

И. А. ФЕДОРОВ

СОЕДИНЕНИЯ КАДМИЯ С О-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

В одной из предыдущих работ — о соединениях кадмия с тиомочевиной [1] — мною было отмечено, что соединения эти по своим свойствам значительно отличаются от тиокарбамидов типичных комплексообразователей, например платины, ее спутников и других металлов восьмой группы периодической системы. Повидимому, эти особенности связаны со свойствами самого кадмия как комплексообразователя, и можно предполагать, что и другие соединения кадмия, принимаемые обычно за комплексные, также имеют некоторые особенности, обусловленные химической природой этого элемента.

В настоящей работе изложены результаты исследований соединений кадмия с некоторыми органическими аминами. Из органических аминов меня в первую очередь заинтересовали те, которые имеют в своем составе две аминогруппы и способны образовать пяти- или шестичленный цикл. По правилу Л. А. Чугаева [2] такие комплексные соединения должны обладать значительной прочностью.

Соединения кадмия с аминами жирного ряда, именно с этилендиамином, были в свое время достаточно хорошо изучены Вернером [3] и Курнаковым [4]. Из циклических аминов интерес в качестве аддента представляет о-фенилендиамин. Если предположить, что связь этого диамина с центральным атомом осуществляется через обе аминогруппы, то мы имели бы пятичленный замкнутый цикл и получили бы достаточно прочное комплексное соединение. Сравнивая его свойства с свойствами соответствующих соединений с пара- и мета-фенилендиамином, можно легко проследить влияние расположения аминогрупп на прочность образующихся комплексов.

Свойства фенилендиаминов как аддендов до настоящего времени изучены вообще мало, и комплексные соединения, содержащие их, описаны для небольшого количества металлов. Таковы соединения платины [5], палладия [6] и некоторых других.

Наиболее подробно изучены фенилендиаминовые соединения палладия. Впервые получивший их Гутбир показал, что палладий образует с ортофенилендиамином соли типа  $PdC_6H_4(NH_2)_2Cl_2$ , а с мета- и пара- — типа  $PdCl_2C_6H_4(NH_2HCl)_2$ .

Соединения палладия с о-фенилендиамином довольно прочны и отнесены Гутбирем к комплексным; с мета- и пара-изомерами палладий образует менее прочные соединения.

По моим наблюдениям, о-фенилендиамин при соответствующих условиях дает кристаллические осадки со многими металлами — кадмием, медью, ртутью, цинком и др. С кадмием о-фенилендиамин довольно легко образует

соединения, в состав которых входят одна, две и три молекулы этого диамина. Соединения, содержащие одну молекулу о-фенилендиамина типа  $\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{X}_2$ , повидимому, менее прочны, чем другие соединения кадмия с о-фенилендиамином, и в некоторых случаях легко переходят (например, хлорид  $\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ) в дифенилендиаминаты, которые достаточно устойчивы, не изменяются в водных растворах при температуре кипения и хорошо перекристаллизовываются. Из соединений этого типа мною были получены: сульфат  $\text{Cd}2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , хлорид  $\text{Cd}2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ , иодид  $\text{Cd}2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{J}_2$ , нитрат  $\text{Cd}2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2(\text{NO}_3)_2$  и роданид  $\text{Cd}2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2(\text{CNS})_2$ .

Соединения третьего типа, содержащие три молекулы этого диамина, получаются труднее, чем моно- и дифенилендиамины. Мне удалось получить только сульфат состава  $\text{Cd}3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Он был приготовлен действием избытка о-фенилендиамина на дифенилендиаминкадмийсульфат  $\text{Cd}2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$ . Получить трифенилендиамин кадмия с другими анионами не удалось, так как во всех случаях кроме сульфатов исходные дифенилендиамины кадмия, при действии на них избытка фенилендиамина, оставались неизменными и не переходили в трифенилендиамины. Не удалось также и попытки заменить сульфат-ион в трифенилендиаминкадмийсульфате на другой анион путем реакции обмена с хлоридами, иодидами и другими солями.

Все соединения кадмия с о-фенилендиамином легко растворимы в кислотах и щелочах. Растворы эти в кислотах имеют обычно темножелтую, а в щелочах светложелтую окраску. Эти перемены окраски свойственны самому о-фенилендиамину.

Только растворы описываемых соединений в соляной кислоте окрашены в розово-фиолетовый цвет. При выпаривании таких растворов мне удалось выделить кристаллический осадок розово-фиолетового цвета, сохраняющий эту окраску и после 3-кратной перекристаллизации из горячей воды. Состав этого соединения отвечает формуле двойной соли  $4\text{CdCl}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ .

С целью изучения прочности связи молекулы о-фенилендиамина с центральным атомом кадмия была исследована возможность замещения о-фенилендиамина на другие аддэнды, обычно применяемые в химии комплексных соединений: аммиак, этилендиамин, тиомочевину.

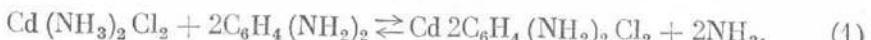
Перехожу к изложению выводов из этих исследований.

## 1. Взаимодействие с аммиаком

Для исследования способности молекул о-фенилендиамина и аммиака замещать друг друга в кадмievых соединениях, было изучено как действие о-фенилендиамина на аммиачные соединения кадмия, так и аммиака на фенилендиаминовые соединения. Опыты первого типа показали, что если к воде с находящимся в ней осадком диамминкадмиихлорида ( $\text{Cd}2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ ) прибавлять о-фенилендиамин, то диамминкадмиихлорид (соль сама по себе трудно растворимая в холодной и горячей воде) начинает растворяться (быстро — при нагревании и медленно — в течение 2—3 суток — при комнатной температуре). Из раствора при легком упаривании выделяется дифенилдиаминкадмиихлорид [ $\text{Cd}2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ].

Переход трудно растворимого осадка диаминихлорида в более растворимый дифенилдиаминихлорид может быть объяснен тем, что здесь образуется новый комплексный ион  $[\text{Cd}2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]^{+}$ . Действие водного раствора аммиака на дифенилендиаминкадмиихлорид менее ясно. Здесь также замечено, что это соединение кадмия гораздо лучше растворимо в

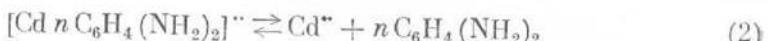
присутствии аммиака, чем в чистой воде, но при этом образуются, повидимому, высшие, хорошо растворимые амины кадмия, выделить которые из раствора в чистом виде мне не удалось. При выщаривании такого раствора на его поверхности образуется налет, состоящий из характерных микроскопически мелких округлых зернышек диамминкадмиодихлорида. Образование этого диаммина здесь, повидимому, надо считать вторичным явлением: по всей вероятности, он образуется вследствие улетучивания аммиака и разрушения мало прочных высших аминов кадмия. Таким образом, изучение реакции взаимодействия о-фенилендиамина и аммиака в соединениях кадмия показало, что здесь имеет место обратимая реакция:



ход которой зависит от количества применяемых аммиака и о-фенилендиамина.

