

В. В. ЛЕВЕДИНСКИЙ и И. А. ФЕДОРОВ

## СОЕДИНЕНИЯ ИРИДИЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

## Статья III

## НИТРОДИМЕТИЛГЛИОКСИМИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИРИДИЯ

Исследования соединений иридия с диметилглиоксимом представляют интерес по двум причинам. С одной стороны, за последнее десятилетие ряд авторов (Файгль и Рубинштейн [1], Панет [2], Тило [3, 4] и др.) описали полученные ими комплексные соединения диметилглиоксимида с никелем, кобальтом и медью, которые по своему составу отличаются от обычных типов диметилглиоксиминых тяжелых металлов, описанных Л. А. Чугаевым. Указанные выше авторы, на основании своих исследований, склонны приписать диоксимицам иное строение, чем то, которое приписывал им Л. А. Чугаев. А именно, вместо симметричного строения комплекса с одинаковыми остатками диметилглиоксимида, они приписывают этим соединениям несимметричное строение типа  $[DH_2Me^{II}D]$  (Панет и Тило) или  $[DH_2Me^{III}DX_2]$  (Вейланд [5]). Указанные авторы провели свои исследования над диметилглиоксимиными соединениями двувалентных металлов. Для трехвалентных же металлов остались только прежние исследования Чугаева над соединениями кобальта и родия. Мы продолжили эти исследования над диметилглиоксимиами трехвалентных металлов и установили, что при действии диметилглиоксимида на гексахлориридины довольно легко удается получить соединения типа  $Me[IrD_2H_2Cl_2]$  [7]. Этим еще раз доказывается химическое родство иридия с родием и кобальтом, которые дают подобные же соединения. Кроме того, оказалось, что полученные соединения по своим химическим свойствам относятся к типу диметилглиоксиминых Чугаева, и у нас нет никаких оснований приписывать им иное строение, чем то, которое приписывает им Чугаев. Дальнейшие исследования полученных нами диметилглиоксиминых иридия привели нас к выводу, что оба хлора прочно удерживаются центральным атомом иридия и не замещаются другими аддендами.

Далее, нам представлялось весьма интересным проверить правильность полученных результатов на других рядах диметилглиоксиминых иридия, где вместо хлора стоят другие кислые группы.

Прежде всего было решено изучить действие диметилглиоксимида на гексанитриты иридия с тем, чтобы испытать возможность получения аналогичных динитродиметилглиоксиминых иридия и исследовать их свойства. При этом мы предполагали найти полную аналогию в свойствах этих соединений с дихлордиметилглиоксимиами иридия, так как введение в комплекс вместо одной кислой группы (хлор) другой (нитрогруппы) не должно существенно изменить свойства комплексного соединения.

Для получения иридийдинитродиметилглиоксиминых мы действовали диметилглиоксимиом на гексанитроиридины  $Me_3[Ir(NO_2)_6]$ . Первые наши

попытки были неудачны; оказалось, что динитродиметилглиоксимы иридия получаются значительно труднее, нежели соответствующие соединения кобальта и родия. Только при продолжительном кипячении (в течение 15—20 час.) водного раствора гексанитроиридита натрия или калия с диметилглиоксимом удавалось получать в растворе достаточное количество иридийдинитродиметилглиоксимового соединения. При этом раствор, в начале опыта почти совершенно бесцветный, в конце реакции становился темнокрасным. После 15—20-часового кипячения раствор отфильтровывался от непрореагировавшего диметилглиоксимиа и фильтрат выпаривался на электрической плитке до  $\frac{1}{2}$  первоначального объема. Приготовленный таким образом раствор показывал следующие реакции:

1) Прибавление на холodu концентрированной соляной кислоты вызывало почти моментально появление желтого осадка, состоящего из микроскопически мелких кристаллов в виде длинных стрелок.

2) Концентрированная азотная кислота вызывала такой же осадок, как и соляная кислота.

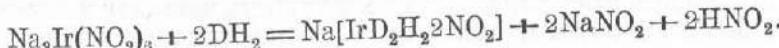
3) Хлористый аммоний давал осадок, состоявший из желто-зеленых четырехугольных пластинок.

4) Хлористый цезий давал обильный осадок, состоящий из микроскопических зеленых иголочек.

