

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и И. А. ФЕДОРОВ

## О СОЕДИНЕНИЯХ ИРИДИЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

В настоящее время имеется целый ряд соединений, во внутреннюю сферу которых входит диметилглиоксим. Как известно, одним из первых соединений этого ряда является соединение никеля состава  $[NiD_2H_2]$ ,<sup>1</sup> впервые полученное в 1905 г. Л. А. Чугаевым (1) и предложенное им в качестве новой, чувствительной реакции для открытия никеля. Затем сюда же должен быть отнесен ряд соединений трехвалентного кобальта, изученный тем же Л. А. Чугаевым (2). Так, им были получены соединения следующих типов:  $[CoD_2H_2X_2]Me$ ,  $[CoNH_3D_2H_2X]$ ,  $[Co_2HxD_2H_2]X^2$ ,  $[Co_2NH_3D_2H_2]X$  и  $[Co_2PyD_2H_2]X$ . Подобный же ряд соединений был открыт в 1913 г. Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским (3) для родия, а именно, ими были получены: родий-диметилглиоксиминая кислота  $H[RhD_2H_2Cl_2]$  и ее соли  $Me[RhD_2H_2Cl_2]$ , а также ряд солей, соответствующих диметилглиоксимионовому основанию:



Кроме того, недавно нами (4) был получен еще один ряд соединений родия с диметилглиоксимом, соответствующих формуле  $Me[RhD_2H_2(NO_2)_2]$  и являющихся аналогичными соединениям кобальта  $Me[CoD_2H_2(NO_2)_2]$ .

Мы здесь не останавливаемся на диметилглиоксимионовых соединениях двухвалентного кобальта, изучавшихся Фейглем и Рубинштейном (в 1923 г.), Тило и Гейльборном (в 1931 г.) и, наконец, Камби и Коризелли (в 1936 г.), а также на соединениях других двухвалентных металлов, как платина, палладий, медь и др. с диметилглиоксимом. Мы ограничиваемся лишь соединениями трехвалентного кобальта и родия как ближайших аналогов трехвалентного иридия.

Во всех этих соединениях чрезвычайно любопытным является не только факт далеко идущей аналогии между трехвалентным кобальтом и родием, но также и то обстоятельство, что диметилглиоксим везде входит в молекулу только двумя своими остатками; до сих пор, несмотря на применение избытка диметилглиоксima, не было получено ни одного соединения, где бы во внутренней сфере находились три остатка диметилглиоксima. Пови-

<sup>1</sup> В формуле символ DH обозначает один остаток молекулы диметилглиоксima.

<sup>2</sup> Символом Nx здесь обозначена молекула гидроксилиамина.

димому, в тех случаях, когда внутри сферы, кроме двух остатков диметилглиоксими, находятся еще два каких-нибудь кислых заместителя, эти кислые заместители находятся друг к другу, вероятно, в транс-положении, как на это мы указывали в своей последней работе (4), так как иначе, согласно правилу циклов Л. Чугаева, они должны были бы замещаться третьей молекулой диметилглиоксими и давать трехзамещенный продукт, а этого в действительности не наблюдается.

В ряду комплексных соединений аналогия между тремя металлами Co, Rh и Ir не ограничивается только Co<sup>III</sup> и Rh: известно, что трехвалентный иридий также в значительной мере повторяет свойство трехвалентного кобальта и родия. В этом отношении достаточно упомянуть всем известные, широко изученные целым рядом исследователей, аммиачные и пиридиновые соединения кобальта, иридия и родия, а также изученные одним из нас тиомочевинные соединения родия (5) и иридия (6), и т. п.

