

С. П. КОЗЕРЕНКО, С. А. ПОЛИЩУК, Н. И. СИГУЛА,  
член-корреспондент АН СССР Ю. В. ГАГАРИНСКИЙ

### ОБ АММИАКАТЕ ФТОРИДА КАДМИЯ

Для металлов IIВ подгруппы периодической системы элементов известны соединения с аммиаком фторидов цинка и ртути. В работе Бильтца (1), положившей начало изучению взаимодействия фторидов различных элементов с аммиаком, описаны аквааммиакаты состава  $ZnF_2 \cdot 2H_2O \cdot 3NH_3$  и  $ZnF_2 \cdot 2H_2O \cdot \frac{1}{2}NH_3$ , а также безводные аммиакаты  $HgF_2 \cdot 5NH_3$ ,  $HgF_2 \cdot 4NH_3$  и  $HgF_2 \cdot NH_3$ . Относительно существования аммиакатов фторидов кадмия данных не было.

Безводный  $CdF_2$  ни с жидким, ни с газообразным аммиаком не взаимодействует, поэтому при изучении возможности получения аммиакатов фторида кадмия мы исходили из гидрата  $CdF_2 \cdot 2H_2O$  (2), решетка которого несколько расширена находящимися в ней молекулами воды.

Реакцию  $CdF_2 \cdot 2H_2O$  с жидким аммиаком проводили в течение двух суток в специальном экстракторе (1), поочередно экстрагируя воду из дигидрата то жидким, то газообразным аммиаком, и удаляя ее из сферы реакции. Полученное вещество извлекали из экстрактора в сухой камере и исследовали рентгенографическим, термогравиметрическим и и.-к. спектроскопическим методами.

Данные химического анализа свидетельствуют об образовании в результате реакции ранее не известного соединения состава  $CdF_2 \cdot 2NH_3$ .

Найдено %: F 21,0; Cd 60,5;  $NH_3$  18,2  
Вычислено %: F 20,6; Cd 60,8;  $NH_3$  18,4

Аммиакат фторида кадмия — белый порошок, получающийся в виде плотного комка. По сравнению с исходным дигидратом сильно увеличивается в объеме. Плотность его 2,88 г/см<sup>3</sup> (у  $CdF_2 \cdot 2H_2O$  — 4,42 г/см<sup>3</sup>). Соединение устойчиво в отсутствие влаги и в атмосфере сухого аммиака. На воздухе в результате гидролиза состав его меняется уже на следующий день. Водой вещество разлагается с образованием гидроксифторида кадмия  $CdOHF$ .

Рентгенограммы полученного аммиаката снимали на дифрактометре ДРОН-1 в отфильтрованном медном излучении. Порошковые образцы для съемок помещали в специальные герметичные кюветы. Рентгенографические данные представлены в табл. 1.

Рентгенограмма  $CdF_2 \cdot 2NH_3$  индицируется в ромбической сингонии с размерами элементарной ячейки (А):  $a = 13,384 \pm 0,003$ ,  $b = 9,349 \pm 0,002$  и  $c = 11,533 \pm 0,003$ , содержащей 14 формульных единиц. При этом наблюдается хорошее соответствие вычисленной и пикнометрической плотностей (расхождение составляет 0,004 г/см<sup>3</sup>). Отсутствие специальных правил погасания для рентгенограмм этого вещества свидетельствует о принадлежности его к рентгеновской группе  $mtpr$ ---, объединяющей три пространственных группы:  $D_{2h}^4 = Pmtm$ ,  $C_{2v}^4 = Pmt2$  и  $D_2^4 = P222$ .

Сравнение полученных результатов с рентгеновскими данными для  $CdF_2 \cdot 2H_2O$  (2) показывает, что замена в соединении  $H_2O$  на  $NH_3$  приводит к изменению кристаллической структуры вещества, в данном случае к изменению размеров и содержания элементарной ячейки.

Рентгенометрические данные для  $\text{CdF}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 

