

Н. К. ПШЕНИЦЫН и Г. А. НЕКРАСОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ И РОДИЯ С β -ФУРФУРАЛЬДОКСИМОМ

В 1897 г. появились первые сообщения о комплексных соединениях меди с монооксимами, молекула которых занимает одно координационное место. Так, при обработке холодного раствора бензальдоксима в сухом толуоле небольшим избытком однохлористой меди было получено соединение, быстро темнеющее на воздухе, отвечающее эмпирической формуле $(C_6H_5 - CH = NOH)_2 CuCl$, а также соединения одновалентной меди с ацетоксимом и бензофеноноксимом, состав которых соответствует общей формуле $Cu(Oxim)_2 Cl, Br$ [1].

В 1913 г. были изолированы комплексные соединения никеля, марганца и железа с формальдоксимом [2]. Щелочные растворы этих соединений очень интенсивно окрашены, что используется в аналитической химии для колориметрического определения этих металлов. Хибер и Летерт синтезировали ряд соединений кобальта, никеля и меди с монооксимами, главным образом с альдооксимами* (ацетальдоксим, изобутилальдоксим и др.), соответствующих следующим формулам:



где $Me = Co, Ni, Cu; Me' = Cu.$

[3]

Полученные соединения очень непрочны, легко разлагаются при хранении и от следов воды. При действии хлорида или бромида двухвалентного кобальта на раствор ацетоксима в хлороформе, последний приобретает интенсивно синюю окраску, но выделить получающиеся соединения не удалось. Получили только темноголубое соединение кобальта с ацетоксимом, отвечающее эмпирической формуле $CoJ_2[(CH_3)_2C = NOH]_2$. Кроме того, были получены соединения меди с ацетоксимом.

Комплексные соединения Ni, Fe, Co, Mn и Cu с монооксимами являются веществами весьма нестабильными, разлагающимися при действии воды и при хранении.

В 1940—1941 гг. появились работы Брисона и Драйера [4, 5], посвященные соединениям палладия, платины, никеля, меди и кобальта с β -фурфуральдоксимом**. По мнению этих авторов, β -фурфуральдоксим может образовывать с двухвалентными металлами (Pd, Pt, Ni, Co, Cu) внутрекомплексные соединения, в которых связь оксида с центральным атомом осуществляется через кислород оксимиевой группы и кислород фура-

* У кетоксимов, особенно ароматических, значительно слабее выражена способность реагировать с солями металлов, чем у альдооксимов.

** Для палладия авторы получили также соединения с α -изомером фурфуральдоксима.

нового кольца*. Был получен ряд соединений палладия как с α -, так и с β -фурфуральдоксимом: $[Pd(FurfH)_2Cl_2]$; $[Pd(Furf)_2]$; $H[Pd(Furf)_3]^{**}$.

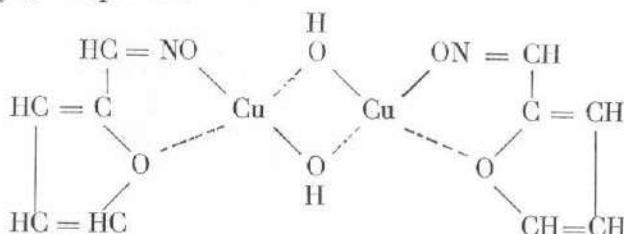
$[Pd(Furf)_2]$ получен этими авторами при нагревании спиртового или водного раствора соединения $[Pd(FurfH)_2Cl_2]$.

При нагревании раствора $[Pd(Furf)_2]$ в хлороформе с избытком фурфуральдоксина образуется новое соединение, содержащее во внутренней сфере три молекулы этого оксима $H[Pd(Furf)_3]$. Последнее соединение (для β -изомера) получается также, как указывают авторы, при действии большого избытка оксима на нейтральный раствор хлоропалладита натрия.

Обрабатывая раствор $H[Pd(Furf)_3]$ избытком β -фурфуральдоксина, Брисон [5] получил новое соединение, состав которого отвечает эмпирической формуле $H_2[Pd(Furf)_4]$.

Были получены также соединения платины с β -фурфуральдоксимом, отвечающие следующим формулам: $[Pt(FurfH)_2Cl_2]$; $H[Pt(Furf)_3]$; $H_2[Pt(Furf)_4]$; $[Pt(Furf)_2Py_2]$, где Py-пиридин. При взаимодействии солей никеля с β -фурфуральдоксимом в присутствии ацетата натрия или аммиака было выделено соединение $[Ni(Furf)_2FurfH]$, легко разлагающееся уксусной кислотой. Были получены также и другие комплексные соединения никеля с этим оксимом: $[Ni(Furf)_2]$; $H_2[Ni(Furf)_4]$; $[Ni(Furf)_2En]$ [5]. Закисные соли кобальта в присутствии сернистой кислоты образуют в аммиачных растворах с β -фурфуральдоксигом розовое соединение, состав которого отвечает формуле $[Co(Furf)_2]$.

Фурфуральдоксимин двухвалентного кобальта легко окисляется кислородом воздуха, превращаясь в коричневое соединение, содержащее, по мнению автора [5], во внутренней сфере три замкнутых цикла $[Co(Furf)_3]$. Для меди было получено только одно соединение, которому было присвоено следующее строение:

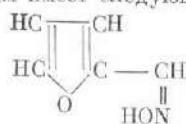


А. В. Бабаева с сотрудниками [6, 7, 8] впервые получила соединение платины и палладия с ацетоксигом. Были получены, а также изучены свойства следующих соединений платины с ацетоксигом: цис- и транс- $[Pt(Aox)_2X_2]$; $[Pt(Aox)_3X]X$; цис- и транс- $[Pt(NH_3)_2(Aox)_2]Cl_2$; транс- $[Pt(Aox)_2(NH_2OH)_2]Cl_2$; где $X = Br, Cl, NO_2$; $Aox = CH_3-C(=O)-CH_3$.

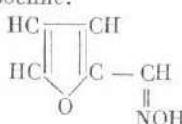


Отмечено, что в противоположность нестабильным соединениям никеля, кобальта и меди с монооксигами комплексные соединения платины с

* Фурфуральдоксим имеет следующее строение:



β -изомер



α -изомер

** $FurfH = C_4H_3OCHNOH$.

ацетоксимом являются довольно стойкими, медленно гидролизующимися в водных растворах.

Синтез соединений палладия с ацетоксимом проводился при обычной температуре, в отличие от синтеза ацетоксиминых соединений платины, так как при нагревании реакционной смеси ацетоксиминые соединения палладия быстро разлагаются.

Получены следующие комплексные соединения палладия с ацетоксимом: $[Pd(Aox)_2Cl_2]$; $[Pd(Aox)_2Br_2]$; $[Pd(Aox)_2(NO_2)_2]$ и $[Pd(Aox)_2ClNO_2]$. Mono-, три- и тетраоксиминые соединения палладия с ацетоксимом пока не выделены. Конфигурация полученных соединений палладия с ацетоксимом пока не установлена.