Что же касается соединений иридия с диметилглиоксимом, то такие до сих пор вовсе не были изучены, и в этом отношении иридий стоял как-то особняком от кобальта и родия. Нам было известно, что Л. А. Чугаевым и его учениками давно производились попытки получить соединения иридия с диметилглиоксимом. Однако эти попытки не привели к получению однородного продукта. А между тем возможность получения соединений иридия с диметилглиоксимом представлялась заманчивой, так как она показала бы, что и по отношению к диметилглиоксому иридий ведет себя аналогично стоящим выше него в периодической системе кобальту и родию. По аналогии с Co<sup>III</sup> и Rh, можно было предполагать для иридия в ряду хлоридов существование соединений следующих трех типов: H[IrD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], [IrAD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl] и [Ir<sub>2</sub>AD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]Cl.<sup>1</sup>

Образования соединений первого из указанных типов можно было ожидать, по аналогии с родием, в случае действия диметилглиоксими на двойные хлориды трехвалентного иридия. Изучение в первую очередь этой реакции представляло интерес еще и в том отношении, что здесь можно было еще раз проследить вопрос о количестве молекул диметилглиоксими, внедряющихся во внутреннюю сферу комплекса, и сопоставить полученные результаты с результатами действия диметилглиоксими на двойные хлориды родия: проверить, получается ли в ряду иридия также внедрение только двух молекул диметилглиоксими, как это имело место в ряду кобальта и родиевых соединений, или здесь может образоваться и продукт внедрения трех молекул диметилглиоксими.

Оказалось, что при действии на раствор хлороиридита аммония избытком диметилглиоксими при кипячении через некоторое время выпадает прекрасный кристаллический продукт, под микроскопом представляющий собою совершенно однородные темнокоричнево-красные кристаллы ромбической формы. Анализ полученного вещества показывает, что мы здесь имеем дело

<sup>1</sup> Символом А обозначена молекула аммиака, пиридина и т. п.

с кислотою состава  $H[IrD_2H_2Cl_2]$ , являющейся совершенно аналогичной соответствующим производным кобальта и родия.

Таким образом нам удалось показать, что по отношению к диметилглиоксому двойной хлорид трехвалентного иридия ведет себя совершенно аналогично соответствующим хлоридам кобальта и родия. Оказалось, что и в случае иридия реакция останавливается также после внедрения двух молекул диметилглиоксами во внутреннюю сферу комплекса, даже и в тех случаях, когда взят заведомо большой избыток диметилглиоксами. Причиной остановки реакции в этом случае, так же как и в случае кобальта и родия, является, повидимому, то обстоятельство, что остающиеся здесь два атома хлора находятся друг к другу в транс-положении.

С целью подтверждения правильности приписываемой на основании данных анализа полученному соединению координационной формулы, нами были получены производные этой кислоты: аммонийная, калиевая и гуанидиновая соли, а также производное 1-го основания Рейзе. Кроме того для аммониевой соли и производного 1-го основания Рейзе была определена молекулярная электропроводность при  $25^\circ$ . Для первой соли были получены цифры (см. ниже), указывающие на то, что соль в водном растворе действительно распадается на два иона. Величина молекулярной электропроводности соли, являющейся производной 1-го основания Рейзе  $[Pt^4NH_3][IrD_2H_2Cl_2]_2$  (см. ниже), хотя и оказалась несколько меньше даваемой для подобного рода соединений А. Вернером и Миолатти (7), тем не менее, принимая во внимание громоздкость всех трех комплексных ионов, а отсюда их сравнительно малую подвижность, нужно признать полученные цифры в значительной мере подтверждающими правильность приписываемой нами этому соединению формулы  $[Pt^4NH_3][IrD_2H_2Cl_2]_2$ .

#### ИРИДИЙДИХЛОРДИМЕТИЛГЛИОКСИМИНОВАЯ КИСЛОТА $H[IrD_2H_2Cl_2]$

Для получения этого соединения 2.0 г хлороиридита аммония  $(NH_4)_3[IrCl_6].H_2O$  растворяются в 100 см<sup>3</sup> воды и к полученному раствору прибавляется 1.0 г диметилглиоксами, что соответствует 2.1 моля последнего на 1 атом взятого иридия.<sup>1</sup> Смесь кипятится на электрической плите при частом взбалтывании. Через 10—15 мин. начинают появляться блестящие темнокрасно-коричневого цвета кристаллы, количество которых по мере дальнейшего кипячения увеличивается. Через 30—40 мин. кипячения реакция практически заканчивается. Раствор еще горячим отфильтровывается от осадка через стеклянный фильтр. Осадок промывается 2—3 раза водою и затем спиртом.

