряет воду.

Анализ осадков, полученных при действии роданистого аммония на различные тиомочевинные соединения кадмия, дал следующие результаты:

1. Действие роданистого аммония на  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$

0,1429 г вещества дали 0,0789 г  $\text{CdSO}_4$ , что соответствует 0,0425 г Cd

0,1241 г      »      0,3024 г  $\text{BaSO}_4$       »      0,0415 г S

Найдено: Cd — 29,74%; S — 33,44%

2. Действие роданистого аммония на  $[\text{Cd}3\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$

0,4313 г вещества дали 0,0725 г  $\text{CdSO}_4$ , что соответствует 0,0389 г Cd

Найдено: Cd — 29,61%

3. Действие роданистого аммония на  $[\text{Cd}4\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

0,1544 г вещества дали 0,0892 г  $\text{CdSO}_4$ , что соответствует 0,0449 г Cd

0,1705 г      »      0,0934 г  $\text{CdSO}_4$       »      0,0503 г Cd

0,4063 г      »      0,0582 г  $\text{CdSO}_4$       »      0,0314 г Cd

Найдено: Cd — 29,69; 29,50; 29,54%

4. Действие роданистого аммония на  $[\text{CdCS}(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

0,4410 г вещества дали 0,0764 г  $\text{CdSO}_4$ , что соответствует 0,0412 г Cd

0,4002 г      »      0,2396 г  $\text{BaSO}_4$       »      0,0329 г S

Найдено: Cd — 29,22%; S — 32,83%

Вычислено для  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2](\text{CNS})_2$  (M. в. 380,79): Cd — 29,50%; S — 33,61%

Результаты анализов всех четырех осадков дают близкие между собою цифры содержания в них Cd и S, и на их основании можно с достаточной уверенностью полагать, что во всех описанных выше случаях образуется одно и то же соединение, состав которого выражается формулой  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2](\text{CNS})_2$ .

#### IV. Действие этилендиамина на тиомочевинные соединения кадмия

Мною было исследовано действие этилендиамина на  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Cd}4\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . С остальными тиомочевинными соединениями кадмия опыты не были проведены.

Для опытов оказалось удобнее брать не солянокислый этилендиамин или гидрат этилендиамина, а их смесь в таких количествах: 1 г солянокислого этилендиамина и 2 мл этилендиамингидрата на 1 г тиомочевинной соли.

При действии одного солянокислого этилендиамина реакция с дитиокарбамидом не шла вовсе, а с тетратиокарбамидом она приводила к образованию хлорида  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ .

В случае применения одного этилендиамингидрата оба тиомочевинных соединения при кипячении давали обильный желтый осадок, похожий на

CdS. Реакция проводилась в водном растворе при кипячении в течение 1— $1\frac{1}{2}$  час. После охлаждения и отфильтровывания от мути, если это было нужно, к раствору прибавлялся твердый KJ, и тогда почти моментально появлялся белый осадок, состоящий из микроскопически мелких октаэдров. Осадок отфильтровывался и промывался спиртом, в котором он мало растворим. По строению кристаллов осадок, полученный действием этилендиамина на  $[Cd2CS(NH_2)_2]Cl_2$ , совершенно одинаков с осадком, полученным действием этилендиамина на  $[Cd4CS(NH_2)_2]SO_4 \cdot 4H_2O$ .

Анализ их дал следующие результаты:

1. Вещество, полученное действием этилендиамина на  $[Cd2CS(NH_2)_2]Cl_2$ , с последующим осаждением иодистым калием.

При высушивании в течение 1—2 час. при  $110^\circ$  вещество не теряло в весе

0,1024 г	вещества	дали	0,0441 г	$CdSO_4$	что соответствует	0,0237 г	$Cd$
0,1562 г	»	»	0,0670 г	$CdSO_4$	»	»	0,0361 г $Cd$
0,4616 г	»	»	0,1565 г	$AgJ$	»	»	0,0846 г J
0,4865 г	»	»	0,1808 г	$AgJ$	»	»	0,0977 г J
0,4610 г	»	»	17,3 мл	$N_2$	при $p = 749$ мм и $t = 22^\circ$		

Найдено: Cd — 23,14; 23,41%; J — 52,35; 52,40%; N — 11,92%

2. Вещество, полученное действием этилендиамина на  $[Cd4CS(NH_2)_2] \cdot SO_4 \cdot 4H_2O$  с последующим осаждением иодистым калием.

