

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и И. А. ФЕДОРОВ

НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

В 1915 г. Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским (1) были впервые получены соединения родия с диметилглиоксимом, соответствующие двум рядам: $\text{Me}[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Rh}_2\text{NH}_3\text{D}_2\text{H}_2]\text{X}^1$.

Получением этих соединений было показано, что установленная еще Иергенсеном аналогия между аммиачными соединениями трехвалентного кобальта и соответствующими солями родия может быть распространена также на диметилглиоксиминовые соединения этих двух металлов.

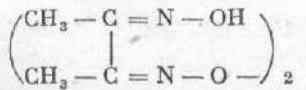
С целью получения соединений, относящихся к первому из указанных рядов, Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский действовали диметилглиоксимом при кипячении на раствор гексахлорородиата натрия. При этом в осадок выпадала мало растворимая свободная кислота состава $\text{H}[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$, служившая исходным продуктом для получения ряда солей типа $\text{Me}[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$.

Второй ряд соединений $[\text{Rh}_2\text{NH}_3\text{D}_2\text{H}_2]\text{X}$, Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский получали действием диметилглиоксимиа в запаянных трубках при 150° на хлорпентаминхлорид родия $[\text{Rh}_5\text{NH}_3\text{Cl}] \text{Cl}_2$ в присутствии уксусно-кислого аммония.

Нам представлялось интересным проследить влияние природы кислых групп, координированных вокруг центрального иона родия, на их способность уступать свои места внедряющимся молекулам диметилглиоксимиа. Для этой цели мы избрали нитритные соединения родия.

На первое время мы ограничили нашу задачу изучением действия диметилглиоксимиа на натриевый гексанитрит родия $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Оказалось, что и в ряду нитритных комплексов родия, так же как и в ряду хлоридов, довольно легко происходит замещение внутрисферных кислых групп на остатки диметилглиоксимиа, причем и здесь подобно тому, как это имело место в ряду хлоридов, происходит замещение четырех кислых групп двумя остатками диметилглиоксимиа с образованием солей, соответствующих ки-

¹⁾ Здесь символом D_2H_2 обозначены два остатка диметилглиоксимиа:

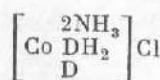


слоте типа $H[RhD_2H_2(NO_2)_2]$. Правда, в этом случае выделить свободную кислоту $H[RhD_2H_2(NO_2)_2]$ нам не удалось, повидимому, благодаря ее большой растворимости. Однако мы охарактеризовали эту кислоту при помощи ее аммонийной и гуанидиновой солей, а также при помощи производного 1-го основания Рейзе.

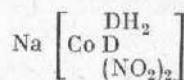
Поскольку и в ряду хлоридов и в ряду нитритов замещение внутрисферных кислых групп останавливается после внедрения двух остатков диметилглиоксимиа $Me[RhD_2H_2X_2]$, нужно думать, что остающиеся незамещенными кислые остатки находятся друг к другу в транс-положении. Иначе было бы странно, почему эти остатки не замещаются третьей молекулой диметилглиоксимиа.

В самом деле, если бы допустить, что остающиеся в нашем соединении две нитрогруппы стоят в цис-положении друг к другу, то, согласно правилу циклов Л. А. Чугаева, они должны были бы с одинаковой легкостью замещаться третьим остатком диметилглиоксимиа и образовать, таким образом неэлектролит состава $[RhD_3H_3]$. Однако реакция внедрения диметилглиоксимиа не доходит до этого предела, и поэтому наше допущение о транс-положении нитрогрупп, повидимому, должно остаться в силе.