5) Если отфильтровать выпавший после прибавления соляной кислоты осадок и фильтрат кипятить продолжительное время, упаривая его при этом до небольшого объема, то при охлаждении (а иногда и из горячего раствора) выпадает новый осадок, состоящий из микроскопически мелких оранжевых ромбов. Осадок этот не похож на тот, который получается при действии на холodu соляной кислоты на полученный нами раствор.

Мы исследовали прежде всего осадок, получающийся от прибавления соляной кислоты на холodu к раствору, содержащему продукт взаимодействия диметилглиоксимиа с гексанитроиридитом. Анализ осадка показал, что он представляет собой кислоту состава  $H[IrD_2H_2NO_2]$ .

Реакция взаимодействия гексанитроиридита и диметилглиоксимиа идет, очевидно, по следующему уравнению:



Иридийдинитродиметилглиоксимовая кислота  $H[IrD_2H_2NO_2]$  довольно трудно растворима в воде и спирте. Насыщенный водный раствор ее при температуре 17° содержит приблизительно 0.4% кислоты. В едких щелочах кислота хорошо растворима. В воде она хорошо диссоциирована, как показывает величина ее электропроводности. В этом отношении иридийдинитродиметилглиоксимовая кислота очень напоминает полученную Л. А. Чугаевым кобальтидинитродиметилглиоксимовую кислоту  $H[CoD_2H_2NO_2]$ . Для сравнения приводим полученные нами цифры для величин молекулярной электропроводности иридиевой кислоты  $H[IrD_2H_2NO_2]$  и величины электропроводности полученные Л. А. Чугаевым [6] для соответствующей кислоты кобальта  $H[CoD_2H_2NO_2]$ , полученной в 1906 г. Л. А. Чугаевым [9].

При нагревании выше 100° иридийдинитродиметилглиоксимовая кислота заметно разлагается.

Кроме кислоты, мы получили аммонийную соль, ана-

v	$\mu$	
	$H[IrD_2H_2NO_2]$	$H[CoD_2H_2NO_2]$
500	331,80	342,70
1 000	340,21	342,00

лиз которой дал возможность приписать ей формулу  
 $\text{NH}_4[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Величина электропроводности для этой соли вполне соответствует данным Вернера и Миолатти [12] для электропроводности комплексных солей, распадающихся на 2 иона.

Указанная формула аммонийной соли иридийдинитродиметилглиоксими новой кислоты целиком совпадает с формулой соответствующей соли родия  $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученной нами в 1938 г. [10].

Таким образом, описываемые здесь соединения трехвалентного иридия показывают полную аналогию с диметилглиоксимиными соединениями кобальта и родия.

Подобно тому как это было сделано нами для дихлордиметилглиоксими новых соединений иридия, в настоящей работе мы испытали действие различных реагентов и на иридийдинитродиметилглиоксимины с целью изучить прочность связи нитрогрупп с центральным ионом иридия и их способность к замещению на другие кислые остатки.

Как было уже выше сказано, соляная кислота при кипячении с раствором кислоты  $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2]$  дает красный осадок, состоящий из микроскопически мелких ромбических кристаллов. Анализ этих кристаллов показал, что мы имеем в данном случае смешанную кислоту состава  $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2\text{Cl}]$ . Несмотря на различную концентрацию соляной кислоты, которой мы пользовались для наших опытов, и различное время, в течение которого производилось кипячение, нам ни разу не удалось наблюдать замещения обоих нитрогрупп в иридиевом комплексе на хлор.

Аналогично ведет себя иридийдинитродиметилглиоксиминая кислота и по отношению к родан-ионам. При кипячении водного раствора кислоты  $\text{M}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2]$  с роданистым аммонием в течение 3—4 час. получается новое соединение, анализ которого позволяет приписать ему формулу  $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2\text{CNS}]$ . Следовательно, и здесь происходит замещение только одной нитрогруппы на родан-ион; замещения же обоих нитрогрупп добиться нам не удалось.

Кроме соляной кислоты и роданистого аммония, мы испытали также действие тиомочевины на иридийдинитродиметилглиоксимины. Анализ продукта, полученного после кипячения раствора аммоциевой соли  $\text{NH}_4[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2]$  с тиомочевиной, показал, что обе нитрогруппы остались при этих условиях незамещенными.

Точно так же неудачными оказались и наши попытки замещения нитрогрупп на этилендиамин и оксалат-ионы.