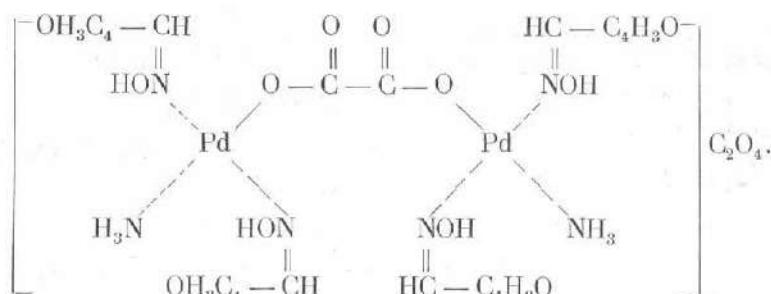
В настоящем исследовании мы изучали свойства и строение соединений палладия и платины с β -фурфуральдоксимом как ранее полученных, так и вновь синтезированных. Нужно отметить, что в цитированных работах Брисона [4, 5] не описаны свойства синтезированных соединений и не обсужден вопрос об их строении и возможности получения того или иного изомера. Соединение родия с β -фурфуральдоксимом не было даже получено. Фурфуральдоксимин (дихлородифурфуральдоксимин) палладия был впервые синтезирован в 1941 г. [5] при действии β -фурфуральдоксина на солянокислый раствор хлоропалладита натрия. Изучая свойства, полученного таким образом соединения, мы показали, что в этих условиях* образуется транс-изомер $[Pd(C_5H_5O_2N)_2Cl_2]$. Согласно закономерности Пейроне, при действии β -фурфуральдоксина на раствор комплексного хлорида палладия должен был получиться не транс-, а цис-[$Pd(C_5H_5O_2N)_2Cl_2$]. Возможно, что при образовании дихлородифурфуральдоксимина палладия происходит превращение образующегося цис-изомера в транс-изомер как более устойчивый и менее растворимый. Возможность такого превращения была отмечена А. А. Гринбергом при изучении соединений палладия [9].

Если транс-[$Pd(C_5H_5O_2N)_2Cl_2$] обработать концентрированным раствором аммиака, то соль сейчас же изменяет свой желтый цвет на белый, образуется новое соединение, отвечающее эмпирической формуле $[Pd(C_5H_4O_2N)_2(NH_3)_2]$, т. е. в аммиачной среде происходит отщепление протонов обеих оксиминых групп и замещение внутрисферных хлоров аммиаком. На основании изученных свойств, мы предположили, что полученный оксимин палладия имеет так же, как и исходное соединение, транс-строение. Согласно закономерности Иергенсена, при расщеплении транс-[$Pd(C_5H_4O_2N)_2(NH_3)_2$] соляной кислотой должна получиться смесь двух соединений: $[Pd(C_5H_5O_2N)_2Cl_2]$ и $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$. Однако при действии разбавленной соляной кислоты на транс-дифурфуральдоксиминдиаммин палладия образуется лишь палладозамин. Это отклонение от закономерности Иергенсена объясняется, вероятно, тем, что в этом соединении связь между центральным атомом палладия и оксиминой группой гораздо слабее, чем связь между аммиаком и палладием.

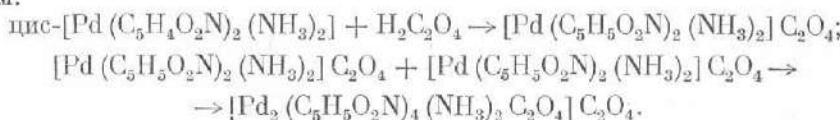
Л. А. Чугаев и его ученики [10, 11, 12] отмечали подобное отклонение от закономерности при исследовании соединений платины с гидразином, гидроксиламином и ацетонитрилом, а позднее — А. В. Бабаева [7] для соединений платины с ацетоксимом.

При взаимодействии транс-дифурфуральдоксиминдиаммина палладия с раствором щавелевой кислоты было получено соединение, имеющее, вероятно, следующее строение:

* Нужно отметить, что при взаимодействии хлоропалладита натрия с β -фурфуральдоксимом, нам ни при каких условиях не удалось получить соединение, содержащее во внутренней сфере больше двух молекул этого оксима.

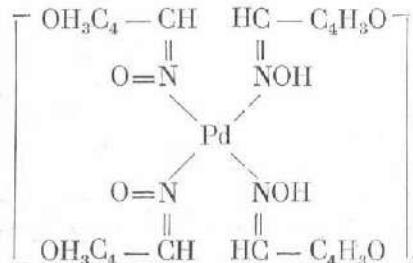


Образование этого соединения может быть представлено следующим образом:

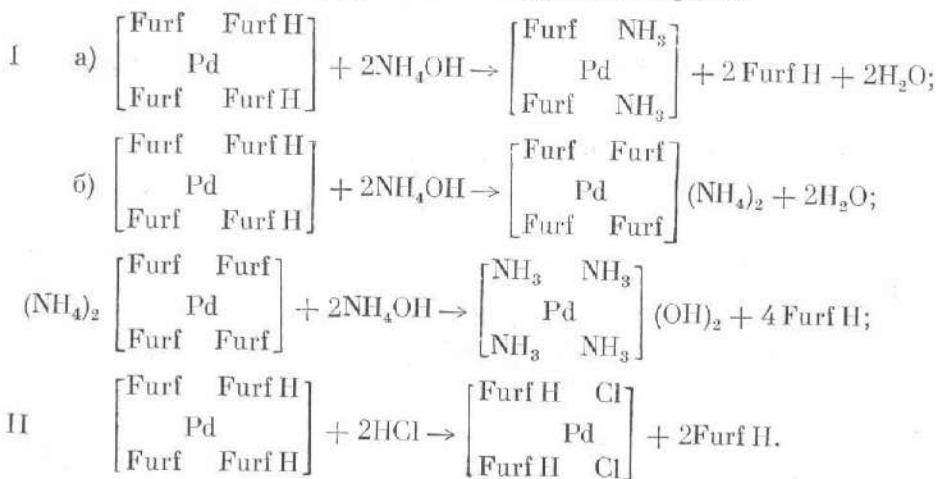


Тетрафурфуральдоксимин палладия $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2]$ был получен при действии β -фурфуральдоксима на раствор азотнокислого палладия. Если это соединение обработать при комнатной температуре разбавленной HCl (1:1), то образуется цис- $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2]$. В цис-дихлородифурфуральдоксимине палладия мы наблюдали малую подвижность атомов хлора, которые не удается заместить ни щавелевой кислотой, ни этилендиамином, ни иодом, ни бромом, что, вероятно, можно объяснить незначительным транс-влиянием оксимных групп—NOH, находящихся в транс-положении к атомам хлора. Это положение было в свое время высказано В. В. Лебединским и И. А. Федоровым при изучении строения соединений родия и иридия с диметилглиоксимом [13, 14]. С другой стороны, при действии на цис- $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2]$ концентрированным раствором аммиака происходит не только отщепление протонов от обеих оксимных групп, но и замещение внутрисферных хлоров аммиаком. Это может быть объяснено следующим образом: сначала, как обычно в щелочной среде, происходит отщепление протонов от оксимных групп, затем, вследствие значительного трансвлияния группы—NO—(это предположение было также высказано В. В. Лебединским), атомы хлора становятся подвижными и замещаются аммиаком с образованием цис-диfurfuralyldoksimindiammina палладия. При взаимодействии тетрафурфуральдоксимина палладия с концентрированным раствором аммиака был получен цис-диfurfuralyldoksimindiammin палладия. В полученном соединении наблюдается значительная подвижность аммиаков, замещающихся при обычной температуре на CNS, Br, I, что, вероятно, можно объяснить большим трансвлиянием групп—NO—, находящихся в транс-положении к молекулам аммиака.

Если предположить, что синтезированный нами тетрафурфуральдоксимин палладия имеет цис-строение



то взаимодействие этого соединения с NH_4OH и разбавленной соляной кислотой может быть представлено следующим образом:



Направление реакции в обоих случаях определяется значительным трансвлиянием группы $-\text{NO}-$. Обычно в комплексных соединениях взаимное замещение аминов идет с большим трудом, однако, при действии амиака на тетрафурфуральдоксимин палладия, вследствие значительного трансвлияния группы $-\text{NO}-$, реакция замещения двух молекул β -фурфуральдоксима амиаком, при обычной температуре, протекает со скоростью ионной реакции. Кроме того, большим трансвлиянием группы $-\text{NO}-$ можно объяснить образование тетраммина палладия. (см. уравнение I (б)).

При расщеплении тетрамминов соляной кислотой, согласно закономерности Иёргенсена, должен образоваться транс-изомер диамина; в нашем же случае (уравнение II), при расщеплении тетрафурфуральдоксиминапалладия образуется цис-дихлородифурфуральдоксимин палладия. При реакции взаимодействия цис-[$\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2(\text{NH}_3)_2$] с разбавленной соляной кислотой (1 : 1) образуется палладозамин, так же как и в случае транс-изомера.

Интересно отметить, что при действии β -фурфуральдоксима на сернокислый раствор палладия образуется $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})]\text{SO}_4$. Рассматривая свойства полученных соединений палладия с β -фурфуральдоксимом, можно сделать следующие выводы:

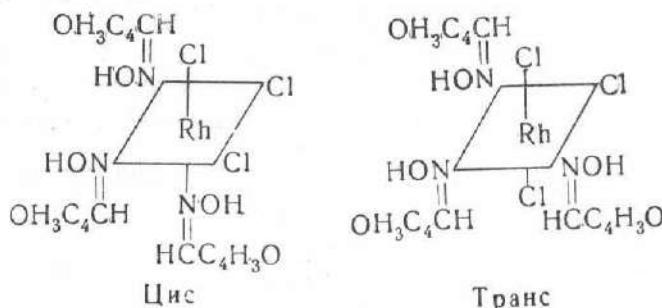
1. Закономерность И. И. Черняева распространяется на соединения палладия, как это было отмечено раньше А. А. Гринбергом [9].

2. На изученных соединениях подтверждается высказанное В. В. Лебединским и И. А. Федоровым [13, 14, 15] при изучении диметилглиоксимиинов родия и иридия предположение, что группа $-\text{NOH}$ обладает незначительным трансвлиянием, а группа $-\text{NO}-$ имеет повышенное трансвлияние.

3. При образовании соединения палладия с β -фурфуральдоксимом в растворах, содержащих различные анионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-), решающим фактором, вероятно, является, как указывал Л. А. Чугаев, тип начального соединения [16]. Изучая свойства фурфуральдоксимина платины, получающегося при нагревании раствора H_2PtCl_4 со спиртовым раствором β -фурфуральдоксима, мы показали, что в этих условиях получается цис-[$\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2$]. В этом соединении, так же как и в цис-[$\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2$], наблюдается малая подвижность атомов хлора, что,

вероятно, связано с незначительным трансвлиянием групп $-\text{NOH}$, находящихся в транс-положении к атомам хлора.

В литературе имеется указание, что трехвалентный родий ни при каких условиях не образует соединения с β -фурфуральдоксимом. Нам удалось получить соединение родия с β -фурфуральдоксимом, содержащее во внутренней сфере три молекулы этого оксима: $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_3 \text{Cl}_3]$. Это соединение может иметь цис- или транс-строение:



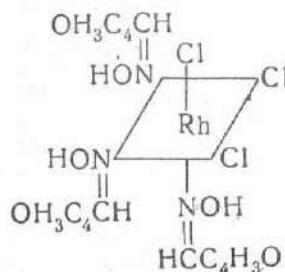
Если предположить, что фурфуральдоксимин родия имеет транс-строение, то в этом случае:

1) возможно было бы получить соединение родия с четырьмя молекулами β -фурфуральдоксима, так как атомы хлора, находящиеся в транс-положении друг к другу, вследствие значительного трансвлияния, легко замещаются на кислотные остатки и на нейтральные молекулы;

2) необходимо было бы предположить, что трансвлияние группы $-\text{NOH}$ приблизительно того же порядка и даже больше, чем трансвлияние атома хлора, для того, чтобы молекула оксима могла встать в транс-положение к другой молекуле β -фурфуральдоксима.

Это противоречит экспериментальным данным, так как даже при длительном нагревании раствора трехвалентного родия с большим избытком реактива нам не удалось получить соединения родия, содержащее во внутренней сфере большие трех молекул β -фурфуральдоксима. Кроме того, ни при каких условиях не удается в этом соединении заместить атомы хлора или молекулы оксими на другие группы ($(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$, CNS^- , Br^- , J^- , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, En).

Все сказанное выше позволяет считать, что атомы хлора в полученном комплексном соединении находятся в цис-положении друг к другу, следовательно, полученный трихлоротрифурфуральдоксимин родия имеет цис-строение (граневый изомер):



Малая подвижность атомов хлора в этом соединении, вероятно, связана с очень незначительным трансвлиянием оксимной группы.

Таким образом, на полученном фурфуральдоксимине родия еще раз подтверждается предположение [13, 14, 15] относительно величины трансвлияния групп $-\text{NO}-$ и $-\text{NOH}$, а также, что закономерность И. И. Черняева распространяется на соединения родия [17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез и изучение свойств транс-дихлородифурфуральдоксимина палладия $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2]$

Это соединение получают при взаимодействии солянокислого раствора хлоропалладита натрия со спиртовым раствором β -фурфуральдоксима. Полученный желтый осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат до постоянного веса при 410° .