## 2. Взаимодействие с этилендиамином

Опыты, поставленные с целью изучения взаимодействия молекул этилендиамина и фенилендиамина в их соединениях с кадмием, показали, что при действии этилендиамингидрата наmono-, ди- и трифенилендиаминаты кадмия образуется триэтилендиамин  $\text{Cd}_3\text{EnX}_2$ . Это постоянное количество молекул этилендиамина в конечных продуктах реакции указывает, что здесь не происходит обмена между молекулой этилендиамина и фенилендиамина, а молекулы этилендиамина присоединяются, повидимому, к свободному иону кадмия, в значительном количестве присутствующему в водном растворе фенилендиаминаты кадмия, вследствие разложения непрочного комплексного иона  $[\text{Cd } n \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]^{+}$  по уравнению



Свободный ион кадмия реагирует с молекулами этилендиамина, давая более прочный комплексный ион  $[\text{Cd } 3\text{En}]^{+}$ . Образование его еще более сдвигает равновесие (2) вправо.

## 3. Взаимодействие с тиомочевиной

Опыты показали, что взаимодействие молекул о-фенилендиамина с молекулами тиомочевины в соединениях кадмия представляет обратимую реакцию. Были изучены реакции о-фенилендиамина с различными тиокарбамидами кадмия, имеющими в своем составе две, три и четыре молекулы тиомочевины, а также действие тиомочевины на mono-, ди- и трифенилендиаминаты кадмия. Отмечена любопытная особенность описываемых реакций: оказалось, что на состав образующихся соединений влияет анион исходной соли кадмия; в случае хлоридов я всегда получал соединения однородного состава, т. е. содержащие или только молекулы тиомочевины, или только о-фенилендиамина. Если же исходная соль была сульфатом, то в состав получаемого соединения входили и молекулы тиомочевины и молекулы о-фенилендиамина.

Так удалось получить дифенилендиаминтиокарбамидкадмиосульфат состава:  $\text{Cd}2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{ThioSO}_4$  (Thio обозначает  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ). Соль эта при избытке тиомочевины присоединяет еще одну молекулу ее и переходит в дифенилендиаминдитиокарбамидкадмиосульфат, отвечающий формуле  $\text{Cd}2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{2ThioSO}_4$ .

Образование смешанных соединений кадмия при действии о-фенилендиамина на тиокарбамидкадмиосульфат можно объяснить тем, что молекулы тиомочевины в этих соединениях отличаются друг от друга по своему положению в комплексе: одни связаны с атомом кадмия, а другие с сульфатным ионом и связь у первых слабее, чем у вторых. Это предположение о связи одной или нескольких молекул тиомочевины с сульфат-ионом в тиокарбамидах кадмия было высказано мною еще ранее для объяснения некоторых особенностей этих соединений [2].

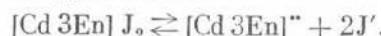
Уже на основании изучения химических свойств описываемых соединений кадмия можно сделать вывод, что молекулы о-фенилендиамина слабо связаны с центральным атомом кадмия, образующиеся комплексы легко разлагаются в водном растворе и молекулы о-фенилендиамина легко могут замещаться на другие молекулы и ионы. Определения некоторых физико-химических величин для о-фенилендиаминатов кадмия также указывают на их малую прочность. В этом отношении особенно показательны средние величины ионов в водных растворах, определенные криоскопическим методом. Эти величины приведены в табл. 1. Кроме фенилендиаминовых соединений в таблице приводятся для сравнения данные, относящиеся и к некоторым другим солям кадмия.

Таблица 1

Формула	Молекулярный вес <i>M</i>	Найденная средняя величина частиц <i>X</i>	<i>i</i> = $\frac{M}{X}$	Ближайшее целое число
Cd3EnJ <sub>2</sub>	544,9	180	3,02	3
Cd2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>	399,0	76,5	5,21	5
Cd2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	424,4	106,5	4,00	4
Cd3C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	532,4	130,1	4,10	4
CdC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	287,3	67,2	4,3	4
Cd2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>	370	71	5,2	5
Cd2ThioCl <sub>2</sub>	335,9	84	4	4
Cd2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ThioSO <sub>4</sub>	577,45	110	5,25	5

Примечание. En обозначают CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> — CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>; Thio — CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

По приведенным в табл. 1 данным можно судить о состоянии соединений кадмия в водных растворах. Например, из таблицы видно, что для триэтилендиаминокадмиоидида найденная криоскопическим способом средняя величина частицы этого соединения в водном растворе составляет  $\frac{1}{3}$  молекулярного веса, т. е. триэтилендиаминокадмиоидид распадается на три иона, очевидно по уравнению:



Отсюда можно заключить, что соединение это имеет устойчивый в водной среде комплексный ион [Cd 3En]". Наоборот, средние величины ионов фенилендиаминовых и анилиновых соединений кадмия показывают, что эти соединения в водном растворе не имеют устойчивых комплексных ионов: они распадаются на все свои составные части (исключение составляет только трифенилендиаминовый сульфат). У дитиокарбамидкадмиохлорида (Cd2ThioCl<sub>2</sub>) и смешанного дифенилендиаминдитиокарбамида кадмиосульфата

$(Cd2C_6H_4(NH_2)_22ThioSO_4)$  средние величины ионов, определенных криоскопически, дают возможность предположить, что у них в водном растворе частично сохраняются комплексные ионы.

В самом деле, первое соединение  $(Cd2ThioCl_2)$  имеет в своем составе пять частиц (кадмий, две тиомочевины, два хлора), второе соединение  $(Cd2C_6H_4(NH_2)_22ThioSO_4)$  — шесть частиц (кадмий, две молекулы фенилендиамина, две тиомочевины и сульфат-ион), а количество частиц в водном растворе по криоскопическим данным для первого соединения равно четырем, для второго — пяти.

В. М. Езучевской (лаборатория М. М. Якшина) были определены величины молекулярной электропроводности фенилендиаминатов кадмия. Полученные данные приведены в табл. 2.

Как показывает табл. 2, молекулярная электропроводность описываемых соединений мало отличается от простых, некомплексных сульфатов и хлоридов кадмия.

