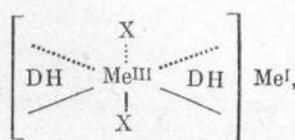


В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и Й. А. ФЕДОРОВ

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ДИХЛОРДИМЕТИЛГЛИОКСИМИНОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ИРИДИЯ

В настоящее время благодаря работам Чугаева (1) и его учеников известен целый ряд комплексных соединений, в состав которых входят глиоксимы. Таковы соединения никеля, кобальта, палладия, платины, железа, меди и родия с метил-, этил-, пропил- и другими глиоксимами.

Характерно для всех этих соединений то, что глиоксимы входят везде в количестве двух молекул, так что, например, комплексное соединение трехвалентного металла с диметилглиоксимом имеет, по Чугаеву, формулу:



где Me^{III} и Me^{I} обозначают трех- и одновалентный металл, DH — остаток диметилглиоксимиа, X — какой-либо другой ион или молекулу, вошедшую в комплекс.

Уже Чугаев (*loc. cit.*) отмечал большую прочность этих глиоксиминовых комплексов.

В своих последних работах (2; 3) мы описали полученные нами новые соединения родия с диметилглиоксимиом состава $\text{Me}[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{NO}_2]$ и иридия, имеющие формулу $\text{Me}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}]$. И в эти соединения, как видно из приведенных формул, диметилглиоксим входит в количестве двух молекул, играя одновременно роль и кислого остатка и амина.

Это постоянство числа молекул глиоксимов и то обстоятельство, что до сих пор не получено глиоксиминовых соединений, в состав которых входили бы три молекулы глиоксимиа, заставило нас высказать предположение, что оба Cl-иона в комплексе $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}]'$ находятся в транс-положении друг к другу.

Действительно, в таком случае оба хлора, находясь в диаметрально противоположном положении друг к другу, по правилу циклов Чугаева, не должны замещаться молекулой, занимающей два координационных места и замыкающей цикл, например, молекулой этилендиамина, оксалат-ионом и др. Следовательно, по той же причине не может быть прочного комплекса и с тремя молекулами диметилглиоксимиа.

Таково может быть одно объяснение отсутствия комплексных соединений иридия с тремя молекулами диметилглиоксимиа во внутренней сфере.

Но, с другой стороны, можно предположить, что оба остающиеся хлора в указанных комплексных соединениях иридия находятся и в цис-положении друг к другу, но молекулы диметилглиоксимиа настолько велики, что если их поместить в количестве трех около комплексообразователя,

то связь их с последним окажется настолько слабой, что это соединение уже не сможет существовать, так как в данном случае препятствует этому уже объемный фактор.

Для проверки, какое из этих предположений более правильно, мы изучили действие ряда реагентов на полученную нами кислоту $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ и ее соли. При этом мы руководились тем соображением, что если бы оба хлора действительно находились, как мы первоначально предполагали, в транс-положении, то они, обладая большим транс-влиянием, по правилу И. И. Черняева, должны были бы обнаружить большую лабильность и легко замещаться, хотя бы частично, с другими ионами или молекулами, например NO_2 , NH_3 , тиомочевиной и т. д. Так как транс-положение обоих хлоров нам казалось более вероятным, чем цис-положение, то мы начали изучение вопроса о строении приридийдиметилглиоксиминов с изучения действия на них тиомочевины, аммиака, нитрит-иона и т. д., ожидая легкую замещаемость по крайней мере одного из Cl' -ионов другими молекулами или ионами.

Нами был проделан ряд опытов с аммиаком, нитрит-ионом, тиомочевиной, пиридином в качестве заместителей Cl' -иона; мы пользовались различными концентрациями реагирующих веществ и вели опыты при различных условиях. Мы вынуждены были констатировать, что все наши попытки заместить оба Cl' -иона или один Cl' -ион в комплексе $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]'$, другим аддендам оказались неудачными, и в результате действия указанных реагентов мы неизменно получали обратно исходное вещество. Этот отрицательный результат указывает на большую прочность обоих хлоров. Очевидно, они не обладают той лабильностью, которая была бы им присуща, если бы они были в транс-положении друг к другу.