Анализ вещества, высушенного при 410° , дал следующие результаты:

0,2157	г вещества	дали	0,0576	г Pd
0,2185	г	»	0,0586	г Pd
0,1258	г	»	0,0934	г AgCl
0,1283	г	»	0,0990	г AgCl
0,002943	г	»	0,185	мл N_2 при $p = 753$ мм и $t = 17^\circ$
0,003670	г	»	0,24	мл N_2 при $p = 746$ мм и $t = 20^\circ$

Найдено: Pd — 26,69; 26,82%; Cl — 17,95; 17,82%; N — 7,18; 7,07%

Вычислено для $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2]$ (M. в. 399,9): Pd — 26,69%; Cl — 17,75%; N — 7,00%.

Соотношение между количеством атомов в полученном соединении:

$$\text{Pd : N : Cl} = 1 : 2,03 : 2,01$$

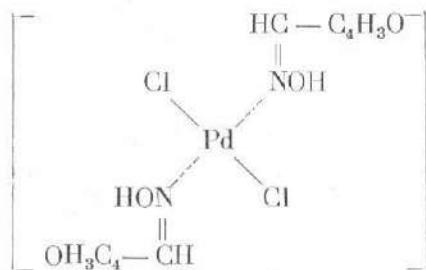
Фурфуральдоксимин палладия является неэлектролитом и кристаллизуется без воды. Это — желтый, очень мелкий кристаллический порошок. Кристаллы показывают ясное двупреломление: $N_g > 1,78$; $N_p = 1,53$. Дихлородифурфуральдоксимин палладия не растворяется в воде, плохо растворяется в обычных органических растворителях, как бензол, хлороформ, ацетон, эфир и спирт.

Полученное соединение палладия проявляет большую устойчивость по отношению к концентрированным минеральным кислотам; так, например, концентрированная соляная кислота даже при длительном нагревании не разрушает этот оксимин. Концентрированная азотная кислота и царская водка при нагревании медленно разрушают соединение с выделением окислов азота.

При обработке сухой соли $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2]$ концентрированной серной кислотой соединение краснеет, и выделяется газообразный хлористый водород. Получающееся при этом соединение выделить пока не удалось. В насыщенном растворе тиомочевины соединение полностью растворяется уже при обычной температуре. Из этого раствора концентрированная соляная кислота выделяет оранжевые блестящие кристаллы, состав которых отвечает формуле $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2]$. Растворы солянокислого этилендиамина, щавелевой кислоты, бромистого и иодистого аммония не оказывают заметного действия на $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2]$. Насыщенный раствор роданистого аммония растворяет оксимин палладия с желтым окрашиванием. Соединение растворяется в растворах щелочей с желтым окрашиванием, выделить получающиеся при этом соединения пока не удалось. Если фурфуральдоксимин палладия обработать концентрированным раствором аммиака, то соль меняет свой цвет от желтого до белого; получается новое соединение, отвечающее эмпирической формуле $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2(\text{NH}_3)_2]$. Если дихлородифурфуральдоксимин палладия взболтать в воде, подкислить раствор азотной кислотой и при-

бавить затем 1%-ный раствор AgNO_3 , то уже при обычной температуре можно наблюдать появление осадка AgCl , количества которого резко увеличивается при нагревании; раствор над осадком постепенно желтеет, вероятно, вследствие образования какого-то растворимого продукта.

На основании изученных свойств можно предположить, что при осаждении палладия β -фурфуральдоксимом из солянокислых растворов его комплексного хлорида образуется транс-дихлородифурфуральдоксимин палладия:



2. Действие аммиака на транс-[$\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2$] и изучение свойств полученного соединения

Транс-дихлородифурфуральдоксимин палладия, обработанный при комнатной температуре концентрированным раствором аммиака, сейчас же изменяет цвет от желтого до белого. Полученное соединение отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат до постоянного веса в экскаторе над хлористым кальцием (при длительном хранении и при сушке в сушильном шкафу соль желтеет).

Анализ вещества, высущенного при комнатной температуре, дал следующие результаты:

0,0704 г вещества дали 0,0207 г Pd

0,07425 г » » 0,02191 г Pd

0,00678 г » » 0,94 мл N_2 при $p = 748$ мм и $t = 20^\circ$

0,007538 г » » 1,04 мл N_2 при $p = 748$ мм и $t = 21^\circ$

Найдено: Pd — 29,40; 29,51%; N — 15,29; 15,47%

Вычислено для $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2(\text{NH}_3)_2]$ (М. в. 360,9): Pd — 29,56%; N — 15,52%

Полученный таким образом дифурфуральдоксиминдиаммин палладия является неэлектролитом и кристаллизуется без воды.

Дифурфуральдоксиминдиаммин палладия — белый мелкозернистый порошок с показателем преломления $N = 1,77$.

Соль не растворяется в воде, трудно растворяется в таких обычных органических растворителях, как ацетон, хлороформ, эфир, немного лучше — в спирте. Разбавленная азотная кислота, царская водка при обычной температуре медленно разрушают этот оксимин палладия. Насыщенный раствор тиомочевины, роданистого, бромистого и иодистого аммония не оказывают заметного действия на это соединение.

Если дифурфуральдоксиминдиаммин палладия при комнатной температуре обработать разбавленной соляной кислотой (1:1), то соль изменяет свой цвет от белого до желтого, причем образуется палладозамин, что подтверждается данными анализа.

0,031197 г вещества дали 0,015488 г Pd

0,035480 г » » 0,017726 г Pd

0,00849 г » » 1,00 мл N_2 при $p = 754$ мм и $t = 18^\circ$

Найдено: Pd — 49,96%; N — 13,22%

Вычислено для $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (М. в. 211,7): Pd — 50,40%; N — 13,23%

Если дифурфуральдоксиминдиаммин палладия обработать при комнатной температуре раствором щавелевой кислоты, то соль желтеет. Через 3 часа после начала реакции полученное соединение отфильтровывают и промывают водой (в спирте и эфире соль растворяется). В фильтрат после отделения соли прибавляют несколько капель раствора палладия. Отсутствие помутнения указывает на то, что в растворе нет свободных молекул β -фурфуральдоксимида. Соединение сушат до постоянного веса в экскаторе над хлористым кальцием.