Выход вещества достигает 1.25 г, что соответствует, примерно, около 62% от теоретического. Кислота крайне трудно растворима в холодной

<sup>1</sup> Если взять большее количество диметилглиоксами, то он после окончания реакции, по охлаждении, выпадает в осадок, не входя в реакцию, и загрязняет получаемый продукт.

воде, лучше в горячей; заметно растворима в спирте, хорошо растворима в едком кали и едком натре, а также в растворе аммиака.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

I. 0.0335 г воздушно-сухого вещества при 115°	потеряли в весе	0.0015 г.
II. 0.1382 г воздушно-сухого вещества дали		0.0534 г Ir
III. 0.2148 г	»	»
IV. 0.1243 г	»	0.0834 г »
V. 0.1375 г	»	0.0484 г »
VI. 0.1201 г	»	0.0806 г AgCl
		12.60 см³ влаж-
		ного азота при 23.5° и 755 мм.

Для  $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$  ( $M = 495.02$ )

$$\begin{array}{lll} \text{Вычислено: \% Ir} = 39.01 & \% \text{ Cl} = 14.33 & \% \text{ N} = 11.32 \\ \text{Найдено: \% } \text{Ir} = 38.64 & \% \text{ Cl} = 14.47 & \% \text{ N} = 11.63 \\ & \% \text{ } \text{Ir} = 38.83 & \\ & \% \text{ } \text{Ir} = 38.94 & \end{array}$$

#### АММОНИЙНАЯ СОЛЬ ИРИДИДИХЛОРДИМЕТИЛГЛИОКСИМИНОВОЙ КИСЛОТЫ $\text{NH}_4[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Если иридидихлордиметилглиоксиминовую кислоту взболтать с водой и затем по каплям прибавлять концентрированный водный раствор аммиака, то осадок кислоты очень быстро переходит в раствор с образованием аммонийной соли  $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2] + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O}$ , которая путем прибавления избытка аммонийного иона (в виде хлорида или нитрата аммония) может быть более или менее полно выделена из раствора.

Так, было взято 2 г иридидихлордиметилглиоксиминовой кислоты, размешано с 20 см³ воды, и затем при постоянном перемешивании прибавлялся по каплям крепкий водный аммиак до растворения осадка. Полученный раствор не имел запаха аммиака, что указывало на то, что в нем нет избытка свободного аммиака. Раствор на всякий случай был профильтрован (с целью отделения остатков непрореагировавшей свободной кислоты), и к нему было небольшими порциями добавлено 20 см³ 25% раствора хлористого аммония. Полученный темный оливково-зеленый осадок аммонийной соли под микроскопом представляет собою призматические палочки и таблички оливкового цвета. Осадок отфильтровывался, промывался сперва 12.5% раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а затем спиртом (в котором осадок заметно растворим). Выход соли достигал 1.70 г, что составляет около 80% от теоретического.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

I. 0.1998 г воздушно-сухой соли при 110°	потерял в весе	0.0067 г
II. 0.0982 г	»	» 110° » » 0.0035 г.
для $\text{NH}_4[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $M = 530.08$ )		

Вычислено: %  $\text{H}_2\text{O}$  = 3.40.

Найдено: I — %  $\text{H}_2\text{O}$  = 3.35.

II — » = 3.56.

- I. 0.4112 г безводной соли дали 0.0420 г Ir.  
 II. 0.4133 г      »      »      » 0.0426 г »  
 III. 0.1051 г      »      »      » 12.84 см<sup>3</sup> влажного азота при  
                       22.5° и 762 мм давления.  
 IV. 0.41083 г      »      »      » при 13.14 см<sup>3</sup> влажного азота  
                       при 20° и 764 мм давления.

Для  $\text{NH}_4[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$  ( $M = 512.06$ )

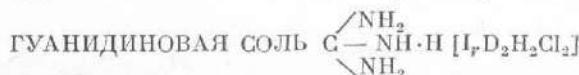
Вычислено: % Ir = 37.71;      % N = 13.68.