Исходя из результатов этих опытов, надо скорее допустить, в противоположность нашему первоначальному предположению, что оба Cl' -иона находятся в цис-положении друг к другу.

Для большей убедительности этого заключения мы решили проделать опыты по замещению обоих Cl' -ионов какой-либо сложной молекулой, занимающей два координационных места и образующей цикл. Мы предполагали, что если эти оба Cl' -иона действительно находятся в цис-положении друг к другу, то они могли бы быть замещены если не третьей молекулой диметилглиоксими, обладающей слишком большим объемом, то по крайней мере какими-либо другими молекулами или ионами, легко внедряющимися во внутреннюю сферу и образующими цикл, например этилендиамином, оксалат-ионом и т. п. Опыты, поставленные нами для изучения возможности замещения Cl' -ионов молекулами этилендиамина и оксалат-ионами, дали также отрицательные результаты: нам не удалось заместить Cl' -ионы в комплексе ни на один из этих аддендов. Таким образом, нам не удалось непосредственно доказать, что оба Cl' -иона в нашем комплексе находятся в цис-положении друг к другу.

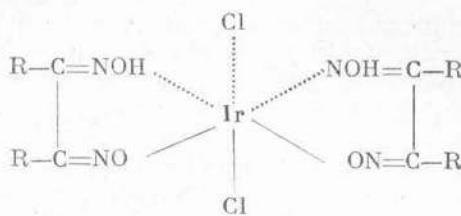
Но все же, рассматривая все эти опыты, мы более склонны в настоящее время приписать обоим Cl' -ионам цис-положение, ибо большая прочность этих хлоров была бы совершенно непонятна, если бы мы предположили, что они находятся в транс-положении относительно друг друга, и она противоречила бы всему тому, что мы знаем о способности ионов хлора сообщать большую лабильность аддендам, находящимся к ним в транс-положении.

Выставляя последнее предположение, что оба Cl' -иона находятся в цис-положении друг к другу, нам было необходимо все же найти причину, почему не удается образовать третий цикл в нашем комплексе. Причину этого можно было бы видеть, как уже указывалось, в том, что молекулы этилендиамина, диметилглиоксими и оксалат-ионы обладают слишком большим объемом, но может быть и другая причина прочности обоих Cl' -ионов.

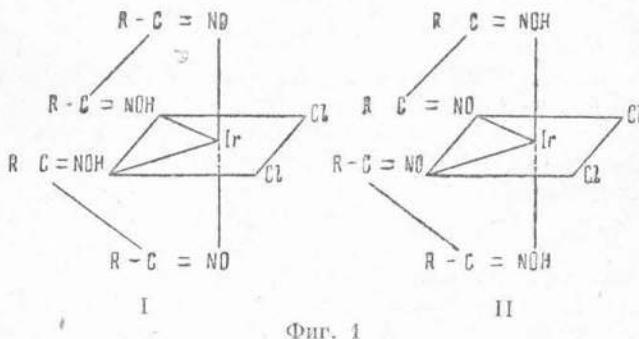
нов в диметилглиоксимине иридия, которая нам кажется более вероятной.

Как известно, по предположению Б. В. Некрасова (3), способность ионов или молекул проявлять большее или меньшее транс-влияние зависит от их поляризующих свойств и сводится к тому, что адденд производит сдвиг центров действия положительного и отрицательного зарядов центрального атома относительно друг друга. Чем больше поляризующая способность у аддендов, тем больше должно быть и транс-влияние. К сожалению, в нашем распоряжении нет никаких указаний на поляризующие свойства диметилглиоксими, и на основании известного нам в литературе материала мы не можем, следовательно, говорить и о величине транс-влияния диметилглиоксими, но нам кажется, что наши опыты дают нам возможность сделать кое-какие предположения в этом отношении.