Таблица 2

$CdCl_2$		$CdC_6H_4(NH_2)_2Cl_2$		$CdSO_4$		$Cd2C_6H_4 \cdot (NH_2)_2SO_4$		$Cd3C_6H_4 \cdot (NH_2)_2SO_4$	
$v$	$\mu$	$v$	$\mu$	$v$	$\mu$	$v$	$\mu$	$v$	$\mu$
256	182,0	250	170,3	80	122,5	100	112,5	100	119
502	197,94	500	184,6	200	150,7	200	130,7	200	190
1020	212,25	1000	209,0	400	170,8	400	159,2	400	156,6

Итак, и химические, и физико-химические свойства, характеризующие состояние о-фенилендиаминатов кадмия в водных растворах, дают возможность сделать вывод, что в описываемых соединениях молекулы о-фенилендиамина слабо связаны с центральным атомом кадмия. Если предположить, что связь эта осуществляется через  $NH_2$ -группы, и принять во внимание положение аминогрупп в о-фенилендиамине, дающее возможность образовать 5-членный цикл с ионом металла, то следовало ожидать, согласно правилу циклов Л. А. Чугаева, существование прочных соединений о-фенилендиамина с кадмием. Пример этилендиамина, действительно образующего прочное комплексное соединение с кадмием, показывает, что правило циклов распространяется и на кадмиеевые соединения. Малая прочность о-фенилендиаминов кадмия объясняется, возможно, тем, что о-фенилендиамин соединяется с центральным атомом кадмия только через одну аминогруппу и циклов не образует. На это указывает и сходство описываемых солей с анилиновыми соединениями кадмия. В дальнейшем предполагается исследовать способность кадмия образовывать соединения с мета- и пара-фенилендиаминами и сравнить их свойства со свойствами о-фенилендиаминатов кадмия. Это в значительной степени поможет выяснению вопроса о строении описываемых фенилендиаминатов кадмия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### I. Монофенилендиаминовые соединения

Соединения, содержащие в своем составе только одну молекулу о-фенилендиамина, образуются при взаимодействии на холода водного раствора солей кадмия с о-фенилендиамином, растворенным в спирте или ацетоне. Таким образом, были получены монофенилендиаминкадмииодид

$(CdC_6H_4(NH_2)_2J_2)$  и монофенилендиаминкадмииодид ( $CdC_6H_4(NH_2)_2Cl_2$ ). Опыты с сульфатом кадмия, проводимые в таких же условиях, давали ди- и трифенилендиаминкадмииосульфат, но моносоединений получить не удалось. Аналогичные опыты с другими солями кадмия не производились.

### Монофенилендиаминкадмииодид

Если смешать на холода водный раствор иодистого кадмия (содержащий, например, 2—3 г этой соли в 20—25 мл воды) со спиртовым раствором о-фенилендиамина (1—2 г о-фенилендиамина в 20—25 мл спирта), то моментально выпадает труднорастворимый в холодной воде белый осадок, состоящий из микроскопически мелких иголочек. В кипящей воде осадок растворяется лучше.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

При температуре 110—120° вещество не теряет в весе.

0,1218 г	вещества	дали	0,0534 г	$CdSO_4$
0,1596 г	»	»	0,0685 г	$CdSO_4$
0,1191 г	»	»	0,0517 г	$CdSO_4$
0,1592 г	»	»	0,0701 г	$CdSO_4$
0,2313 г	»	»	0,2309 г	$AgJ$
0,1208 г	»	»	0,1193 г	$AgJ$
0,1728 г	»	»	0,1717 г	$AgJ$
0,00810 г	»	»	0,451 мл $N_2$	при $t = 21,5^\circ$ и $p = 750$ мм
0,00718 г	»	»	0,390 мл $N_2$	» $t = 18,2^\circ$ и $p = 755$ мм

Найдено: Cd — 23,64%; 23,14%; 23,41%; 23,74%; J — 53,97%; 53,38%; 53,71%;

N — 6,26%; 6,25%;

Вычислено для  $CdC_6H_4(NH_2)_2J_2$ : M = 474,4; Cd — 23,69%; J — 53,50%; N — 5,92%

Таким образом, данные анализа позволяют приписать полученному веществу формулу  $CdC_6H_4(NH_2)_2J_2$ .

### Монофенилендиаминкадмииодид

Для получения этого соединения было взято 2 г хлористого кадмия, растворенного в 20 мл воды, и к раствору при комнатной температуре 18—20° прибавлено понемногу спиртового раствора о-фенилендиамина (1 г в 15 мл спирта). При этом очень скоро замечалось выделение белого осадка, состоявшего из микроскопически мелких иголочек. Осадок заметно растворим в воде. После отфильтровывания он промывался спиртом или ацетоном.

Анализ полученного воздушно-сухого вещества дал следующие результаты:

При температуре 110—120° вещество не теряет в весе.

0,1321 г	вещества	дали	0,0944 г	$CdSO_4$
0,1218 г	»	»	0,0869 г	$CdSO_4$
0,01546 г	»	»	0,1503 г	$AgCl$
0,1773 г	»	»	0,1753 г	$AgCl$
0,00719 г	»	»	0,617 мл $N_2$	при $t = 23,8^\circ$ и $p = 755$ мм
0,00521 г	»	»	0,480 мл $N_2$	» $t = 23,5^\circ$ и $p = 751$ мм

Найдено: Cd — 38,53%; 38,47%; Cl — 24,05%; 24,46%; N — 9,62%; 10,29%;

Вычислено для  $CdC_6H_4(NH_2)_2Cl_2$ : M = 291,33; Cd — 38,59%; Cl — 24,34%;

N — 9,61%

Таким образом, данные анализа подтверждают для полученного вещества формулу  $CdC_6H_4(NH_2)_2Cl_2$ .

Величины молекулярной электропроводности полученного монофенилендиаминкадмиихлорида при разном разведении были уже приведены в табл. 2.

### Свойства монофенилендиаминовых соединений кадмия

1. Монофенилендиаминкадмиихлорид представляет собой малопрочное соединение, превращающееся в дифенилендиаминкадмиихлорид при перекристаллизации из горячей воды и даже при вышаривании в вакууме при комнатной температуре насыщенных водных растворов монофенилендиаминхлорида. Это превращение заметно даже на глаз, так как белый игольчатый осадок монофенилендиаминхлорида переходит в желтое вещество, состоящее из тонких пластинок, характерных для дифенилендиаминхлорида. Анализ вещества, полученного от перекристаллизации монофенилендиаминкадмиихлорида, подтверждает это наблюдение.

0,1069 г вещества дали 0,0560 г  $CdSO_4$

0,1496 г      »      » 0,1080 г  $AgCl$

Найдено: Cd — 28,24%; Cl — 17,86%

Вычислено для  $Cd_2C_6H_4(NH_2)_2Cl_2$ : M = 399,3; Cd — 28,15%; Cl — 17,76%

2. Монофенилендиаминкадмииодид более устойчив в водных растворах, чем предыдущее соединение, и может быть перекристаллизован из горячей воды без разложения или превращения в другое вещество; но при действии некоторых реагентов, добавленных к раствору, он все же легко переходит в дифенилендиаминовые соединения. Это показывает, например, следующий опыт: к горячему водному раствору, содержащему 2 г монофенилендиаминкадмииодида, было прибавлено 2 г роданистого аммония; при остыании из раствора выделялся осадок, состоявший из микроскопически мелких изогнутых палочек, характерных для дифенилендиаминкадмииодида.

Анализ этого вещества дал следующие результаты:

При температуре 110—120° вещество меняет свой цвет и теряет около 1% в весе. Повидимому, при этой температуре вещество начинает уже разлагаться.