Анализ вещества, высушенного при комнатной температуре, дал следующие результаты:

0,061078 г вещества дали 0,015138 г Pd

0,052945 г » 0,013155 г Pd

0,003902 г » 0,34 мл N_2 при $p = 746$ мм и $t = 20^\circ$

0,003092 г » 0,28 мл N_2 при $p = 746$ мм и $t = 21^\circ$

Найдено: Pd — 24,78; 24,84%; N — 9,58; 9,91%

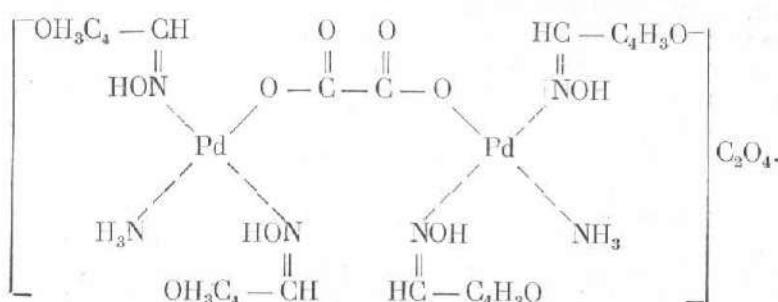
Вычислено для $[Pd(C_5H_5O_2N)_2C_2O_4]$ (М. в. 416,9): Pd — 25,59%; N — 6,71%.

Соотношение между количеством атомов в полученном соединении:

$$Pd : N = 1 : 3,0$$

т. е. состав соли не отвечает указанной выше формуле.

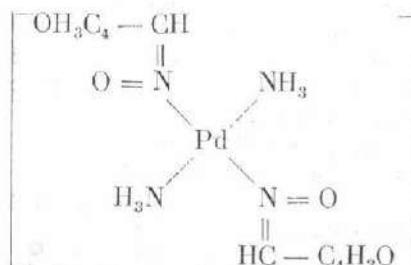
Вероятно, в этом случае образуется двуядерное соединение с оксалатным мостиком, имеющее следующее строение:



Вычислено для этого соединения (М. в. 867,8): Pd — 24,58%; N — 9,67%

$[Pd_2(C_5H_5O_2N)_4(NH_3)_2C_2O_4]$ — это ярко-желтый порошок, состоящий из мелких кристаллов неопределенной формы с сильным двупреломлением: $N_g > 1,782$; $N_p = 1,540$.

Мы предположили, что изученный дифурфуральдоксиминдиаммин палладия имеет транс-строение, так же как и исходный дихлородифурфуральдоксимин палладия:



3. Синтез тетрафурфуральдоксимина палладия и изучение свойств полученного соединения

Для получения тетрафурфуральдоксимина палладия палладий осаждают при комнатной температуре β -фурфуральдоксимом из азотнокислого раствора этого металла. Бледно-желтую соль отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат до постоянного веса в вакуум-экскаторе, так как при температуре 90—95° соединение самовоспламеняется.

Анализ вещества, высушенного при комнатной температуре, дал следующие результаты:

0,1252 г вещества дали 0,0248 г Pd
0,412657 г » » 0,022334 г Pd
0,413136 г » » 0,022218 г Pd
0,001836 г » » 0,48 мл N_2 при $p = 745$ мм и $t = 22^\circ$
0,002976 г » » 0,275 мл N_2 при $p = 741$ мм и $t = 20^\circ$

Найдено: Pd — 19,81; 19,81; 19,64%; N — 10,66; 10,13%

Вычислено для $[Pd(C_5H_5O_2N)_2(C_5H_4O_2N)_2]$ (М. в. 549,4): Pd — 19,43%; N — 10,20%

Полученное соединение является неэлектролитом и кристаллизуется без воды.

Реакция образования тетрафурфуральдоксимина палладия может быть представлена уравнениями

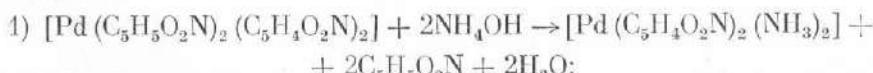


Тетрафурфуральдоксимин палладия не растворяется в воде, плохо растворяется в эфире, бензоле, спирте, хорошо — в ацетоне, хлороформе.

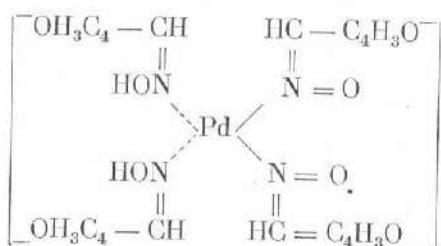
Если соединение обработать при обычной температуре разбавленной HCl (1:1), то оно изменяет свой цвет от бледно-желтого до ярко-желтого. Химический анализ полученного соединения показал, что состав его соответствует формуле $[Pd(C_5H_5O_2N)_2Cl_2]$. Разбавленная азотная кислота и царская водка медленно разрушают тетрафурфуральдоксимин палладия уже при обычной температуре. Растворы едких щелочей медленно растворяют его с желтым окрашиванием раствора.

Если тетрафурфуральдоксимин палладия обработать раствором концентрированного аммиака, то соединение медленно меняет свой цвет от бледно-желтого до белого. Состав полученного белого соединения отвечает формуле $[Pd(C_5H_4O_2N)_2(NH_3)_2]$. Для того чтобы определить, какие вещества, кроме $[Pd(C_5H_4O_2N)_2(NH_3)_2]$, получаются при взаимодействии тетрафурфуральдоксимина палладия и аммиака, мы исследовали фильтрат после выделения белого соединения.

Оказалось, что фильтрат содержит как свободные молекулы β -фурфуральдоксима, так и тетрамин палладия, т. е. реакция между аммиаком и $[Pd(C_5H_5O_2N)_2(C_5H_4O_2N)_2]$ идет в двух направлениях:



Мы предположили, что синтезированный тетрафурфуральдоксимин палладия имеет цис-строение



4. Действие HCl (1 : 1) на тетрафурфуральдоксимин палладия и изучение свойств полученного при этом соединения

Тетрафурфуральдоксимин палладия обрабатывают при комнатной температуре разбавленной соляной кислотой (1 : 1). Полученное яркожелтое соединение палладия отфильтровывают, хорошо промывают горячей водой, сушат до постоянного веса при 110°. Анализ вещества, высушенного при 110°, дал следующие результаты:

0,044555 г вещества дали 0,014726 г Pd
0,045895 г » » 0,012138 г Pd
0,044055 г » » 0,03230 г AgCl
0,046682 г » » 0,033926 г AgCl
0,007389 г » » 0,48 мл N ₂ при p = 754 мм и t = 18,5°
0,003851 г » » 0,25 мл N ₂ при p = 754 мм и t = 18,5°

Найдено: Pd — 26,32; 26,45%; N — 7,24; 7,24%; Cl — 18,14; 17,98%

Вычислено для [Pd(C₅H₅O₂N)₂Cl₂] (M. в. 399,9): Pd — 26,69%; N — 7,00%; Cl — 17,75%

Это соединение является неэлектролитом и кристаллизуется без воды.

Полученный дихлородифурфуральдоксимин палладия — это желтый мелкокристаллический порошок, кристаллы которого проявляют значительное двупреломление. Соединение не растворяется в воде, плохо растворяется в уксусной кислоте, эфире, спирте, бензоле, хорошо — в ацетоне и хлороформе.