Строение комплексной кислоты $H[IrD_2H_2Cl_2]$, по Л. А. Чугаеву, может быть изображено таким образом:



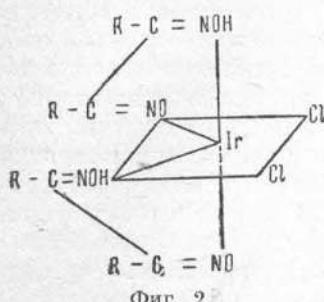
Из формулы строения видно, что диметилглиоксим соединяется с Ir двумя ветвями NOH и NO, причем еще Чугаев указывал (4) на их различные химические функции. Сравнивая комплекс PtD_2H_2 с солью Пейроне $Pt2NH_3Cl_2$, он отметил сходство диметилглиоксимовых остатков с $2NH_3Cl_2$, причем NO диметилглиоксими соответствует Cl' -иону, а NOH — аммиачной группе.



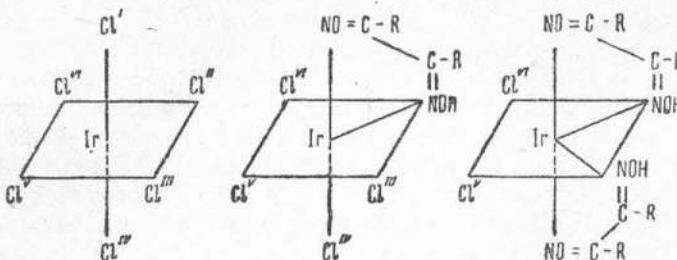
Фиг. 1

Вероятно, и поляризующее их действие на центральный ион иридия а также и величина транс-влияния у них различны. И то обстоятельство, что оба Cl' -иона в комплексе $[IrD_2H_2Cl_2]'$, судя по нашим опытам, оказываются неспособными к реакциям замещения, дает нам право заключить, во-первых, что находящиеся против них ветви диметилглиоксими, повидимому, обе обладают слабым транс-влиянием, и в этом лежит причина прочности Cl' -ионов; во-вторых, так как оба Cl' -иона имеют одинаковые свойства, то против ионов хлора должны находиться и одинаковые ветви диметилглиоксими — либо NO, либо NOH, так что эти группы должны находиться также в цис-положении друг к другу. Следовательно, нашему комплексу $[IrD_2H_2Cl_2]'$ можно приписать одну из приводимых ниже формул: либо I, либо II (фиг. 1), но не формулу III (фиг. 2).

Какая из формул — I или II — больше соответствует действительности, мы не можем пока сказать. Предположим, что NO (по аналогии с Cl'-ионом) обладает большим транс-влиянием, чем NOH, т. е. припишем нашему комплексу строение по формуле I. Тогда процесс образования иридийди-хлорметилглиоксиминовой кислоты из гексахлориридита $\text{Me}_3[\text{IrCl}_6]$ представляется протекающим следующим образом (см. фиг. 3).



Первая молекула диметилглиоксима занимает место любых двух рядом стоящих Cl'-ионов (например, Cl^I и Cl^{III}). Следующая молекула диметилглиоксима займет место наиболее лабильных хлоров; таковыми оказываются Cl^{III} (влияние противолежащего Cl^{VI}) и Cl^{IV} (влияние ветви NO, которая, по нашему предположению, обладает большим транс-влиянием, чем ветвь NOH'). Таким образом, по нашему предположению, одной из причин прочности Cl'-ионов в комплексе $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Cl}]'$ является то обстоятельство, что находящиеся против них ветви NOH диметилглиоксима обладают слабым транс-влиянием. Но, с другой стороны, оба Cl'-иона, наоборот, отличаются



Фиг. 3

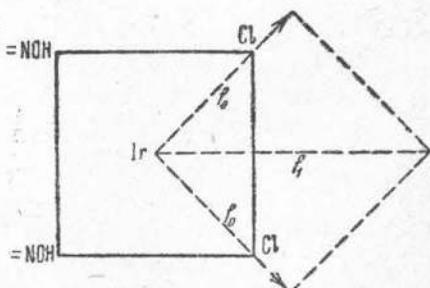
сильным транс-влиянием и сильным поляризующим действием на центральный ион комплексообразователя, а так как оба они находятся по одну сторону центрального иона (цис-положение), то их общая поляризующая сила, вероятно, больше, чем у каждого из них в отдельности, и в общем выражается формулой

$$f_1 = f_0 \sqrt{2},$$

где f_0 — поляризующая сила каждого из ионов хлора, f_1 — равнодействующая поляризующих сил обоих ионов. Вывод формулы ясен из чертежа (фиг. 4).