0,01062 г воздушно-сухого вещества дали 0,0510 г  $CdSO_4$

0,1137 г      »      » 0,0532 г  $CdSO_4$

0,1018 г      »      » 0,0761 г  $AgCNS$

0,1328 г      »      » 0,0992 г  $AgCNS$

0,00308 г      »      » 0,491 мл  $N_2$  при  $t = 18^\circ$  и  $p = 753$  мм

0,00413 г      »      » 0,676 мл  $N_2$       »       $t = 21,4^\circ$  и  $p = 751$  мм

Найдено: Cd — 25,23%; 25,90%; CNS — 26,16%; 26,14%; N — 18,31%; 18,42%

Вычислено для  $Cd_2C_6H_4(NH_2)CNS$ : M = 445,2; Cd — 25,25%; CNS — 26,06%; N — 18,87%

3. Как монофенилендиаминхлорид, так и монофенилендиаминоидид кадмия под действием этилендиамингидрата переходят в триэтилендиаминовые соединения кадмия. Так, например, в одном из опытов к одному грамму монофенилендиаминхлорида, растворенному в 10 мл воды при комнатной температуре, были прибавлены 1 мл этилендиамингидрата и затем некоторое количество иодистого калия. От иодистого калия моментально выпадал осадок, состоящий из микроскопически мелких бесцветных призмочек.

Анализ полученного осадка дал следующие результаты:

При температуре 110—120° вещество в весе не теряет.

0,1002 г вещества дали 0,0388 г CdSO<sub>4</sub>

0,1704 г      »      »      0,0661 г CdSO<sub>4</sub>

0,4129 г      »      »      0,0972 г AgJ

Найдено: Cd — 20,88%; 20,92%; J — 46,54%

Вычислено для Cd3EnJ<sub>2</sub>: M = 546,4; Cd — 20,53%; J — 46,46%

Таким образом, данные анализа подтверждают образование в описанных условиях Cd3EnJ<sub>2</sub>.

4. При действии тиомочевины на монофенилендиамины кадмия в проведенных опытах всегда получались дитиокарбамиды кадмия. Образования монотиокарбамидов, как следовало бы ожидать, если бы реакция сводилась к простому обмену молекул о-фенилендиамина на тиомочевину, наблюдать не удалось, хотя в опытах применялись различные весовые отношения обоих реагентов. Опыты проводили в водной среде при нагревании (60—70°). При остывании раствора из него выпадал осадок из бесцветных или слабоокрашенных в розовый цвет микроскопически мелких призмочек.

В качестве примера привожу данные анализа вещества, полученного при взаимодействии тиомочевины и монофенилендиаминхлорида кадмия.

0,01202 г воздушно-сухого вещества дали после окисления азотной кислотой

0,4736 BaSO<sub>4</sub>

0,1190 г дали 0,4719 г BaSO<sub>4</sub>

0,1116 г      »      0,0700 г CdSO<sub>4</sub>

Найдено: Cd — 33,82%; S — 19,83%; 19,84%

Вычислено для Cd2CS (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: M = 335,57; Cd — 33,49%; S — 19,52%

Таким образом, анализ вещества доказывает образование дитиокарбамида состава Cd2ThioCl<sub>2</sub>.

## II. Дифенилендиаминовые соединения кадмия

Соединения кадмия, содержащие две молекулы о-фенилендиамина, были получены путем смешивания горячих водных растворов о-фенилендиамина и соответствующей соли кадмия. Оба реагента брались в равных весовых количествах, что соответствовало приблизительно двум молекулам о-фенилендиамина на одну молекулу соли кадмия. При остывании полученной смеси быстро выпадал осадок соответствующего дифенилендиамина кадмия.

### Дифенилендиаминкадмиосульфат

Для получения этой соли смешивали два кипящих водных раствора по 25—30 мл каждый, содержащие 3 г сульфата кадмия и 3 г о-фенилендиамина. При охлаждении смеси выделялся почти белый осадок, состоящий из микроскопически мелких иголочек. Отфильтрованный осадок промывали холодной водой и спиртом. Этот осадок без изменения мог быть перекристаллизован из горячей воды.

Анализ осадка дал следующие результаты:

0,1164 г воздушно-сухого вещества при 120° потеряли 0,0049 г

0,3637 г      »      »      120      »      0,0157 г

0,1151 г      »      »      дали 0,0546 г CdSO<sub>4</sub>

0,1297 г      »      »      0,0614 г CdSO<sub>4</sub>

0,1551 г      »      »      0,0740 г CdSO<sub>4</sub>

0,1213 г	воздушно-сухого вещества	дали	0,0640 г	BaSO <sub>4</sub>
0,01165 г	»	»	0,0630 г	BaSO <sub>4</sub>
0,1523 г	»	»	17,3 мл	N <sub>2</sub> при $t = 21,8^\circ$ и $p = 762$ мм
0,00632 г	»	»	0,70 мл	N <sub>2</sub> » $t = 22,1^\circ$ и $p = 745,5$ мм
Найдено:	Cd — 25,58%; 25,53%; 25,73%; S — 7,24%; 7,43%; N — 12,83%; 12,23%; H <sub>2</sub> O — 4,12%; 4,27%			
Вычислено для	Cd <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O:	M = 442,81;	Cd — 25,40%; S — 7,23%; N — 12,65%; H <sub>2</sub> O — 4,07%	

Таким образом, полученные данные анализа подтверждают правильность формулы: Cd<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

Величина молекулярной электропроводности дифенилдиаминсульфата приведена в табл. 2.

### Дифенилдиаминкадмиихлорид

Это соединение получали путем смешивания горячих водных растворов, содержащих одинаковые весовые количества о-фенилдиамина и хлорида кадмия. При остывании полученного смешанного раствора выпадает светло-коричневый с серебристым блеском осадок, состоящий из микроскопически малых пластинок.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

При 110—120° вещество не теряет в весе.

0,1295 г	вещества	дали	0,0673 г	CdSO <sub>4</sub>
0,1231 г	»	»	0,0645 г	CdSO <sub>4</sub>
0,2712 г	»	»	0,1863 г	AgCl
0,1019 г	»	»	12,6 мл	N <sub>2</sub> при $t = 12^\circ$ и $p = 724$ мм
Найдено:	Cd — 28,03%; 28,25%; Cl — 17,91%; N — 13,89%			
Вычислено для	Cd <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :	M = 399,3; Cd — 28,45%; Cl — 17,76%; N — 14,02%		

Данные анализа позволяют принять для полученного вещества указанную формулу.

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

<i>v</i>	$\mu$
200 л / м	163,6 $\Omega^{-1}$ / см <sup>2</sup>
400 »	187,6 »
500 »	206,8 »
1600 »	228,8 »

Как видно из приведенных данных, молекулярная электропроводность дифенилдиаминкадмиихлорида сильно изменяется при разведении и близка к молекулярной электропроводности CdCl<sub>2</sub> (см. табл. 2).