Концентрированная соляная кислота при нагревании медленно разрушает комплексное соединение; царской водкой и концентрированной азотной кислотой при нагревании соединение легко разрушается с выделением окислов азота.

Насыщенные растворы роданистого аммония, бромистого и иодистого аммония, а также циановой кислоты, солянокислого этилендиамина не оказывают заметного действия на [Pd(C₅H₅O₂N)₂Cl₂]. При нагревании раствор роданистого аммония быстро растворяет соединение с желтым окрашиванием, а растворы бромистого и иодистого аммония — медленно. Насыщенный раствор тиомочевины уже при комнатной температуре полностью разрушает соединение палладия с образованием [Pd₄CS(NH₂)₂]Cl₂.

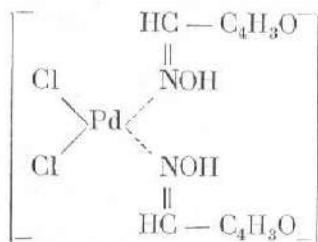
Дихлородифурфуральдоксимин палладий растворим в растворах едких щелочей. Если эту соль обработать концентрированным раствором амиака, цвет соединения меняется от яркожелтого до белого и получается новое соединение, состав которого соответствует формуле



Свойства и кристаллооптические константы дихлородифурфуральдоксимина палладия, полученного при взаимодействии [Pd(C₅H₅O₂N)₂(C₅H₄O₂N)₂]

и разбавленной HCl (1 : 1), отличаются от свойств $[Pd(C_5H_5O_2N)_2Cl_2]$, получаемого при осаждении палладия β -фурфуральдоксимом из солянокислого раствора хлоропалладита натрия, которому мы приписали транс-строение.

Можно предположить, что при действии на тетрафурфуральдоксимин палладия разбавленной соляной кислотой (1 : 1) получается цис-дихлородифурфуральдоксимин палладия, имеющий следующее строение:



5. Действие концентрированного раствора аммиака на $[Pd(C_5H_5O_2N)_2(C_3H_4O_2N)_2]$ и изучение свойств полученного соединения

Тетрафурфуральдоксимин палладия обрабатывают при комнатной температуре концентрированным раствором аммиака. Соединение медленно меняет цвет от бледно-желтого до белого. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат до постоянного веса в вакуум-экскаторе.

Анализ вещества, высущенного при комнатной температуре, дал следующие результаты:

0,024453 г вещества дали 0,007203 г Pd

0,028925 г » » 0,008440 г Pd

0,005870 г » » 0,845 мл N_2 при $p = 740$ мм и $t = 18^\circ$

0,004814 г » » 0,69 мл N_2 при $p = 750$ мм и $t = 22^\circ$

Найдено: Pd — 29,46; 29,16%; N — 15,75; 15,73%

Вычислено для $[Pd(C_5H_4O_2N)_2(NH_3)_2]$ (М. в. 360,9): Pd — 29,56%; N — 15,52%

Полученное соединение является неэлектролитом и кристаллизуется без воды.

Дифурфуральдоксиминдиаммин палладия — белый мелкокристаллический порошок, кристаллы которого проявляют слабое двупреломление $N = 1,76$.

Соединение не растворяется в воде, спирте, бензole, эфире. Если на $[Pd(C_5H_4O_2N)_2(NH_3)_2]$ при комнатной температуре подействовать разбавленной HCl (1 : 1), то соединение становится желтым, образуется палладозамин, что подтверждается результатами анализа:

0,063405 г вещества дали 0,031712 г Pd

0,049328 г » » 0,024748 г Pd

0,007291 г » » 0,87 мл N_2 при $p = 753$ мм и $t = 17^\circ$

Найдено: Pd — 50,01; 50,17%; N — 13,44%

Вычислено для $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ (М. в. 211,7): Pd — 50,40%; N — 13,23%

Разбавленная HNO_3 медленно разрушает $[Pd(C_5H_4O_2N)_2(NH_3)_2]$ при нагревании, парская водка — при обычной температуре. Насыщенный раствор тиомочевины и солянокислого этилендиамина не оказывает заметного действия на комплексное соединение при комнатной температуре.

Дифурфуральдоксиминдиаммин палладия легко растворяется (без нагревания) в растворах роданистого аммония с желтым окрашиванием; подобное явление наблюдается и в случае бромистого и иодистого аммония, хотя реакция идет значительно медленнее. Если $[Pd(C_5H_5O_2N)_2(NH_3)_2]$ при комнатной температуре обработать раствором щавелевой кислоты, то соединение постепенно желтеет. Полученную таким образом желтую соль отфильтровывают, промывают водой и сушат в экскаторе до постоянного веса.

Анализ вещества, высушенного при комнатной температуре, дал следующие результаты:

0,047315 г вещества дали 0,010690 г Pd

0,029493 г » 0,006693 г Pd

0,004550 г » 0,50 мл N_2 при $p=745$ мм и $t=20,5^\circ$

0,003403 г » 0,38 мл N_2 при $p=751$ мм и $t=16,5^\circ$

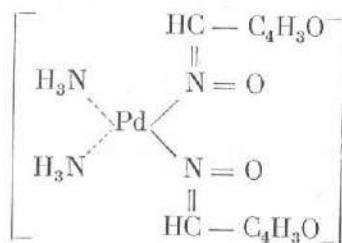
Найдено: Pd — 22,59; 22,70%; N — 12,01; 12,53%

Вычислено для $[Pd(C_5H_5O_2N)_2(NH_3)_2]C_2O_4$ (М. в. 450,9): Pd — 23,66%; N — 12,42%

Соль кристаллизуется без воды.

Электропроводность соли не была определена вследствие малой растворимости в воде.

Под микроскопом $[Pd(C_5H_5O_2N)_2(NH_3)_2]C_2O_4$ — это удлиненные кристаллы с косым погасанием (сингония не выше моноклинной) $N_g > 1,78$; $N_p = 1,55$. Свойства $[Pd(C_5H_5O_2N)_2(NH_3)_2]$, полученного при действии концентрированного аммиака на тетрафурфуральдоксимин палладия, сильно отличаются от свойств дифурфуральдоксиминдиаммина палладия, которому, на основании проведенных исследований, было приписано транс-строение. Можно предположить, что при взаимодействии тетрафурфуральдоксимина палладия с концентрированным раствором аммиака образуется цис-дифурфуральдоксиминдиаммин палладия:



6. Синтез и изучение свойств тетрафурфуральдоксиминсульфата палладия $[Pd(C_5H_5O_2N)_4]SO_4$

В литературе имеется указание, что при осаждении палладия из сернокислых растворов β -фурфуральдоксимом выпадает комплексное соединение палладия, отвечающее формуле $[Pd(C_5H_5O_2N)_4]SO_4$, но свойства и строение этого соединения до настоящего времени не изучались.