0,4404 г	вещества	дали	0,0704 г	$CdSO_4$	что соответствует	0,0323 г	$Cd$
0,1501 г	»	»	0,1448 г	$AgJ$	»	»	0,0782 г J

Найдено: Cd — 23,05; J — 52,15%

Вычислено для  $[Cd2NH_2CH_2CH_2NH_2]J_2$  (М. в. 486,39): Cd — 23,41%; J — 52,49%; N — 11,52%

Из результатов анализа видно, что оба полученных осадка отвечают одной формуле, а именно:  $\underline{[Cd2NH_2CH_2CH_2NH_2]J_2}$ .

## V. Действие иодистого калия и аммония на тиомочевинные соединения кадмия

Мною было изучено действие иодидов калия и аммония на  $[Cd2CS(NH_2)_2]Cl_2$ ,  $[Cd3CS(NH_2)_2]SO_4$  и  $[Cd4CS(NH_2)_2]SO_4 \cdot 4H_2O$ . С другими тиомочевинными солями кадмия опыты не производились.

Оказалось, что если к насыщенным кипящим растворам, содержащим перечисленные соединения кадмия, прибавлять избыток иодистого калия или аммония, то при охлаждении раствора выпадают осадки, сходные между собой по своему внешнему виду: длинные шелковистые белые иглы.

Осадки очень хорошо растворимы в воде, даже холодной; в спирте растворимы хуже. По своим свойствам они отвечали полученным Рейнольдсом соединениям иодидов с тиомочевиной общей формулы  $Me^I J_4 CS(NH_2)_2$ .

Для анализа были взяты осадки, полученные действием иодистого калия и аммония на  $[Cd3CS(NH_2)_2]SO_4$ .

1. Вещество, полученное взаимодействием иодистого аммония с тритиомочевинным сульфатом кадмия:

При нагревании до  $120^\circ$  в течение 1—2 час. вещество не теряло в весе

0,1083 г	вещества	дали	0,2211 г	$BaSO_4$	что соответствует	0,0304 г S
0,1425 г	»	»	0,0741 г	$AgJ$	»	»
0,0738 г	»	»	18,6 мл	$N_2$	при $p = 754$ мм, $t = 22,3^\circ$	0,0401 г J

Найдено: S — 28,04%; J — 28,41%; N — 28,43%

Вычислено для  $NH_4J_4CS(NH_2)_2$  (М. в. 449,4): S — 28,48%; J — 28,24%; N — 28,04%

2. Вещество, полученное в результате взаимодействия иодистого калия с три-тиокарбомидсульфатом  $[Cd3CS(NH_2)_2]SO_4$ .  
 0,1197 г вещества дали 0,2359 г  $BaSO_4$ , что соответствует 0,0324 г S  
 Найдено: S — 27,07%  
 Вычислено для  $KJ4CS(NH_2)_2$  (М. в. 470,4): S — 27,21%

Таким образом, данные анализа показывают, что в результате взаимодействия тиомочевинных соединений кадмия с иодидами калия и аммония образуется соединение состава  $M_{\text{e}}^{\text{I}}J_4CS(\text{NH}_3)_2$ .

## VI. Действие аммиака на тиомочевинные соединения бадана

Мною было изучено действие водного раствора аммиака и хлористого аммония на дитиокарбамидхлорид кадмия  $[Cd2CS(NH_3)_5]Cl_2$ .

Для опыта был приготовлен раствор, содержащий 1 г испытуемой соли, 1 г хлористого аммония, 2 мл 25%-ного водного раствора аммиака в 25 мл воды. Раствор нагревался до температуры кипения и поддерживался при этой температуре в течение 1 часа.

Частично происходило разложение тиомочевинной соли и выпадал желтый осадок, который отфильтровывался. После охлаждения фильтрата из него выпадал белый осадок, состоящий из округлых кристаллов, плохо растворимых в воде и спирте.