### Дифенилдиаминкадмиобромид

При смешивании кипящих водных растворов о-фенилдиамина и бромида кадмия, содержащих равные по весу количества обоих реагентов, моментально выпадает зеленовато-серый осадок, состоящий из довольно крупных, видимых простым глазом, иголочек. Осадок мало растворим в воде и спирте. Анализ его дал следующие результаты:

При нагревании до 120° вещество не теряет в весе.

0,1558 г	вещества	дали	0,1210 г	AgBr
0,2382 г	»	»	0,1822 г	AgBr
0,1331 г	»	»	0,0569 г	CdSO <sub>4</sub>
0,1194 г	»	»	0,0508 г	CdSO <sub>4</sub>
0,00489 г	»	»	0,485 мл N <sub>2</sub>	при <i>t</i> = 21,3° и <i>p</i> = 785 мм
0,00666 г	»	»	0,660 мл N <sub>2</sub>	» <i>t</i> = 21,4° и <i>p</i> = 754 мм

Найдено: Cd — 22,97%; 22,93%; Br — 33,05%; 32,55%; N — 11,23%; 11,24%  
 Вычислено для Cd<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: M = 488,24; Cd — 23,02%; Br — 32,73%; N — 11,48%

Полученные результаты анализа подтверждают принятую для описываемого соединения формулу: Cd<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.

### Дифенилендиаминкадмионид

Это соединение получали точно таким же способом, как описанный выше дифенилендиаминбромид кадмия. Дифенилендиаминоид кадмия представляет собой зеленый труднорастворимый в холодной воде и спирте осадок, состоящий, как это видно под микроскопом, из мелких иголочек.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

Вещество не теряет в весе при нагревании до 110—120°C.

0,1005 г	вещества	дали	0,0367 г	CdSO <sub>4</sub>
0,1632 г	»	»	0,0584 г	CdSO <sub>4</sub>
0,1103 г	»	»	0,0908 г	AgJ
0,0042 г	»	»	0,36 мл N <sub>2</sub>	при <i>t</i> = 25,7° и <i>p</i> = 751 мм

Найдено: Cd — 19,70%; 19,30%; J — 44,50%; N — 9,45%

Вычислено для Cd<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>: M = 582,27; Cd = 19,31%; J — 43,61%; N — 9,61%

### Дифенилендиаминкадмионитрат

Дифенилендиаминкадмионитрат получается подобно предыдущим соединениям. Он представляет собой вещество зеленоватого цвета, состоящее из мелких квадратных пластинок. Зеленоватый цвет вещества, вероятно, зависит от примесей продуктов окисления о-фенилендиамина, но он стойко удерживается при повторных перекристаллизациях.

Анализ вещества дал следующие результаты:

При нагревании до 120° вещество не теряет в весе.

0,1000 г	вещества	дали	0,0451 г	CdSO <sub>4</sub>
0,00474 г	»	»	0,745 мл N <sub>2</sub>	при <i>t</i> = 17° и <i>p</i> = 755 мм
0,00532 г	»	»	0,833 мл N <sub>2</sub>	» <i>t</i> = 19,5° и <i>p</i> = 755 мм

Найдено: Cd — 24,32%; N — 18,03%; 17,90%

Вычислено для CdC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: M = 452,4; Cd — 24,85%; N — 18,53%

Данные анализа довольно близко подходят к написанной выше формуле.

### III. Трифенилендиаминкадмиосульфат

Это соединение получали действием избытка о-фенилендиамина (раза в 2—3 больше, чем при получении соответствующего дифенилендиамина) на сульфат кадмия или действием о-фенилендиамина на полученный уже дифенилендиаминкадмиосульфат, путем смешивания горячих водных растворов, содержащих указанные реагенты.

Трифениллендиаминкадмиосульфат представляет собой светло-желтое вещество, состоящее из довольно крупных, видимых невооруженным глазом, квадратных пластинок. Он мало растворим в холодной воде и спирте.

Анализ его дал следующие результаты:

0,0932 г	воздушно-сухого вещества	дали	0,0350 г	$\text{CdSO}_4$
0,1481 г	»	»	»	0,0553 г $\text{CdSO}_4$
0,4212 г	»	»	»	0,0464 г $\text{CdSO}_4$
0,1040 г	»	»	»	0,0393 г $\text{CdSO}_4$
0,1407 г	»	»	»	0,0602 г $\text{BaSO}_4$
0,1033 г	»	»	»	0,0429 г $\text{BaSO}_4$
0,1041 г	»	»	»	0,0438 г $\text{BaSO}_4$
0,1120 г	»	»	»	0,0473 г $\text{BaSO}_4$
0,00316 г	»	»	»	0,431 мл $\text{N}_2$ при $t = 19^\circ$ и $p = 738$ мм
Найдено: Cd — 20,25%; 20,13%; 20,64%; 20,38%; S — 5,88%; 5,71%; 5,77%; 5,80%; N — 15,13%				
Вычислено для $\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : M = 551,01; Cd — 20,38%; S — 5,81%; N — 15,24%				

Определение количества воды было произведено А. Г. Елицуром по предложенному им методу [7] и было найдено равным 2,70%. По теории для  $\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  количество воды равно 3,25%.

Из анализа видно, что вещество отвечает формуле:



При нагревании в сушильном шкафу при температуре 110—120° трифениллендиаминкадмиосульфат медленно терял в весе без видимых изменений. Через 10—15 часов вещество достигало постоянного веса.

Так, например, 0,1319 г воздушно-сухого вещества потеряли 0,0273 г, что составляет 20,62%.

0,1206 г воздушно-сухого вещества потеряли 0,0267 г, что составляет 22,14%  
0,1217 г » » » 0,0257 г; » » 21,11%

Величина потери в весе, которую испытывает описываемое соединение, соответствует приблизительно потере одной молекулы фениллендиамина и одной молекулы воды. Вес одной молекулы фениллендиамина и воды в сумме составляют 22,80% от всей молекулы соли, опытом же установлено 20,62%; 22,14%; 21,11%. В результате описываемой потери при нагревании трифениллендиаминкадмиосульфат переходит в дифениллендиаминкадмиосульфат, что подтверждается анализом продукта, полученного путем нагревания трифениллендиаминсульфата.

0,1025 г вещества дали 0,0498 г  $\text{CdSO}_4$   
0,00200 г » » 0,230 мл  $\text{N}_2$  при  $t = 19^\circ \text{C}$  и  $p = 738$  мм  
Найдено: Cd — 26,20%; N — 12,76%  
Вычислено для  $\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$ : M = 424,4; Cd — 26,48%; N — 13,19%

#### IV. Свойства ди- и трифениллендиаминовых соединений кадмия

##### 1. Взаимодействие о-фениллендиамина с диамминкадмиохлоридом

Необходимый для опытов диамминкадмиохлорид ( $\text{Cd}2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ ) получали путем прибавления аммиака небольшими порциями к холодному раствору хлористого кадмия. При этом почти моментально образовывался белый осадок, весьма трудно растворимый в холодной и горячей воде.