Найдено: I — Ir = 37.77;      III — N = 13.78.  
 II — Ir = 37.60;      IV — N = 13.86.

Измерение молекулярной электропроводности при 25° дало следующие результаты:

v	$\mu$
250	92.8
500	100.5
1000	116.4

Эти данные хорошо согласуются с данными Вернера и Миолатти (8) для соединений, распадающихся в водном растворе на два иона.



Эта соль получается путем прибавления избытка насыщенного раствора нитрата или карбоната гуанидина к насыщенному же водному раствору аммонийной соли иридийдихлордиметилглиоксимовой кислоты. При прибавлении первых порций раствора гуанидина к аммонийной соли почти моментально вышадает серовато-зеленый осадок гуанидиновой соли, под микроскопом представляющий собою тонкие ромбические, частично со срезанными углами, пластинки. Осадок отфильтровывается, промывается один раз ледяной водой и затем спиртом.

При нагревании до 120° соль совершенно не изменяет своего веса, что указывает на то, что она кристаллизуется без воды.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

- I. 0.1086 г соли дали 0.0378 г Ir.  
 II. 0.1023 г      »      » 0.0357 г »  
 III. 0.1163 г      »      » 0.0610 г AgCl.  
 IV. 0.1105 г      »      » 17.24 см<sup>3</sup> влажного азота  
                       при 21° и 760 мм давления.

Для  $\text{C}(\text{NH}_2)_2 \text{NH} \cdot \text{H} [\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$  ( $M = 554.08$ )

Вычислено: % Ir = 34.85.      % Cl = 12.80.      % N = 17.70.  
 Найдено: I — % Ir = 34.81.      % Cl = 12.98.      % N = 17.66.  
 II — % Ir = 34.90.

КАЛИЕВАЯ СОЛЬ  $\text{K}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Калиевая соль получается, если на иридийдихлордиметилглиоксимовую кислоту действовать раствором едкого кали до полного растворения взятой кислоты:



Раствор становится коричнево-зеленым и при прибавлении к нему твердого хлористого или лучше иодистого калия (вследствие его большей растворимости в спирту) из него выпадает оливково-коричневого цвета кристаллический осадок калиевой соли, под микроскопом представляющий собою часто перекрещенные или собранные в метелки палочки. По внешнему виду кристаллы калиевой соли очень сходны с кристаллами аммонийной соли. Отфильтрованный осадок промывается сперва водным, а затем безводным спиртом, в котором он все же заметно растворяется.

Анализ полученной таким образом соли дал следующие результаты:

I.	0.1920 г воздушно-сухого вещества при нагревании до 110° потеряли в весе	0.0120 г.
II.	0.1034 г воздушно-сухого вещества дали	0.0521 г AgCl.
III.	0.1114 г      »      »      »	0.0551 г      »
IV.	0.1124 г безводной соли дали	0.0596 г      »
	Для K [Ir D <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] 2 H <sub>2</sub> O ( <i>M</i> = 569.29)	
	Вычислено: % H <sub>2</sub> O = 6.33.	% Cl = 12.46.
	Найдено:      » = 6.25.	» = 12.46.
		7 » = 12.23.
	Для K [Ir D <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <i>M</i> = 533.26)	
	Вычислено: % Cl = 13.30.	
	Найдено:      » = 13.15.	

#### СОЛЬ 1-ГО ОСНОВАНИЯ РЕЙЗЕ [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [IrD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Если к концентрированному водному раствору аммонийной соли NH<sub>4</sub>[IrD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] прибавлять попемпогу концентрированный раствор хлорида 1-го основания Рейзе [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, то почти моментально начинает выпадать мелкокристаллический блестящий осадок оливково-коричневого цвета соответствующей соли:



Соль под микроскопом представляет собою тонкие темнозеленые призмочки со склоненными концами.