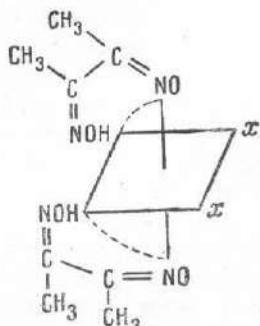
Несмотря на неудачу этих последних опытов, опыты с соляной кислотой и роданистым амmonием указывают все же на большую подвижность по крайней мере одной из нитрогрупп в комплексе  $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2]'$  сравнительно с хлорами в комплексе  $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}]'$ .

Большая подвижность нитрогруппы сравнительно с внутрисферными хлорами и отсутствие взаимодействия динитродиметилглиоксиминов иридия с этилендиамином дают, казалось бы, возможность предположить, что нитрогруппы в наших соединениях находятся в транс-положении друг к другу. Но если мы предположим, как мы это делали для дихлордиметилглиоксиминов иридия [8], что нитрогруппы в комплексе  $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2]'$  расположены в цис-положении относительно друг друга, то тоже можно найти довольно простое объяснение различию в способности к замещению на другие аддэнды у нитрогрупп в динитродиметилглиоксиминах иридия.

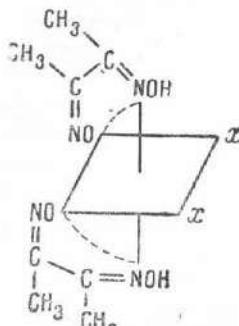
Для иридийдихлордиметилглиоксиминов мы предполагали, что оба хлора в этих соединениях находятся в цис-положении друг к другу и в транс-положении к ветвям диметилглиоксима, обладающим слабым транс-влиянием (за такие ветви мы принимаем ветви с полной оксимной

группой  $=\text{NOH}$ ). Благодаря такому расположению оба хлора в комплексе  $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}]'$  обладают одинаковой, очень слабой лабильностью.

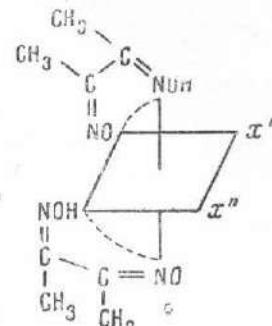
Но цис-конфигурация наших диметилглиоксиминов допускает и другие взаимные расположения ветвей  $=\text{NO}$  и  $=\text{NOH}$  диметилглиоксимов как относительно друг друга, так и относительно находящихся против них сопутствующих аддендов. Вообще мыслимы три возможных конфигурации (фиг. 1, 2, 3).



Фиг. 1.



Фиг. 2.



Фиг. 3.

Дихлордиметилглиоксимы иридия, по нашему предположению, соответствуют первой конфигурации (фиг. 1). Расположение диметилглиоксимов во второй конфигурации (фиг. 2) должно было бы вызвать большую лабильность обоих аддендов, расположенных против ветвей  $=\text{NO}$ . Наконец, строение молекулы, изображенное на фиг. 3, позволяет допускать различную лабильность сопутствующих диметилглиоксимам аддендов: адденд  $\text{X}^I$ , как находящийся в транс-положении к  $=\text{NOH}$ -ветви, должен обладать меньшей лабильностью, чем  $\text{X}^{\text{II}}$ , находящийся в транс-положении к  $=\text{NO}$ -ветви, которая, по всей вероятности, обладает большим трансвлиянием, чем ветвь  $=\text{NOH}$ , так как ветвь  $=\text{NO}$  соответствует кислым группам, а  $=\text{NOH}$  — аминогруппам. Таким образом, здесь конфигурация молекул самого диметилглиоксима внутри комплекса легко может дать объяснение различной лабильности у нитрогруппы нашего комплекса.

Возникает вопрос, почему же нитрогруппы не замещаются на тиомочевину и этилендиамин? Третья конфигурация не дает объяснения этим фактам.

Таким образом, имеющиеся в нашем распоряжении данные не позволяют нам в настоящее время дать решение вопроса о взаимном расположении нитрогрупп в нитродиметилглиоксиминах иридия.

К этому вопросу мы предполагаем вернуться после того, как нами будут проведены опыты по выяснению возможности разделения динитродиметилглиоксиминов иридия на оптически деятельные антиподы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### I. Иридийдинитродиметилглиоксиминовая кислота $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2]$

Это соединение получается при продолжительном (15—20 час.) кипячении гексанитроиридита калия или натрия в водном растворе с избытком диметилглиоксима и последующем осаждении продукта реакции соляной кислотой.