Анализ его дал следующие результаты:

0,2690 г воздушно-сухого вещества дали 0,2571 г  $\text{CdSO}_4$

0,1059 г           »           »           » 0,1382 г  $\text{AgCl}$

Найдено: Cd — 51,54%; Cl — 32,28%

Вычислено для  $\text{Cd}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ : M = 217,31; Cd — 51,73%; Cl — 32,64%<sup>1</sup>

Для изучения взаимодействия о-фенилендиамина с диамминкадмийхлоридом, последний помешали в кипящую воду и при непрерывном помешивании к нему прибавляли о-фенилендиамин в количестве, в 2—3 раза превышающем количество диамминкадмиихлорида. При этом замечалось, что первоначально нерастворимый осадок диамминхлорида начинал довольно быстро растворяться. Когда растворение диамминхлорида заканчивалось, раствор охлаждали. При охлаждении из раствора выпадал новый осадок, состоявший из шестиугольных пластинок, одинаковый по виду с вышеописанным дифенилендиаминкадмиихлоридом.

Анализ полученного таким образом осадка дал следующие результаты:

0,1090 г воздушно-сухого вещества дали 0,0569 г  $\text{CdSO}_4$

0,1632 г           »           »           » 0,0851 г  $\text{CdSO}_4$

0,1015 г           »           »           » 0,0713 г  $\text{AgCl}$

Найдено: Cd — 28,15%; 28,11%; Cl — 17,37%

Вычислено для  $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ : M = 399,30; Cd — 28,45%; Cl — 17,76%

Таким образом описанные опыты показали, что молекулы о-фенилендиамина могут вытеснять молекулы амиака в соединениях его с кадмием. При этом весьма мало растворимое соединение диамминкадмиихлорид переходит в более растворимое, что может быть объяснено образованием нового комплексного иона



Превращение указанного диамина кадмия в дифенилендиаминкадмийхлорид при действии о-фенилендиамина происходит и при комнатной температуре, но весьма медленно — в течение нескольких суток.

Выше было уже сказано, что опыты, поставленные с целью исследования обратного действия амиака на дифенилендиаминовые соединения кадмия, не дали определенных результатов.

## 2. Взаимодействие о-фенилендиамина и тиомочевины в соединениях кадмия

С целью исследования способности молекул о-фенилендиамина и тиомочевины к взаимному замещению друг друга в соединениях кадмия было изучено действие о-фенилендиамина на различные тиокарбамиды кадмия и обратное действие тиомочевины на фенилендиаминовые соединения этого элемента.

Выше было уже указано, что результаты реакции и в том и в другом случае определяются, повидимому, анионами исходных солей кадмия.

<sup>1</sup> В учебной литературе обычно считается, что при действии  $\text{NH}_4\text{OH}$  на растворы солей кадмия образуется гидрат оксида кадмия.

В своих опытах, прибавляя небольшими порциями водный раствор амиака к раствору  $\text{CdCl}_2$  на холоду, я получал белый осадок, состоящий из округлых многоугольных кристаллов, соответствующий формуле  $\text{Cd}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ . Иногда, впрочем, наблюдалась примесь и аморфного вещества (повидимому, гидрата) и тогда анализ не соответствовал чистому диаммину. Так, например, в одном из опытов были получены следующие цифры: для Cd — 54,82%, для Cl — 30,10%, для N — 10,2%.

Но я никогда не наблюдал образования только  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  при тех условиях, при которых я производил опыт.

*а) Взаимодействие о-фенилендиамина с дитиокарбамидкадмииохлоридом Cd2ThioCl<sub>2</sub> и тетратиокарбамидкадмииохлоридом Cd4ThioCl<sub>2</sub>*

Опыты проводили путем смешивания кипящих водных растворов о-фенилендиамина и тиокарбамида кадмия. Количество испытуемых реагентов отвечали отношению 1 г-мол. тиокарбамида к 4 г-мол. о-фенилендиамина.

При остывании смеси кипящих водных растворов о-фенилендиамина и соответствующего ди- или тетратиокарбамида кадмия довольно быстро выпадал осадок, в обоих случаях одинаковый, по виду тождественный с дифенилендиаминкадмииохлоридом.

Анализ осадка, полученного в результате действия о-фенилендиамина с дитиокарбамидкадмииохлоридом, дал следующие результаты:

0,1172 г воздушно-сухого вещества	дали	0,0616 г CdSO <sub>4</sub>
0,1175 г	»	» 0,0850 г AgCl

Анализ осадка, полученного при взаимодействии о-фенилендиамина с тетратиокарбамидкадмииохлоридом, дал результаты, сходные с предыдущими:

0,1049 г воздушно-сухого вещества	дали	0,0544 г CdSO <sub>4</sub>
0,233 г	»	» 0,0645 г CdSO <sub>4</sub>
0,1347 г	»	» 0,0965 г AgCl

Найдено: Cd — 28,34%; 27,96%; 28,21%; Cl — 17,89%; 17,72%

Вычислено для CdC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: M = 399,30; Cd — 28,45%; Cl — 17,8%

Таким образом, при действии о-фенилендиамина на дитиокарбамидхлорид или тетратиокарбамидхлорид кадмия молекулы тиомочевины в этих соединениях полностью вытесняются молекулами о-фенилендиамина и в обоих случаях образуется дифенилендиаминкадмииохлорид.

*б) Действие тиомочевины на дифенилендиаминкадмииохлорид*

Опыты показали, что тиомочевина, взятая в небольших количествах по отношению к дифенилендиаминкадмииохлориду (например, 1 г тиомочевины на 2 г соли кадмия) не вытесняет молекул о-фенилендиамина из этого соединения и фенилендиаминкадмииохлорид даже при кипячении в течение 10—15 минут не претерпевает изменений. При действии же избытка тиомочевины происходит замена молекул о-фенилендиамина на тиомочевину и образование ди- или тетратиокарбамидкадмииохлорида. Так, например, в одном из опытов было взято 2 г Cd2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в 50 мл кипящей воды, к раствору прибавлено 2 г тиомочевины (т. е. в отношении приблизительно равном 1 мол. соли кадмия к 5 мол. тиомочевины). Раствор выщаривали (при 80°) до половины первоначального объема. При охлаждении из него выпадал осадок из бесцветных октаэдров.

Анализ осадка дал следующие результаты:

0,0975 г воздушно-сухого вещества	дали	0,0427 г CdSO <sub>4</sub>
0,1075 г	»	» 0,2092 г BaSO <sub>4</sub>
0,4150 г	»	» 0,2250 г BaSO <sub>4</sub>

Найдено: Cd — 23,62%; S — 26,73%; 26,87%

Вычислено для Cd4Thio Cl<sub>2</sub>: M = 487,81; Cd — 23,03%; S — 26,24%

Таким образом, полученное вещество довольно близко подходит по составу к тетратиокарбамидкадмииохлориду Cd4ThioCl<sub>2</sub>.