Что касается вопроса о связи диметилглиоксимиа с центральным атомом родия, то вряд ли здесь можно допустить несимметричное расположение его вокруг родия, подобно тому, как это делает Р. Вейпланд (2) для аммиачно-диметилглиоксимииновых соединений кобальта; он допускает, что при действии диметилглиоксимиа на акво-пентаминхлорид $[Co_5NH_3H_2O]Cl_3$ образуется соединение, в котором одни молекулы диметилглиоксимиа ведут себя подобно молекуле этилендиамина, занимая два соседних координационных места, а другие молекулы замещают оба своих водородных атома на атом металла. Получающийся при этом остаток молекулы диметилглиоксимиа играет, таким образом, у Вейпланда роль двухвалентного кислотного остатка, занимающего два координационных места:



Аналогичное же строение Р. Вейпланд (3) приписывает и натриевой соли динитродиметилглиоксимиинокобальтовой кислоты:



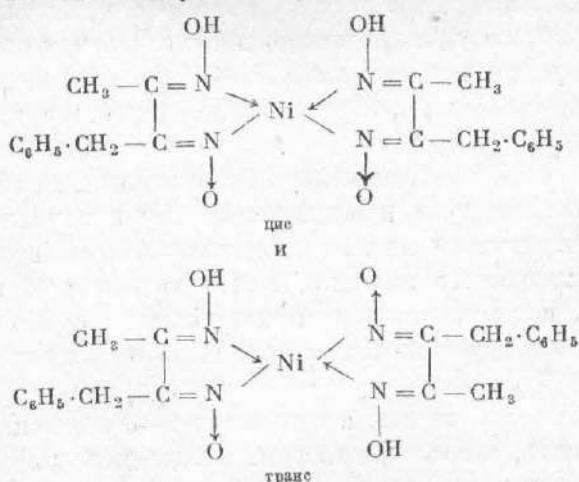
Здесь также одна молекула диметилглиоксимиа играет роль двухосновной кислоты (замещающей два свои атома водорода на металл), а другая молекула его, целиком сохранившая оба свои водорода и связанная благодаря этому с центральным атомом кобальта побочными валентностями, играет роль амина. Вейпланд оставляет открытым вопрос о том, куда расходует двухвалентный остаток диметилглиоксимиа D две свои главные валентно-

сти: на соединение ли с центральным атомом кобальта или направляет одну из них в сторону стоящего во внешней сфере катиона.

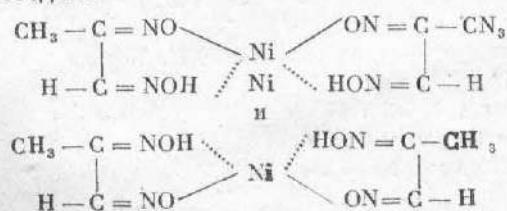
В изучаемых нами соединениях нам кажется наиболее вероятным прежде всего симметрическое расположение остатков диметилглиоксина вокруг центрального атома, т. е. такое положение, при котором оба остатка диметилглиоксина одновременно играют роль одновалентного кислотного остатка (замещая один свой водород) и роль амина, подобно тому как это принимает Л. А. Чугаев (4) для аналогичных соединений кобальта. Далее, по высказанным выше соображениям, мы полагаем, что здесь обе нитрогруппы расположены друг к другу в транс-положении.

Что же касается вопроса о характере связи остатков диметилглиоксина с центральным атомом родия, а также о взаимном расположении его оксимидных остатков, то на первый вопрос со временем работы Р. Pfeiffer и I. Richarz (5), посвященной строению комплексных соединений кобальта с α-дикетонмонооксими и диоксими, повидимому, может быть дан ответ, что, подобно соединениям Р. Pfeiffer и I. Richarz, в наших соединениях связь центрального атома с остатками диметилглиоксина осуществляется через атомы азота.