3.5 г  $\text{K}_3\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$  и 3.0 г диметилглиоксима кипятились с 200 мл воды в течение 20 час. на электрической плите в колбе Эрленмейера. Диметил-

глиоксом прибавлялся в 3—4 приема. К концу опыта раствор становился темнокрасным, и осадок гексанитроиридита калия почти полностью переходил в раствор. Раствор после охлаждения отфильтровывался от непрореагировавшего диметилглиоксамина, выпаривался до  $\frac{1}{2}$  первоначального объема и по охлаждении вновь отфильтровывался. К полученному раствору прибавлялась по каплям концентрированная соляная кислота, при постоянном помешивании и охлаждении реакционной смеси холодной водой; очень быстро выпадал желтый осадок, состоящий, как это видно под микроскопом, из желтых, постепенно суживающихся к концу палочек. Полученный осадок отфильтровывался, промывался разбавленной (1 : 1) соляной кислотой и затем спиртом. Выход составлял приблизительно 1—1.2 г. При высушивании немного выше 100° полученное соединение все время теряло в весе и становилось все более и более темноокрашенным. Повидимому, уже при этой температуре вещество начинает разлагаться. При высушивании над серной кислотой в эксикаторе вещество в весе не теряет, что заставляет думать, что оно не содержит кристаллизационной воды.

Анализ вещества дал следующие результаты:

0.1440	в веществе дали	0.0540	в Ir
0.1159 "	"	0.0436	" Ir
0.1024 "	"	13.9	м.м. N <sub>общ</sub> при 13° и 753 м.м. (по Дюма)
0.0981 "	"	9.1	м.м. N <sub>нитр</sub> при 18° и 744 м.м. (по Черняеву [11])

Для кислоты H[IrD <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> ]			(M = 516.1):
Вычислено % . . .	Ir	— 37.41	N <sub>общ</sub> — 16.28      N <sub>нитр</sub> — 5.42
Найдено % . . .	Ir	I — 37.50	N <sub>общ</sub> — 15.83      N <sub>нитр</sub> — 5.22
		II — 37.62	

Измерение молекулярной электропроводности при 25°, любезно произведенное Д. Д. Сенько, дало следующие результаты:

v . . . . .	500	1 000	2 000	4 000	8 000
μ . . . . .	331.80	340.21	344.56	331.97	307.32

Найденные цифры электропроводности, как было уже сказано, очень близки к величинам электропроводности, приводимым Л. А. Чугаевым для кислоты H[CoD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>], и показывают, что иридийдинитродиметилглиоксиминовая кислота хорошо диссоциирована в водном растворе и по электропроводности приближается к сильным минеральным кислотам. Нужно еще добавить, что приводимые цифры электропроводности нашей кислоты нельзя сравнивать с цифрами, которые даются Вернером и Миолатти для комплексных солей, так как подвижность водородного иона во много раз больше подвижности других некомплексных катионов, и это сильно повышает величину электропроводности нашей кислоты.

## II. Аммонийная соль иридийдинитродиметилглиоксиминовой кислоты NH<sub>4</sub>[IrD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O

Описанная выше иридийдинитродиметилглиоксиминовая кислота хорошо растворима в водном растворе аммиака. Получающийся при этом раствор аммонийной соли окрашен в зеленый цвет. Прибавление твердого хлористого аммония вызывает образование зеленого осадка, состоящего, как это видно под микроскопом, из желто-зеленых четырехгранных призм и пластинок. Отфильтрованный осадок аммонийной соли промывался насыщенным раствором хлористого аммония и затем спиртом. В воде соль до-

вольно хорошо растворима; заметно растворима она также и в спирте. При нагревании выше 100° соль видимо разрушается.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

0.1543 г воздушно-сухого вещества при 80—100° потеряли в весе 0.0098 г  
0.1112 г безводной соли дали 0.0400 г Ir  
0.1039 " " " 7.2 мл N<sub>общ</sub> при 20° и 746 мм (по Дюма)  
0.1849 " " " 18.0 " N<sub>нитр</sub> при 18° и 738 мм (по Черняеву)  
0.1059 " воздушно-сухой соли дали 9.5 мл N<sub>нитр</sub> при 19° и 744 мм (по Черняеву)

Для NH<sub>4</sub>[IrD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O ( $M = 569.30$ ):

Вычислено % . . . H<sub>2</sub>O — 6.32      N<sub>нитр</sub> — 4.92

Найдено % . . . H<sub>2</sub>O — 6.35      N<sub>нитр</sub> — 5.02

Для NH<sub>4</sub>[IrD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>] ( $M = 533.29$ ):

Вычислено % . . . Ir — 36.22      N<sub>общ</sub> — 18.38      N<sub>нитр</sub> — 5.25

Найдено % . . . Ir — 35.97      N<sub>общ</sub> — 18.50      N<sub>нитр</sub> — 5.43

Таким образом, данные анализа дают возможность приписать нашему веществу формулу NH<sub>4</sub>[IrD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O.