*в) Действие о-фенилендиамина на тиокарбамидкадмиосульфаты*

Было изучено действие о-фенилендиамина на различные сульфаты кадмия: тетратиокарбамид  $\text{Cd}_4\text{ThioSO}_4$ , тритиокарбамид  $\text{Cd}_3\text{ThioSO}_4$  и монотиокарбамид  $\text{CdThioSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Во всех случаях оказалось, что при взаимодействии равных весовых количеств тиокарбамидкадмиосульфата и о-фенилендиамина в водном растворе при температуре кипения образовывались новые вещества, выпадавшие после охлаждения раствора в виде обильных осадков. Они плохо растворимы в спирте, лучше растворимы в воде, особенно горячей. Из горячей воды описываемые осадки могли быть перекристаллизованы без заметного изменения. По форме своих кристаллов и по своему составу все они близки между собой, независимо от состава исходного тиокарбамида кадмия, и отличались друг от друга только количеством кристаллизационной воды. Состав их отвечает формуле:  $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{Thio} \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$  (где  $n$  имеет значения от 2,5 до 1).

Так, например, анализ осадка, полученного при действии о-фенилендиамина на тритиокарбамидкадмиосульфат, дал следующие результаты.

При  $110-120^\circ$  вещество теряет в весе, но сходящихся цифры для процентного количества содержащейся в веществе воды получить не удалось; очевидно, при этом идет частично разложение и самого вещества.

0,1300 г	воздушно-сухого вещества	потеряли	0,0095 г
0,2096 г	»	»	0,0190 г
0,1112 г	»	»	дали 0,0423 г $\text{CdSO}_4$
0,1737 г	»	»	» 0,0655 г $\text{CdSO}_5$
0,1267 г	»	»	» 0,0475 г $\text{CdSO}_4$
0,1604 г	при анализе на общую серу	дали 0,1317 $\text{BaSO}_4$	
0,1100 г	»	» сульфатную серу	дали 0,0468 г $\text{BaSO}_4$
0,1035 г	»	»	» 0,0425 г $\text{BaSO}_4$

0,00488 г    »    »    азот    »    0,663 мл  $\text{N}_2$  при

$t = 19,3^\circ$  и  $p = 759$  мм

Найдено: Cd — 20,52%; 20,64%; 20,24%; S общ.— 11,27%; S — сульфатн.— 5,84%;

S сульфатн.— 5,64%; N — 15,50%;  $\text{H}_2\text{O}$  — 7,34%; 9,41

Вычислено для  $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{ThioSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ : M = 545,63; Cd — 20,60%; S общая — 11,72%; S сульфатн.— 5,86%; N — 15,40%;  $\text{H}_2\text{O}$  — 8,24%

Приведу еще пример. При действии о-фенилендиамина на тетратиокарбамидкадмиосульфат  $\text{Cd}_4\text{ThioSO}_4$  было получено соединение, анализ которого дал следующие результаты:

При температуре  $110-120^\circ$  0,1033 г вещества потеряли 0,052 г

0,1015 г воздушно-сухого вещества дали 0,0408 г  $\text{CdSO}_4$

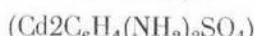
0,1429 г    »    »    при анализе на сульфатную серу дали 0,0565 г  $\text{BaSO}_4$

0,1034 г    »    »    »    »    »    »    » 0,0413 г  $\text{BaSO}_4$

Найдено: Cd — 21,68%, S сульфатн.— 5,43%; 5,49%;  $\text{H}_2\text{O}$  — 5,04%

Вычислено для  $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{ThioSO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ : M = 527,52; Cd — 21,26%; S сульфатн.— 6,16%;  $\text{H}_2\text{O}$  — 5,12%

*г) Действие тиомочевины на дифенилендиаминкадмиосульфат*



Опыты проводили так же, как и описанные выше, т. е. путем нагревания водных растворов, содержащих равные весовые количества тиомочевины и дифенилендиаминкадмиосульфата. При охлаждении выпадал осадок

док, похожий на получавшийся в результате действия о-фенилендиамина на тиокарбамидсульфаты кадмия.

Анализ полученного осадка дал следующие результаты:

При температуре 110—120° вещество не теряет в весе.

0,1353 г вещества дали 0,0551 г  $\text{CdSO}_4$

0,1046 г      »      при анализе на сульфатную серу дали 0,0456 г  $\text{BaSO}_4$

0,1245 г      »      »      » общую      »      0,1150 г  $\text{BaSO}_4$

Найдено: Cd — 21,96%; S общ.— 12,68%; S сульфатн.— 6,02%

Вычислено для  $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{ThioSO}_4$ : M = 500,52; Cd — 22,45%; S общ.— 12,789%;

S сульфатн.— 6,39%

Таким образом, полученное вещество довольно близко подходит по своему составу к дифенилендиаминтиокарбамидкадмиосульфату и отличается от вышеописанных соединений этого типа отсутствием кристаллизационной воды.

При действии избытка тиомочевины, полученный дифенилендиаминтиокарбамидкадмиосульфат переходит в соединение, содержащее в своем составе две молекулы тиомочевины:  $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{ThioSO}_4$ . Оно представляет желтоватое, состоящее из мелких игольчатых кристаллов вещество, хорошо растворимое в воде, даже холодной, и трудно растворимое в спирте. При кипячении в воде в течение 3—5 минут оно теряет одну молекулу тиомочевины и переходит снова в  $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{ThioSO}_4$ . Соединение с двумя молекулами тиомочевины образуется также непосредственно при действии избытка тиомочевины на трифенилендиаминкадмиосульфат. Так, например, это соединение было получено при кипячении водного раствора, содержащего в 50 мл воды 2,5 г трифенилендиамина и 3,5 г тиомочевины. Приводимая выше формула дифенилендиаминдитиокарбамидкадмиосульфата основана на следующих данных анализа:

При 120° вещество не теряет в весе.

0,1079 г вещества дали 0,0395 г  $\text{CdSO}_4$

0,1093 г      »      0,0393 г  $\text{CdSO}_4$

0,1470 г при анализе на сульфатную серу дали 0,0592 г  $\text{BaSO}_4$

0,1142 г      »      общую серу (окисление азотной кислотой) дали 0,1384 г  $\text{BaSO}_4$

0,1436 г      »      »      »      »      »      »      0,1701 г  $\text{BaSO}_4$

0,00615 г вещества при микроанализе на азот по Дюма дали 1,102 мл  $\text{N}_2$  при  $t = 20,6^\circ$   
и  $p = 748 \text{ мм}$

0,00444 г вещества дали 0,772 мл  $\text{N}_2$  при  $t = 17,9^\circ$  и  $p = 753 \text{ мм}$

Найдено: Cd — 19,74%; 19,39%; S общ.— 16,65%; 16,27%; S сульфатн.— 5,53%;

N — 19,77%; 19,93%

Вычислено для  $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{ThioSO}_4$ : M = 576,80; Cd — 19,49%; S общ.— 16,63%;  
S сульфатн.— 5,54%; N — 19,40%