По окончании кристаллизации осадок отфильтровывается, промывается сперва водным спиртом, а затем безводным. Высущенное на воздухе вещество при нагревании до 110° практически не теряет в весе, что указывает на то, что соль кристаллизуется без воды. Анализ полученной соли дал следующие результаты:

I.	0.1102 г вещества дали	0.0511 г Pt + Ir.
II.	0.1105 г      »      »	0.0517 г      »
III.	0.1040 г      »      »	0.0468 г AgCl.
IV.	0.1078 г      »      »	12.94 см <sup>3</sup> влажного азота при 17° и 760 мм давления
V.	0.1121 г      »      »	13.34 см <sup>3</sup> влажного азота при 18° и 753 мм давления.

#### Для [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [IrD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (*M* = 1251.36)

Вычислено: % Pt + Ir = 46.46.	% Cl = 11.33.	% N = 13.43.
Найдено:      » = 46.37.	» = 11.16.	» = 13.85.
» = 46.78.	» = 13.55.	

Определение молекулярной электропроводности при  $25^{\circ}$ , любезно произведенное М. М. Якшиным, дало следующие результаты:

V	$\mu$
1000	199.35
2000	203.3
4000	207.1

Соль в растворе устойчива; со временем величина электропроводности заметно не изменяется.

Хотя полученные цифры несколько ниже цифр, даваемых Вернером и Миолатти для комплексных электролитов, распадающихся в водном растворе на три иона,<sup>1</sup> однако, как это было указано выше, если принять во внимание некоторую громоздкость образующихся при диссоциации ионов и в связи с этим возможное уменьшение их подвижности, то нужно думать, что полученные нами для молекулярной электропроводности этой соли цифры уже не так резко расходятся с данными Вернера и Миолатти и все же могут служить доказательством правильности приписываемой этой соли формулы.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что иридий, подобно родию и трехвалентному кобальту способен давать комплексные соединения с диметилглиоксимом.

2. Показано, что при действии диметилглиоксина на хлороиридит аммония происходит внедрение лишь двух молекул диметилглиоксина во внутреннюю сферу комплекса.

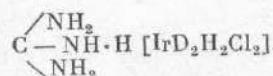
3. Получена иридийдихлордиметилглиоксиминовая кислота  $H[IrD_2H_2Cl_2]$ .

4. Этим доказана полная аналогия между иридием, с одной стороны, и родием и трехвалентным кобальтом, с другой, дающими совершенно аналогичные соединения.

5. Получена аммонийная соль  $NH_4[IrD_2H_2Cl_2] \cdot H_2O$ , как по своему составу, так и по количеству содержащейся в ней кристаллизационной воды являющаяся совершенно аналогично соответствующей родиевой соли.

6. Получена калиевая соль состава  $K[IrD_2H_2Cl_2] \cdot 2H_2O$ .

7. Получена гуанидиновая соль



8. Получена соль 1-го основания Рейзе состава:  $[Pt(NH_3)_4] [IrD_2H_2Cl_2]$ .

### ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Чугаев. Ber. 38, 2520 (1905).
- Л. А. Чугаев. Z. f. anorg. Chem. 46, 144 (1905); Ber. 39, 2692 (1906); 40, 3498 (1907); 41, 1678, 2219, 2227 (1908).
- Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский. Z. f. anorg. Chem. 83, 1 (1913).

<sup>1</sup> При  $V = 1000$ , молекулярная электропроводность равна  $230.5 \pm 267.5$  mho.

<sup>3</sup> Известия сектора платины, вып. 15

4. В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Известия Сектора платины ИОНХ Акад. Наук СССР. Вып. 14, стр. 33.
5. В. В. Лебединский. Известия Сектора платины ИОНХ Акад. Наук СССР. Вып. 12, стр. 79.
6. В. В. Лебединский. Известия Сектора платины ИОНХ Акад. Наук СССР. Вып. 12, стр. 93.
7. Z. Werneg u. Miolatti. Z. f. physik. Chem. 12, 35; 14, 506; 25, 231; 38, 331-  
Из Лаборатории неорг. и анал. химии 2-го Ингр. мед. инст. и Инст. общ. и неорг. химии Акад. Наук СССР.

(Поступило в редакцию 19 мая 1937)

---