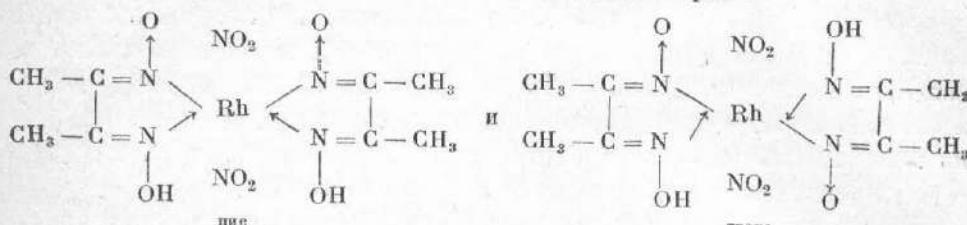
Тот же характер связи с центральным атомом принимает и S. Sugden (6) для соединений никеля с бензилметилглиоксом, доказывая при этом возможность существования двух изомеров:



На возможность существования подобного рода изомерии у глиоксиминов указывал еще Л. А. Чугаев (7), изучавший совместно с Тищенко и Афанасьевым соединения никеля с метилглиоксомом:



Хотя в изучаемых нами соединениях мы имеем дело с симметричным диметилглиоксимом, тем не менее нам думается, что и здесь не исключена возможность существования дис-транс-изомерии, когда гидроксилированные атомы азота окажутся расположеными двояким образом:



Однако на сегодняшний день мы еще слишком мало имеем данных к тому, чтобы хотя приблизительно подойти к вопросу о получении этих изомеров. Очевидно, дальнейшие работы в первую очередь должны быть направлены к разрешению вопроса о взаимном расположении нитрогрупп; лишь после этого можно попытаться подойти к более полному разрешению вопроса о конфигурации всей внутренней сферы описываемых здесь соединений.

Переходим к экспериментальной части нашей работы.

АММОНИЙНАЯ СОЛЬ $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Для получения этой соли мы исходили из гексанитродиата натрия $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, действуя на водный раствор его диметилглиоксимом при кипении. Наиболее удачные выхода получались при следующих соотношениях реагирующих веществ: 1.0 г $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ растворяется в 20 см³ воды и к полученному раствору прибавляется 0.6 г диметилглиоксима. Смесь нагревается на электрической плитке до кипения в течение 30 минут. Раствор сперва становится несколько более темным, затем вновь светлеет. К раствору, остывшему и профильтрованному для удаления возможных кристаллов непрореагированного диметилглиоксима, прибавляется избыток твердого хлористого аммония. Почти моментально появляется муть желтого цвета, под микроскопом представляющая собою мелкие четырехугольные, почти квадратные пластинки, часто сросшиеся своими гранями в пучки.

Осадок отфильтровывается, промывается 2—3 раза спиртом, в котором он, кстати сказать, заметно растворим. В воде соль довольно хорошо растворима, особенно в горячей.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

- I. 0.1725 г воздушно-сухой соли дали 0.0373 г Rh_3 .
- II. 0.1085 г » » по И. И. Черняеву (8) дали 11.0 см³ азота при 26° и 757 мм.
- III. 0.1124 г воздушно-сухой соли по И. И. Черняеву (8) дали 11.2 см³ N_2 при 26° и 754 мм.

Для $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 479.15$).

Вычислено: $\text{Rh} = 21.48\%$; $2\text{N} = 5.85\%$.

Найдено: $\text{Rh} = 21.63\%$; I = 5.57%;

II = 5.46%.

Анализ высущенной при 100—105° соли дал следующие результаты:

I. 0.1265 г соли дали 0.0295 г Rh.

II. 0.1251 г » » 0.0292 г »

III. 0.1336 г » » 0.0309 г »

Для $\text{NH}_4[\text{Rh D}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2]$ ($M = 443.13$)

Вычислено % Rh = 23,22.

Найдено % Rh: I = 23,32.

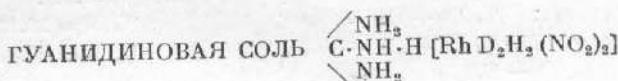
II = 23,34.

III = 23,13.

Определение электропроводности при 25° дало следующие результаты:

v	μ
250	98,2
500	101,0
1000	102,2

что отвечает данным Вернера и Миолатти (9) для соединений, диссоциирующих в водном растворе на один комплексный и еще на один моновалентный ион.