Измерение молекулярной электропроводности, произведенное при 25° Д. Д. Сенько, дало следующие результаты:

v . . . . .	500	1 000	2 000	4 000	8 000
μ . . . . .	111.37	114.75	116.48	120.20	122.79

Эти данные вполне подтверждают приведенную выше формулу, так как согласуются с цифрами, приводимыми Вернером и Миолатти [12] для электропроводности комплексных солей, распадающихся на 2 иона.

### III. Ириди хлорнитродиметилглиоксиминовая кислота H[IrD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CINO<sub>2</sub>]

Если к фильтрату после отделения осадка иридийдинитродиметилглиоксиминовой кислоты прибавить еще некоторое количество соляной кислоты и кипятить, то при выпаривании раствора до небольшого объема из него начинает выпадать оранжево-красного цвета осадок, который состоит, как это видно под микроскопом, из желтых или оранжевых ромбов. При получении этого осадка мы употребляли различную концентрацию соляной кислоты, например в одном случае прибавляли 15 мл конц. соляной кислоты на 30 мл раствора, в другом случае 5 мл кислоты на то же количество раствора; кроме того, мы изменяли продолжительность кипячения от 15 мин. до 1 часа. Тем не менее мы неизменно получали осадок одного и того же вида. Точно такой же осадок получается, если пользоваться уже выделенной иридийдинитродиметилглиоксиминовой кислотой и кипятить ее с раствором (1 : 1) соляной кислоты.

Полученный осадок отфильтровывался, промывался разбавленной (1 : 1) соляной кислотой и затем спиртом. Высушенный на воздухе, он представляет собою коричнево-красный порошок. Вещество это оказалось более устойчивым по отношению к нагреванию, нежели соответствующая динитрокислота, и выдерживает нагревание до 110—115° без изменения в весе.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

0.1468 г воздушно-сухого вещества дали 0.0563 г Ir  
0.1092 " " " " " 0.0332 г AgCl  
0.1401 " " " " " 6.3 мл N<sub>2</sub> при 17° и 743 мм (по Черняеву)

Для H[IrD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CINO<sub>2</sub>] ( $M = 505.6$ ):

Вычислено % . . . Ir — 38.19      N<sub>общ</sub> — 7.02      N<sub>нитр</sub> — 2.76  
Найдено % . . . Ir — 38.35      N<sub>общ</sub> — 7.50      N<sub>нитр</sub> — 2.53

Данные анализа достаточно близко сходятся с цифрами, теоретически вычисленными для формулы  $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{ClNO}_2]$ , что дает нам право принять для полученного соединения указанную формулу.

#### IV. Иридиинитрорододиметилглиоксиминая кислота $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2\text{CNS}]$

При кипячении  $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2]$  с раствором роданистого аммония в течение 3—4 час. происходит, как это было указано выше, замещение одной нитрогруппы на родан-ион и образование смешанной иридиинитрорододиметилглиоксимиевой кислоты  $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2\text{CNS}]$ .

Смесь из 2 г иридиинитрорододиметилглиоксимиевой кислоты  $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2]$  и 2 г роданистого аммония кипятилась с 150 мл воды в колбе Эrlenmeyera на электрической плитке в течение 4 час. Объем раствора сохранялся постоянным путем прибавления воды по мере ее испарения. Уже в начале опыта взятая кислота быстро растворялась. После 4 час. кипячения раствор вышаривался до  $\frac{1}{4}$  первоначального объема и после фильтрования к нему прибавлялась на холода по каплям концентрированная соляная кислота. Довольно быстро появлялся осадок, состоявший, как это видно под микроскопом, из округлых или четырехугольных кристаллов, зеленых в проходящем и красных в отраженном свете. Осадок отфильтровывался, промывался, сначала разбавленной (1 : 1) соляной кислотой и затем спиртом. В спирте осадок заметно растворим.

Анализ полученного соединения дал следующие результаты:

При высушивании около 100° вещество не теряет в весе, что указывает на отсутствие в нем кристаллизационной воды.