Для получения сульфата палладия гидроокись палладия, полученную при взаимодействии рассчитанного количества $NaOH$ и кипящего раствора хлоропалладита натрия, тщательно промывают горячей водой (до отрицательной реакции на ионы хлора) и растворяют в концентрированной серной кислоте. В сернокислый раствор прибавляют сульфат натрия (из расчета 1 молекула сульфата натрия на 1 атом палладия) и выпаривают почти доуха. Раствор разбавляют водой, фильтруют и осаждают в фильтрате палладий β -фурфуральдоксимом. Сейчас же выпадает

бледно-желтый осадок палладиевого соединения. Соль отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат до постоянного веса в экскаторе над концентрированной серной кислотой.

Анализ вещества, высущенного при комнатной температуре, дал следующие результаты:

0,0447 г вещества дали 0,0080 г Pd	
0,02218 г » » 0,003926 г Pd	
0,04100 г » » 0,014976 г BaSO ₄	
0,05260 г » » 0,018412 г BaSO ₄	
0,004150 г » » 0,29 мл N ₂ при $p = 753$ мм и $t = 17^\circ$	
0,007029 г » » 0,53 мл N ₂ при $p = 761$ мм и $t = 18,5^\circ$	

Найдено: Pd — 17,90; 17,70; S — 5,00; 4,80%; N — 7,86; 8,51%

Вычислено для [Pd(C₅H₅O₂N)₄]SO₄ (М. в. 647,4): Pd — 16,49%; S — 4,95%; N — 8,65%
Соотношение между количеством атомов в полученном соединении:

$$\text{Pd : S : N} = 1,08 : 1,0 : 3,86$$

Соль кристаллизуется без воды.

Электропроводность соли не была определена вследствие очень малой растворимости соединения.

Соль трудно растворима в воде, хорошо растворима в обычных органических растворителях как, например, хлороформ, спирт, эфир, ацетон, бензол, уксусная кислота. Концентрированная соляная кислота и разбавленная азотная кислота медленно разрушают соединение при обычной температуре. Растворы тиомочевины, роданистого аммония уже при обычной температуре полностью разрушают тетрафурбуральдоксиминсульфат палладия. Растворы щавелевой кислоты, бромистого и иодистого аммония не оказывают (без нагревания) заметного действия на этот оксимины палладия.

Соль очень легко растворяется в разбавленных растворах едких щелочей с желтым окрашиванием. Если соединение обработать концентрированным раствором аммиака, соль меняет постепенно свой цвет от бледно-желтого до белого.

Исследования по изучению свойств и строения этого соединения продолжаются.

7. Синтез и изучение свойств дихлородифурбуральдоксимина платины [Pt(C₅H₅O₂N)₂Cl₂]

Мы изучали свойства и строение [Pt(C₅H₅O₂N)₂Cl₂], полученного при нагревании раствора H₂PtCl₆ со спиртовым раствором β -фурбуральдоксима. Соединение промывают сперва горячей водой, затем 30%-ным спиртом и сушат до постоянного веса при 110°.

Анализ вещества, высущенного при 110°, дал следующие результаты:

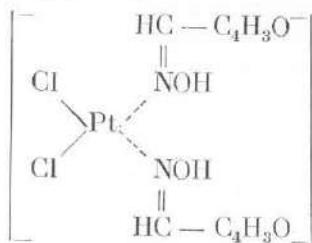
0,031405 г вещества дали 0,012593 г Pt	
0,030424 г » » 0,012149 г Pt	
0,040040 г » » 0,023896 г AgCl	
0,054500 г » » 0,032573 г AgCl	
0,003455 г » » 0,175 мл N ₂ при $p = 746$ мм и $t = 17^\circ$	
0,005685 г » » 0,285 мл N ₂ при $p = 746$ мм и $t = 17^\circ$	
Найдено: Pt — 40,09; 39,93%; Cl — 14,76; 14,79%; N — 5,67; 5,58%	
Вычислено для [Pt(C ₅ H ₅ O ₂ N) ₂ Cl ₂] (М. в. 488,43): Pt — 39,97%;	
Cl — 14,54%; N — 5,73%	

Полученное соединение является неэлектролитом, кристаллизуется без воды.

Дихлородифурфуральдоксимин платины представляет собой светлокоричневый порошок. Под микроскопом можно различить лишь бесформенные куски с едва заметным двупреломлением. Определению кристаллооптических констант мешает слишком темная окраска кристаллов.

Соединение не растворяется в воде, плохо растворяется в спирте, эфире, ацетоне, бензоле, ледяной уксусной кислоте; лучше — в хлороформе. Растворимость соединения в спирте и уксусной кислоте несколько увеличивается при повышении температуры раствора. Концентрированная соляная кислота, разбавленная азотная кислота и царская водка медленно разрушают оксимины платины при нагревании. Разбавленные растворы едких щелочей, концентрированный раствор амиака хорошо растворяют соединение с образованием желтого раствора. Образующиеся при этом соединения пока в свободном состоянии не выделены. Растворы щавелевой кислоты, солянокислого этилендиамина, бромистого и иодистого аммония даже при длительном нагревании не оказывают заметного действия на комплексное соединение платины. Насыщенные растворы тиомочевины и роданистого аммония при нагревании медленно растворяют соль с желто-коричневым окрашиванием, причем в случае роданистого аммония реакция идет значительно медленнее.

Дихлородифурфуральдоксимин платины практически не гидролизуется даже при длительном нагревании. Согласно закономерности Пейроне, при действии β -фурфуральдоксима на раствор H_2PtCl_4 , должен образоваться пис-[$Pt(C_5H_5O_2N)_2Cl_2$], что подтверждается изученными свойствами полученного дихлородифурфуральдоксимина платины.



8. Синтез и изучение свойств трихлоротрифурфуральдоксимина родия [$Rh(C_5H_5O_2N)_3Cl_3$]

В литературе имеется указание на то, что трехвалентный родий ни при каких условиях не образует соединения с β -фурфуральдоксимом [18, 19]. Наши опыты опровергают это утверждение. При нагревании слабокислого раствора (содержание HCl в растворе не должно быть более чем 1% по весу) гексахлорородиата натрия со спиртовым раствором β -фурфуральдоксима красный цвет реакционной смеси очень скоро изменяется в желтый, затем выпадает желто-коричневый осадок. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат до постоянного веса в эксикаторе.