$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$	$I/I_{\text{max}}$	$\bar{d}_{\text{эксп.}} \text{ \AA}$	$\bar{d}_{\text{выч.}} \text{ \AA}$	$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$	$I/I_{\text{max}}$	$d_{\text{эксп.}} \text{ \AA}$	$\bar{d}_{\text{выч.}} \text{ \AA}$
010	30	9,31	9,36	315	24	2,01	2,01
210	40	5,60	5,60	043 424 504	16	1,995	1,997
102	100	5,31	5,31	441	3	1,906	1,908
020	42	4,69	4,69	050	12	1,868	1,870
021	70	4,36	4,33	343 524			
212	19	3,98	4,00	442 135	4	1,834	1,834
003 220	28	3,85	3,84	251	9	1,783	1,783
013 302	30	3,57	3,55	306 505	10	1,769	1,769
401 320	15	3,29	2,30	515	8	1,735	1,737
030 411	16	3,12	3,12	810	3	1,693	1,695
130	78	3,04	3,04	730	5	1,663	1,665
500 231	8	2,76	2,76	605 451 704	5	1,627	1,627
014 510	5	2,65	2,65	117	1	1,608	1,609
204				353 426			
232 214	32	2,55	2,55	452 217	2	1,579	1,579
504 323	15	2,49	2,49	060 154 634	6	1,558	1,558
023	3	2,45	2,45	901 544	3	1,517	1,519
304	2	2,44	2,44	526 741	6	1,492	1,493
314	14	2,36	2,36	055 246 650	4	1,451	1,451
040 512	9	2,34	2,34	617	2	1,324	1,324
042	10	2,29	2,29	428	2	1,308	1,307
233	17	2,28	2,28				
404 115	9	2,20	2,21				
513	16	2,18	2,18				
305 620	12	2,06	2,06				

Таблица 2

Химический состав продуктов термического разложения и гидролиза аммиаката фторида кадмия

Состав соединений	Найдено, %			Вычислено, %		
	Me	F	NH <sub>3</sub>	Me	F	NH <sub>3</sub>
$\text{CdF}_2 \cdot \text{NH}_3$	66,6	23,0	11,0	67,0	22,8	10,2
$\text{CdF}_2$	74,2	25,8		74,5	25,2	
$\text{NH}_4\text{CdOHF}_2$	60,1	20,7	9,5	60,6	20,5	9,7

Термогравиметрическое исследование  $\text{CdF}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  в токе инертного газа показало, что в этих условиях происходит ступенчатое отщепление аммиака с образованием в качестве конечного продукта безводного  $\text{CdF}_2$  (табл. 2). Первая молекула  $\text{NH}_3$  отщепляется в интервале  $45 - 75^\circ$ , вторая —  $160 - 185^\circ$ . При нагревании аммиаката на воздухе процесс протекает аналогичным образом, однако в этом случае частично происходит образование  $\text{CdOHF}$ .

При выдерживании вещества в течение суток на воздухе, насыщенном водяным паром (в эксикаторе с открытым сосудом с водой), состав соединения меняется, полностью меняется и его рентгенограмма. Происходит частичный гидролиз вещества с образованием продукта, состав которого указан в табл. 2 (последняя строка).

Для выяснения природы полученного аммиаката фторида кадмия, а также продуктов его термического разложения и гидролиза были сняты их и.-к. спектры поглощения. Спектры снимали в области  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  на спектрометре UR-20, образцы готовили растиранием вещества в вазелиновом масле.

В и.-к. спектре  $\text{CdF}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  присутствуют полосы поглощения при 845, 1215, 1285 и  $1620 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к маятниковым, симметричным и вы-

рожденным деформационным колебаниям молекул  $\text{NH}_3$ , координированных атомом металла (<sup>3</sup>), что позволяет рассматривать это соединение как дифтордиаммин кадмия  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{F}_2]$ . Спектры продуктов термического разложения, отвечающих по составу моноаммиакату фторида кадмия, сохраняют полосы поглощения координированного аммиака, но интенсивность их при этом уменьшается.

В и.-к. спектрах продукта гидролиза полосы поглощения координированного  $\text{NH}_3$  исчезают и появляются полосы поглощения, соответствующие присутствию в соединении групп  $\text{NH}_4$  и  $\text{OH}$ . Данные химического анализа и и.-к. спектроскопии позволяют предположить образование в качестве продукта гидролиза изучаемого аммиаката дифтороксикадмата аммония  $\text{NH}_4\text{CdOHF}_2$ . Соединение аналогичного состава, имеющее такую же рентгенограмму и и.-к. спектр, образуется при взаимодействии дигидрата фторида кадмия с водным раствором аммиака.

Таким образом, образование аммиаката фторида кадмия возможно только в присутствии безводного аммиака, что исключает существование аквааммиакатов этого фторида.

Институт химии  
Дальневосточного научного центра  
Академии наук СССР  
Владивосток

Поступило  
16 VIII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Biltz, H. Ralfs, Zs. anorg. Chem., 166, 351 (1926). <sup>2</sup> S. A. Polyshchuk et al., J. Less-Comm. Metals, 21, 63 (1970). <sup>3</sup> К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., 1966, стр. 197.