Гуанидиновая соль была получена обменным разложением между аммонийной солью $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2]$ и гуанидиннитратом. При слиянии водных растворов обеих названных солей очень быстро выщадает светло-желтый осадок, под микроскопом представляющий собою маленькие призмы в виде шалочек.

Полученный осадок отфильтровывался и хорошо промывался спиртом, в котором, впрочем, соль заметно растворима. Растворимость гуанидиновой соли в воде значительно ниже, нежели растворимость соответствующей аммонийной соли.

При высушивании до 100° соль не теряет в весе.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

I. 0.1355 г соли дали 0.0287 г Rh.

II. 0.0859 г » » 0.0181 г »

III. 0.2350 г » » 53,6 см³ азота при 19° и 757 мм.

Для $\text{C} \begin{cases} \diagup \text{NH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{cases} \cdot \text{NH} \cdot \text{H} [\text{Rh D}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2]$ ($M = 485,13$)

Вычислено: % Rh = 21,21; % N = 25,99.

Найдено: I % » = 21,18 % N = 25,96.

II % » = 21,07.

Произведенное при 25° определение электропроводности дало следующие результаты:

V	μ
500	84.4
1000	91.9
1500	99.0

что близко подходит под данные Верпера и Миолатти для подобного рода электролитов.

ПРОИЗВОДНОЕ 1-ГО ОСНОВАНИЯ РЕЙЗЕ $[\text{Pt}_4\text{NH}_4][\text{RhD}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2]_2$

При действии хлорида 1-го основания Рейзе $[\text{Pt}_4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ на водный раствор аммонийной соли $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2]$ мгновенно выпадает очень малорастворимая соль, светло-желтого цвета, под микроскопом представляющая собою маленькие остро-срезанные призмочки или иголочки. Соль кристаллизуется без воды.

Анализ дал следующие результаты:

I. 0.1594 г вещества дали	0.0573 г Pt + Rh.
II. 0.4359 г	0.0487 г Pt + Rh.
III. 0.0998 г	17.8 см ³ азота при 19° и 760 мм.
Для $[\text{Pt}_4\text{NH}_3][\text{RhD}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2]_2$	(M = 1113.57).
Вычислено: % Pt + Rh = 36.01;	% N = 20.11.
Найдено: I — % Pt + Rh = 35.95;	% N = 20.38.
II — % * = 35.84.	

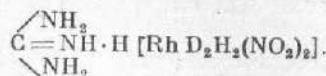
ВЫВОДЫ

1. Показано, что диметилглиоксим входит во внутреннюю сферу нитритных соединений родия.

2. Показано, что по отношению к диметилглиоксиму связанные с родием нитрогруппы ведут себя аналогично хлору, а именно: при действии диметилглиоксима на гексанитрородиат натрия $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ замещаются четыре нитрогруппы, в результате чего получаются производные, отвечающие кислоте $\text{H}[\text{RhD}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2]$.

3. Получена аммонийная соль $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Получена гуанидиновая соль



5. Получено производное 1-го основания Рейзе:



ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский. Z. anorg. Chem. 83, 1 (1913).
- R. Weinland. Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. Stuttgart (1924), S. 62.
- R. Weinland. I. c. S. 123.

4. Л. А. Чугаев. ЖРФХО. 41, 1332—1335 (1909), а также А. Вернер. Новые воззрения в области неорганической химии. Л., стр. 289 (1936).
5. P. Pfeiffer и I. Richardz. Ber. 61, 103 (1928).
6. S. Sugden. J. Chem. Soc. 249 (1932).
7. Л. А. Чугаев. О химическом строении комплексных соединений. СПб, стр. 109 (1910).
8. И. И. Черниев и Л. Ю. Генинг. Известия Инст. по изучению платины и др. благородных металлов, 11, 45 (1933).
9. Werneg и Miolatti. Z. phys. Chem. 12, 35; 14, 506; 21, 231; 38, 331.

Из Лаборатории Неорганической и аналитической химии 2-го Ленинградского Медицинского института и Института общей и неорганической химии Академии Наук СССР.

(Поступило в редакцию 25 февраля 1937)