Анализ вещества, высущенного при комнатной температуре, дал следующие результаты:

0,027476 г вещества	дали	0,005283 г Rh
0,024793 г	»	0,004736 г Rh
0,041740 г	»	0,007920 г Rh
0,039285 г	»	0,007403 г Rh
0,014082 г	»	0,010896 г AgCl
0,025442 г	»	0,019952 г AgCl
0,019760 г	»	0,014830 г AgCl
0,003902 г	»	0,30 мл N_2 при $p = 749$ мм и $t = 21,5^\circ$

0,006365 г вещества дали 0,46 мл N_2 при $p = 760$ мм и $t = 18^\circ$
 0,004648 г » » 0,345 мл N_2 при $p = 740$ мм и $t = 19^\circ$
 0,003618 г » » 0,285 мл N_2 при $p = 741$ мм и $t = 22^\circ$

Найдено: Rh — 19,23; 19,10; 18,98; 18,85%; Cl — 19,14;
 19,40; 18,56%; N — 8,42; 8,46; 8,42; 8,52%

Вычислено для $[Rh(C_5H_5O_2N)_3Cl_3]$ (М.в. 542,71): Rh — 18,96%;
 Cl — 19,62%; N — 7,74%

Соотношение между количеством атомов в полученном соединении:

$$Rh : Cl : N = 1 : 2,9 : 3,21 \cong 1 : 3 : 3.$$

Полученное соединение является неэлектролитом и не содержит кристаллизационной воды.

Трихлоротрифурфуральдоксимин родия — это желто-коричневый кристаллический порошок. Соль не растворяется в воде, но хорошо растворяется в различных органических растворителях с желтым окрашиванием раствора, как, например, в ледяной уксусной кислоте, спирте, эфире, ацетоне, хлороформе и бензоле.

Концентрированная соляная кислота даже при длительном нагревании не изменяет комплексное соединение родия. Разбавленная азотная кислота медленно разрушает соль при нагревании, царская водка — при обычной температуре.

Насыщенный раствор тиомочевины, солянокислого этилендиамина, иодистого, бромистого и роданистого аммония даже при длительном нагревании не оказывают заметного действия на фурфуральдоксимин родия. Растворы едких щелочей и аммиака растворяют соединение родия с желтым окрашиванием раствора. Получающиеся щелочные и аммонийные соли фурфуральдоксимина родия пока не выделены. Полученное соединение родия практически не гидролизуется, так как даже при длительном нагревании $[Rh(C_5H_5O_2N)_3Cl_3]$ с раствором $AgNO_3$, содержащим HNO_3 , мы не наблюдали выделения осадка $AgCl$.

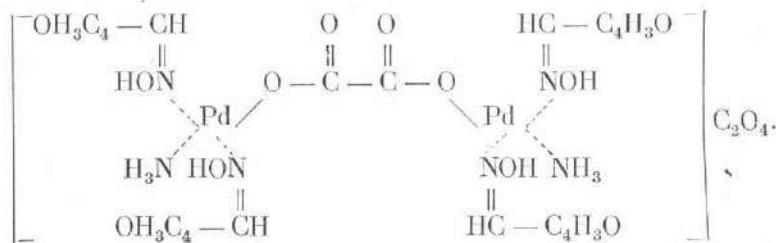
Мы предположили, на основании наших исследований, что полученное соединение является цис- $[Rh(C_5H_5O_2N)_3Cl_3]$.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при взаимодействии солянокислого раствора комплексного хлорида палладия со спиртовым раствором β -фурфуральдоксима образуется транс- $[Pd(C_5H_5O_2N)_2Cl_2]$.

2. При обработке транс- $[Pd(C_5H_5O_2N)_2Cl_2]$ концентрированным раствором аммиака впервые получено соединение, отвечающее формуле $[Pd(C_5H_4O_2N)_2(NH_3)_2]$. Показано, что полученное комплексное соединение имеет трапе-строение.

3. При действии на транс- $[Pd(C_5H_4O_2N)_2(NH_3)_2]$ щавелевой кислотой впервые получено соединение, имеющее, по всей вероятности, следующее строение:



4. Изучены свойства тетрафурфуральдоксимина палладия, состав которого отвечает формуле $[Pd(C_5H_5O_2N)_2(C_5H_4O_2N)_2]$.

При взаимодействии $[Pd(C_5H_5O_2N)_2(C_5H_4O_2N)_2]$ с разбавленной соляной кислотой впервые получен цис- $[Pd(C_5H_5O_2N)_2Cl_2]$.

Показано, что при обработке тетрафурфуральдоксимина палладия концентрированным раствором аммиака получается цис- $[Pd(C_5H_4O_2N)_2(NH_3)_2]$, не описанный еще в литературе.

5. Изучены свойства $[Pd(C_5H_5O_2N)_4]SO_4$, получающегося при осаждении палладия β -фурфуральдоксимом из сернокислых растворов.

6. Установлено, что при взаимодействии H_2PtCl_4 с β -фурфуральдоксимом получается цис- $[Pt(C_5H_5O_2N)_2Cl_2]$.

7. Впервые получен трихлоротрифурфуральдоксимин родия, имеющий граневое строение.

8. На изученных соединениях палладия, платины и родия с β -фурфуральдоксимом подтверждается высказанное В. В. Лебединым и И. А. Федоровым предположение относительно величины трансвлияния групп —NOH и —NO—.

Поступило в редакцию

9 июня 1954 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Comstock. Amer. Chem. J., 1897, **19**, 488.
2. K. A. Hofmann, U. Erhard. Ber., 1913, **46**, 1459.
3. W. Hieber, F. Leutert. Ber. 1927, **60**, 2207.
4. A. Bryson, F. P. Dwyer. J. Proc. Roy. Soc., N. S. Wales, 1940, **74**, 240.
5. A. Bryson, F. P. Dwyer. J. Proc. Roy. Soc., N. S. Wales, 1941, **74**, 455.
6. А. В. Бабаева и М. А. Мосягина. ДАН СССР, 1953, **89**, № 2, 293.
7. А. В. Бабаева, М. А. Мосягина и С. С. Дюдина. ДАН СССР, 1953, **89**, № 3, 467.
8. А. В. Бабаева и И. И. Любощий. ДАН СССР, 1953, **89**, № 4, 681.
9. А. А. Грииберг. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1933, вып. 4, 95; 1935, вып. 12, 119.
10. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1924, вып. 1, 14.
11. В. В. Лебединский и В. А. Головня. Изв. Сектора платины АН СССР, 1939, вып. 16, 57; 1945, вып. 18, 38; 1947, вып. 20, 84; 1948; вып. 21, 32.
12. Л. А. Чугаев и М. С. Григорьева. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1924, вып. 1, 14.
13. В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1940, вып. 17, 81.
14. В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 157.
15. В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1945, вып. 18, 23, 31.
16. Л. А. Чугаев. О химическом строении комплексных соединений. СПб., 1910, стр.
17. В. В. Лебединский. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1935, вып. 12, 68.
18. J. R. Naues, G. Chandlee. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942, **14**, 6, 491.
19. В. С. Сырокомский и Ю. В. Клименко. Ванадатометрия. Св.-М., Металлургиздат, 1950.