В результате положительный заряд центрального иона иридия будет сильно сдвинут в сторону обоих Cl'-ионов, и тем самым увеличится прочность связи этих аддендов с центральным ионом комплексообразователя. Такова

может быть вторая дополнительная причина отсутствия реакционной способности у Cl'-ионов в нашем комплексе. Отсюда вытекает, что если бы на месте хлоров стояли другие адденды, обладающие меньшим поляризующим действием, то возможно, что они не отличались бы такой прочностью, как Cl'-ионы, и легче могли бы замещаться другими ионами или молекулами.



Фиг. 4

Таким образом, нам кажется на основе всего изложенного более правильно предположить, что в диметилглиоксиминовом комплексе иридия $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]'$ ионы хлора находятся в цис-положении друг к другу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перейдем теперь к описанию тех опытов, которые привели нас к заключению, что оба иона хлора в комплексе $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]'$ обладают очень слабой реакционной способностью.

Как уже было сказано, нами изучено взаимодействие иридийдихлордиметилглиоксиминовой кислоты и ее солей с аммиаком, тиомочевиной, этилендиамином, оксалат- и нитрит-ионами.

ДЕЙСТВИЕ ЖИДКОГО БЕЗВОДНОГО АММИАКА

3 г $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ и приблизительно 15—20 мл жидкого аммиака были помещены в толстостенную стеклянную трубку; трубка запаивалась и оставлялась на 4 суток при комнатной температуре. При этом замечалось, что темнокрасный кристаллический осадок кислоты переходил в темнозеленый и раствор над осадком также приобретал зеленый цвет. После вскрытия трубы все содержимое ее растворялось в небольшом количестве воды, а затем раствор осаждался избытком азотнокислого аммония. В результате получился мелкокристаллический осадок, состоящий из ромбиков темнозеленого цвета, совершенно подобных тем, которые мы получали для соли $\text{NH}_4[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$. Подобно последней соли, осадок, полученный нами в опыте с жидким аммиаком, после осаждения азотноаммониевой солью оказался хорошо растворимым в воде и давал характерные осадки с гуанидином, 1-м основанием Рейзе и др.

Анализ полученного осадка дал следующие результаты:

- I. 0.6705 г осадка при высушивании ($t^{\circ} = 100^{\circ}$) потеряли в весе 0.0231 г, что составляет 3.44% от взятого количества соли.
- II. 0.1324 г безводной соли дали 0.0502 г Ir, что составляет 37.91% Ir.
- III. 0.1245 г безводной соли дали 0.0715 г AgCl , что соответствует 14.22% Cl.

Сопоставление полученных цифр с вычисленными дает:

Вычислено %	$\text{H}_2\text{O} - 3.39$	Ir — 37.71 ¹	Cl — 13.85 ¹
Найдено	$\text{H}_2\text{O} - 3.44$	Ir — 37.91	Cl — 14.22

Таким образом, анализ показывает, что оба хлор-иона остались незамещенными на NH_3 при нашем опыте.

ДЕЙСТВИЕ НИТРИТА КАЛИЯ

Кислота $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ в количестве 1.5 г помещалась в колбу Эрленмейера вместе с 5 г KNO_2 и 20 мл воды. Содержимое колбы кипятилось на электрической плите в течение 2—2½ час., причем испарявшаяся вода добавлялась до прежнего уровня. Кислота при этом растворялась, и при остывании выпадал осадок темнозеленого цвета, по форме кристаллов одинаковый с ранее полученной нами калиевой солью $\text{K}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$. Осадок хорошо растворялся в воде, и раствор давал осадки с нитратом аммония, гуанидин-нитратом и с 1-м основанием Рейзе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, совершенно аналогичные соответствующим солям типа $\text{Me}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$.

Опыты подобного рода производились несколько раз, причем KNO_2 заменялась NaNO_2 , вместо $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ брались ее соли; для связывания выделяющегося NO_2 опыты производились в щелочном растворе и т. д.; тем не менее осадок всегда получался один и тот же.