Анализ вещества дал следующий результат:

При нагревании до 120° в течение 1–2 час. не замечалось изменения в весе

0,1235 г вещества дали 0,1186 г  $\text{CdSO}_4$ , что соответствует 0,0640 г  $\text{Cd}$   
 0,1210 г      »      » 0,1580 г  $\text{AgCl}$       »      » 0,0390 г  $\text{Cl}$   
 0,1123 г      »      » 0,1459 г  $\text{AgCl}$       »      » 0,0360 г  $\text{Cl}$   
 0,00279 г      »      » 0,333 мг  $\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}$  в 728 мл в.т. 482

Найдено: Cd = 51,78%; Cl = 32,30; 32,06%; N = 13,32%

Вычислено для Cd(2NH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> (M, в. 217,33); Cd—51,72%; Cl—32,22%; N—12,90%.

При замене  $[Cd2CS(NH_2)_2]Cl_2$  на  $[Cd3CS(NH_2)_2]SO_4$  и  $[Cd4CS(NH_2)_2]SO_4 \cdot 4H_2O$  в опытах с хлористым аммонием и аммиаком, проводимых аналогично предыдущим, мне не удалось получить определенного результата.

Если хлористый аммоний заменить уксуснокислым аммонием, то в результате реакции его с тиомочевинными соединениями кадмия образуется раствор, из которого при добавлении соляной кислоты можно было выделить смесь кристаллов  $Cd_2NH_3Cl_2$  и  $[Cd_2CS(NH_3)_2]Cl_2$ .

## VII. Действие мочевины на $[Cd2CS(NH_3)_3]Cl_2$

Для изучения действия мочевины на дитиокарбамидхлорид кадмия я кипятил приблизительно полчаса водный раствор, содержащий оба соединения в равных весовых количествах. После охлаждения из раствора выделялся осадок, похожий по форме кристаллов на исходную соль кадмия:  $[Cd_2CS(NH_3)_6]Cl_2$ .

Анализ вещества дал следующий результат:

0,1184 г вещества дали 0,1686 г BaSO<sub>4</sub>, что соответствует 0,0232 г S.

Найдено: S - 19,55%

Вычислено для  $[Cd2CS(NH_2)_2]Cl_3$  (M. в. 335,57): S = 19,52%

Таким образом видно, что состав вещества не изменялся при действии на него мочевины в указанных мною условиях.

## ВЫВОДЫ

1. Получены новые соединения кадмия с тиомочевиной, имеющие следующие эмпирические формулы:  $\text{Cd}4\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cd}4\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdCS}(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CdCS}(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

2. Изучено действие различных заместителей на перечисленные выше соединения, а также и на соединения кадмия с тиомочевиной, полученные ранее другими исследователями.

3. Показано, что из всех соединений кадмия с тиомочевиной наиболее химически прочными являются те, в состав которых входят две молекулы тиомочевины, но и эти две молекулы могут быть замещены на аммиак и этилендиамин при простом нагревании водных растворов тиомочевинных солей кадмия с указанными веществами. Эта малая прочность связи молекул тиомочевины с кадмием в водном растворе отличает описываемые соединения от соответствующих соединений платиновых металлов.

4. На основании изученных свойств высказано предположение, что в различных тиомочевинных соединениях кадмия только две молекулы тиомочевины находятся во внутренней сфере, и в связи с этим для описываемых соединений предложены следующие формулы:  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2] 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2] 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \text{SO}_4\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cd}2\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{CdC}_2\text{O}_4$ .

Поступило в редакцию  
16 февраля 1950 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков. О сложных металлических основаниях. ЖРФХО, 1893, **25**, 565, 693.
2. Л. А. Чугаев. Bull. Soc. chim. France, (4) 23, 377.
3. В. В. Лебединский и В. С. Волков. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1935, вып. 12, 80.
4. В. В. Лебединский, Е. С. Шапиро и П. П. Касаткина. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1935, вып. 12, 93.
5. Maly. Ber., 9, 172.
6. C. Mahr. Angew. Chem., 1937, 50, 412.
7. A. Rosenheim u. I. Meuseg. Z. f. anorg. Chem., 1906, 49, 19.
8. А. Г. Елициур. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1948, вып. 22, 149.
9. I. E. Reynolds. Ann. Chem. Pharm., 1869, 150, 232.
10. L. Wöhler u. L. Meltz. Z. f. anorg. Chem., 1924, 138, 368.