Как было сказано выше, при растворении дифенилендиаминдитиокарбамидкадмиосульфата в кипящей воде с последующим кипячением в течение 3—5 минут происходит потеря одной молекулы тиомочевины и при охлаждении из раствора выпадает осадок из тонких пластинок состава  $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{ThioSO}_4$ , что подтверждается анализом:

0,1008 г воздушно-сухого вещества дали 0,0407 г  $\text{CdSO}_4$

0,1144 г      »      »      при анализе на сульфатную серу дали 0,0490 г  $\text{BaSO}_4$

Найдено: Cd — 21,62%; S сульфатн.— 5,88%

Вычислено для  $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{ThioSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : M = 518,52; Cd — 21,67%; S сульфатн.— 6,18%

### 3. Действие этилендиамина на дифенилендиаминкадмиохлорид

Как было показано ранее, при действии этилендиамина на монофенилендиаминкадмиохлорид происходит не простое замещение, а образование триэтилендиаминового соединения. Было интересно проследить отношение этилендиамина и к дифенилендиаминовым соединениям кадмия. Опыты производились так же, как и описанные выше с монофенилендиаминхлоридом кадмия. В результате опытов было получено в виде малорастворимого иодида вещество, содержащее в своем составе 3 мол. этилендиамина ( $Cd_3EnJ_2$ ), т. е. такое же, как и в опытах с монофенилендиамином кадмия. Состав полученного соединения был подтвержден анализом:

0,1108 г	воздушно-сухого-вещества	дали	0,0423 г	$CdSO_4$
0,1106 г	»	»	»	0,0423 г $CdSO_4$
0,1150 г	»	»	»	0,0993 г $AgJ$
0,0064 г	при анализе на азот	»	0,833 мл $N_2$	при $t = 18,2^\circ$ и $p = 756$ мм

Найдено: Cd — 20,59%; 20,62%; J — 46,67%; N — 15,00%

Вычислено для  $Cd_3EnJ_2$ : M = 546,2; Cd — 20,53%; J — 46,46%; N — 15,37%

### 4. Действие соляной кислоты на дифенилендиаминкадмиохлорид

Прибавление соляной кислоты к водному раствору любого из описанных выше фенилендиаминовых соединений кадмия вызывает окрашивание раствора в фиолетово-розовый цвет (другие кислоты вызывают только темножелтую окраску, щелочи — лимонно-желтую). Это резкое изменение окраски описываемых соединений при действии соляной кислоты показывает, что, повидимому, здесь образуется какое-то новое вещество.

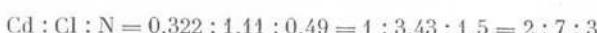
Для изучения описываемого явления я пользовался раствором дифенилендиаминкадмиохлорида, чтобы не усложнять опыт присутствием в растворе других анионов. К раствору, содержащему 3 г указанной соли кадмия, к 30 мл воды прибавляли 15 мл разбавленной — (1 : 2) соляной кислоты. Полученную смесь кипятили в течение часа и затем охлаждали; при этом выпадал осадок фиолетово-розового цвета, состоящий из микроскопически мелких палочек. Он хорошо растворим в горячей воде и при охлаждении раствора выпадал снова, не изменяясь.

Анализ вещества дал следующие результаты:

При нагревании около  $110$ — $120^\circ$  вещество не теряет в весе.

0,1123 г	вещества	дали	0,0746 г	$CdSO_4$
0,1085 г	»	»	0,0722 г	$CdSO_4$
0,1234 г	»	»	0,1983 г	$AgCl$
0,1053 г	»	»	0,1661 г	$AgCl$
0,1095 г	»	»	0,1723 г	$AgCl$
0,00698 г	при анализе на азот	дали	0,431 мл $N_2$	при $t = 19,2^\circ$ и $p = 740$ мм
0,00491 г	»	»	»	0,304 мл $N_2$ » $t = 18,7^\circ$ и $p = 740$ мм

Из полученных данных анализа находим следующие отношения:



Найдено: Cd — 35,82%; 35,87%; Cl — 38,85%; 39,02%; 38,93%; N — 6,93%; 6,94%

Вычислено для формулы  $4CdCl_23C_6H_4(NH_2)_2Cl_2$ : M = 1270,38; Cd — 35,39%; Cl — 39,08%; N — 6,61%

Определение молекулярной электропроводности (В. М. Езучевская) дало следующие результаты (при  $t = 25^\circ$ ):

$\nu$	$\mu$
200 л / м	1647,0 $\Omega^{-1}/\text{cm}^2$
400 »	1702,0 »
800 »	1900,0 »
1600 »	2008,0 »

Величина электропроводности подтверждает приведенную формулу, указывая на большое количество образующихся в растворе свободных ионов.

В заключение отмечу, что кроме описанных выше реакций мной были изучены реакции фенилендиаминовых соединений кадмия с анилином и оксалат-ионом. Они не дали чего-либо нового. Молекулы анилина могут вытеснить молекулы о-фенилендиамина только в том случае, если применять большой избыток анилина (в 5—6 раз больше количества исходной о-фенилендиаминовой соли кадмия). Вытеснения о-фенилендиамина оксалат-ионом не наблюдалось: реакция в этом случае сводилась к образованию дифенилендиаминкадмииоксалата.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что о-фенилендиамин может давать с кадмием соединения, содержащие в своем составе одну, две и три молекулы о-фенилендиамина.

2. Получены следующие фенилендиаминовые соединения кадмия:  $\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{J}_2$ ;  $\text{Cd2C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Cd2C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{Br}_2$ ;  $\text{Cd2C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{J}_2$ ;  $\text{Cd2C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cd2C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 (\text{CNS})_2$ ;  $\text{Cd2C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 (\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Cd3C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

3. С целью исследования химических свойств полученных соединений было изучено взаимодействие их с этилендиамином, соляной кислотой, аммиаком и тиомочевиной. Оказалось, что о-фенилендиамин в перечисленных соединениях с кадмием довольно легко замещался на другие аддэнды или полностью, или частично, образуя в последнем случае смешанные соединения. Так были получены:  $\text{Cd2C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{ThioSO}_4$ ;  $\text{Cd2C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{2 ThioSO}_4$ .

4. Были изучены некоторые физико-химические свойства соединений кадмия с фенилендиамином, а именно — молекулярная электропроводность и средний вес иона в водном растворе. Полученные данные показали, что в водном растворе фенилендиамины кадмия не образуют прочных комплексных соединений.

Поступило в редакцию  
3 декабря 1952 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Федоров. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 34.
2. Л. А. Чугаев. Исследования в области комплексных соединений. М., 1906.
3. А. Вернер. Z. f. anorg. Chem., 1899, 21, 225.
4. Н. С. Курнаков. J. pr. Chem. 1895, 51, 251.
5. Н. Гюбнер. Lieb. Ann. Chem., 1881, 209, 362.
6. А. Гутберг. Z. f. anorg. Chem., 1905, 47, 38.
7. А. Г. Елицур. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 22, 149.