¹ Для безводной соли.

Анализ осадка, полученного действием нитрата аммония на продукт взаимодействия $\text{H}[\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ и KNO_2 , дал следующие результаты:

- I. 0.3628 г соли после высушивания при 110° потеряли в весе 0.0124 г, что составляет 3.42% от взятого количества соли.
- II. 0.1704 г безводной соли дали 0.0638 г Ir, что составляет 37.44% Ir.
- III. 0.1704 г безводной соли дали 0.0958 г AgCl , что соответствует 13.88% Cl.

Вычислено для соли $\text{NH}_4[\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$ ($M = 530.08$): $\text{H}_2\text{O} = 3.39\%$.
Вычислено для безводной соли: Ir = 37.71% ; Cl = 13.85% .

Анализ, таким образом, доказывает, что оба Cl' -иона остались незамещенными в комплексе $[\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]'$.

ДЕЙСТВИЕ ТИОМОЧЕВИНЫ

Как известно, тиомочевина является энергичным заместителем других аддендов в комплексных соединениях и легко замещает Cl' , NO_2' и другие обладающие большим транс-влиянием радикалы, если они находятся в транс-положении друг к другу.

Нами было изучено действие тиомочевины на водный раствор аммониевой соли $\text{NH}_4[\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$.

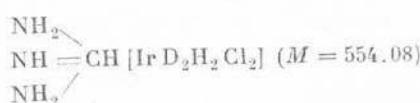
0.5 г соли и 0.2—0.3 г тиомочевины, растворенные в 20 мл воды, в одном случае мы кипятили в эrlenmейеровской колбе на электрической плитке в течение 3—4 час., в другом случае такие же количества исходных веществ нагревались нами в запаянной трубке в течение 7—8 час. при температуре 150 — 160°C .

В обоих случаях полученные в результате опытов растворы давали с 1-м основанием Рейзе, гуанидином и другими веществами осадки, характерные для ряда $\text{Me}[\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$.

Анализ гуанидинового производного дал следующие результаты:

- I. 0.1200 г воздушно-сухой соли дали 0.0416 г Ir, что составляет 34.67% Ir.
- II. 0.1307 г воздушно-сухой соли дали 0.0660 г AgCl , что соответствует 12.49% Cl.

Таким образом, анализ и в этом случае показывает, что оба Cl' -иона оказались незамещенными в нашем комплексе, так как сопоставление полученных цифр с вычисленными по формуле

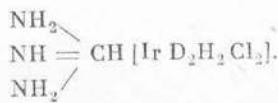


дает следующее:

$$\begin{array}{lll} \text{Вычислено \%} & \text{Ir} = 34.85; & \text{Cl} = 12.80 \\ \text{Найдено} & \text{Ir} = 34.67 & \text{Cl} = 12.49 \end{array}$$

ДЕЙСТВИЕ ОКСАЛАТА АММОНИЯ

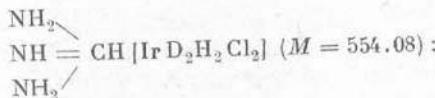
0.2 г $\text{H}[\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ и 1.0 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ нагревались с 6 мл воды в толстостенной запаянной трубке в течение 5 час. при температуре 120 — 130°C . Красно-коричневый кристаллический осадок кислоты при этом переходил в раствор, который окрашивался в зеленоватый цвет. После вскрытия трубки раствор осаждался гуанидином. Получился кристаллический осадок в виде тонких ромбических пластинок, совершенно сходный с ранее полученным для соли



Анализ этого осадка дал следующие результаты:

- I. 0.1316 г воздушно-сухого осадка дали 0.0454 г Ir, что составляет 34.50% Ir.
- II. 0.1260 г воздушно-сухого осадка дали 0.0662 г AgCl, что соответствует 12.93% Cl.

Приведенные цифры довольно хорошо совпадают с вычисленными по формуле



Вычислено %	Ir — 34.85	Cl — 12.80
Найдено	Ir — 34.50	Cl — 12.93

Таким образом, результаты анализа показывают, что первоначальный комплекс $[\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]'$ в результате этого опыта остался неизмененным.

ДЕЙСТВИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНА

1.0 г H $[\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$, 3 мл этилендиамина и 30 мл воды нагревались в течение 6 час. в толстостенной запаянной трубке при температуре 140—150° С. После вскрытия трубки полученный раствор осаждался азотноаммониевой солью. Полученный осадок темнозеленого цвета, кристаллический, причем кристаллы по виду совершенно тождественны с кристаллами аммонийной соли $\text{NH}_4 [\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$.

Анализ полученного осадка дал следующие результаты:

- I. 0.2944 г осадка при высушивании ($t^0 = 110^\circ$) потеряли 0.0105 г, что составляет 3.56%.
- II. 0.1112 г высшенного при 110° вещества дали 0.0418 г, что составляет 37.58% Ir.
- III. 0.1750 г безводного вещества дали 0.0986 г AgCl, что соответствует 13.94% Cl.

Полученные цифры опять довольно хорошо совпадают с вычисленными по формуле для соли $\text{NH}_4 [\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и соответствующей безводной соли $\text{NH}_4 [\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$.

Действительно, для безводной соли $\text{NH}_4 [\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2] (M=512.06)$:

Вычислено %	Ir — 37.71	Cl — 13.85
Найдено	Ir — 37.58	Cl — 13.94

Для соли $\text{NH}_4 [\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} (M=530.08)$:

Вычислено %	H_2O — 3.39
Найдено	H_2O — 3.56

Результаты анализа показывают, что оба Cl^- -иона остались на своих местах внутри комплекса $[\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]'$.

ДЕЙСТВИЕ ПИРИДИНА

0.7 г H $[\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ кипятились с 5 мл пиридина и 20 мл воды на электрической плитке в течение 2 час.

Прибавление NH_4Cl к полученному раствору вызывало образование кристаллического осадка в виде зеленых пластинок прямоугольной и ромбической формы.

Прибавление гуанидина вызывало также образование осадка в виде тонких шестиугольных пластинок.

Анализ осадка, полученного от прибавления NH_4Cl , дал следующие результаты:

- I. 0.1237 г высшенной при 110° соли дали 0.0462 г Ir, что составляет 37.34% Ir.
- II. 0.1004 г безводной соли дали 0.0560 г AgCl, что соответствует 13.80% Cl.

Вычислено для соли $\text{NH}_4 [\text{Ir D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2] (M = 512.06)$: Ir — 37.71%; Cl — 13.85%.

Таким образом, эти опыты показывают, что и пиридин при продолжительном кипячении с раствором дихлордиметилглиоксимиевой кислоты иридия также не изменяет состава нашего комплекса.

ВЫВОДЫ

1. Произведен ряд опытов по замещению хлор-ионов в комплексе $[\text{Ir D}_2\text{H}_2 \text{Cl}_2]$ другими аддендами: аммиаком, пиридином, тиомочевиной, этилендиамином, нитрит-ионом, и оксалат-ионом.

2. Показано, что во всех этих случаях оба иона хлора внутри комплекса остаются незамещенными.

3. Для объяснения прочности связи ионов хлора с центральным ионом комплексообразователя высказано предположение, что оба хлор-иона находятся в цис-положении друг к другу.

4. Высказано предположение, что одинаковые ветви диметилглиоксима (NO и NOH) находятся в цис-положении друг к другу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чугаев Л. А. Исследования в области комплексных соединений. Труды Лаб. орган. и общ. химии МТУ, 1906.
2. Tschugaeff L. Z. anorg. Chem., 46, 144 (1905); 39, 2692 (1906); 40, 3498 (1907); 41, 1678, 2219, 2227 (1908).
3. Чугаев Л. А. и Лебединский В. В. Z. anorg. Chem., 83, 1 (1913).
4. Лебединский В. В. и Федоров И. А. Изв. Сектора платины, вып. 15, 27 (1938).
5. Некрасов Б. В. Курс общей химии, изд. 1937 г., т. II, стр. 825.
6. Tschugaeff L. Z. anorg. Chem., 46, 144 (1905).

Поступило в редакцию 25 января 1940 г.