0.1081	воздушно-сухого вещества	дали	0.0397	Ir
0.0832	"	"	"	" 0.0308 " Ir
0.1128	"	"	"	" 0.0530 " $\text{BaSO}_4$

Для  $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2\text{CNS}] \quad (M = 528.2)$ :

Вычислено	%	Ir	— 36.53	S — 6.06
Найдено	%	Ir I	— 36.28	II — 36.72 S — 6.38

Полученные данные анализа подтверждают принятую нами формулу для иридиинитрорододиметилглиоксимиевой кислоты.

#### V. Действие тиомочевины на производные иридиинитрорододиметилглиоксимиевой кислоты

0.6 г  $\text{NH}_4[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2]$  и 0.3 г тиомочевины кипятились с 25 мл воды на электрической плитке в колбе Эrlenmeyera в течение 1 часа. При остывании раствора из него выпадал зелено-желтый осадок, похожий на осадок исходной соли.

Анализ осадка дал следующие результаты:

1) вещество прокаливалось в течение 1 часа при температуре начала темнокрасного каления со смесью соды и селитры и смесь растворялась в воде. Полученный раствор отфильтровывался от металла и испытывался на присутствие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Последних в растворе не оказалось;

2) 0.0800 г воздушно-сухого вещества дали 6.8 мл  $\text{N}_2$  при 20° и 739.5 мм (по Черняеву).

Эти данные с достаточной убедительностью показывают, что тиомочевина при наших условиях не вошла во внутреннюю сферу комплекса и взятый динитрорододиметилглиоксимиевый комплекс остался неизменным.

Для $\text{NH}_4[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	( $M = 569.8$ )
Вычислено %	• N <sub>нитр</sub> — 4.92
Найдено %	• N <sub>нитр</sub> — 4.74

## VI. Действие этилендиамина на иридийдинитродиметилглиоксиминовую кислоту

0.15 г иридийдинитродиметилглиоксиминовой кислоты и 0.5 мл этилендиамина кипятились в колбе Эрлеинмейера с 25 мл воды. В растворе этилендиамина кислота быстро растворялась, цвет раствора становился желто-зеленым и не изменялся во все время кипячения. Кипячение продолжалось 8 час. После этого к раствору была прибавлена соляная кислота. При этом наблюдалось быстрое выпадение желтого осадка, аналогичного по форме кристаллов с иридийдинитродиметилглиоксиминовой кислотой.

Так как нас интересовал вопрос, заместились ли нитритные ионы на этилендиамин, то мы определили в получении осадке количество нитритного азота по методу И. И. Черняева.

Анализ дал следующие результаты:

0.0767 г вещества дали 7.3 мл $N_2$ при 19° и 759 мм	Вычислено % . . .	$N_{\text{нитр}} = 5.42$
Для $H[IrD_2H_2NO_2]$ ( $M = 516.1$ ):	Найдено % . . .	$N_{\text{нитр}} = 5.43$

Анализ показывает, что нитрит-ионы в иридийдинитродиметилглиоксиминовой кислоте оказались незамещенными на этилендиамин.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что при действии диметилглиоксими на гексанитроиридиты получаются соединения типа  $Me[IrD_2H_2NO_2]$ .

2. Получена иридийдинитродиметилглиоксиминовая кислота  $H[IrD_2H_2NO_2]$  и описаны ее свойства.

3. Получена аммонийная соль состава  $NH_4[IrD_2H_2NO_2] \cdot 2H_2O$ .

4. Показано, что одна из нитрогрупп в динитродиметилглиоксиминовых соединениях иридия может замещаться на другие кислотные остатки.

5. Путем замещения нитрогруппы в иридийдинитродиметилглиоксими на хлор получена смешанная кислота состава  $H[IrD_2H_2ClNO_2]$ .

6. Аналогичным образом действием щелочных роданидов получена смешанная кислота состава  $H[IrD_2H_2NO_2CNS]$ .

7. Показано, что в обычных условиях нитрогруппы в иридийдинитродиметилглиоксиминовой кислоте не удается заместить ни тиомочевиной, ни этилендиамином.

8. Высказано предположение, что обе нитрогруппы в иридийдинитродиметилглиоксимиах находятся в цис-положении друг к другу и расположены против различных ветвей диметилглиоксими.

9. Высказано предположение, что некоторая подвижность одной из нитрогрупп обусловлена тем, что она находится в транс-положении к ветви  $= NO$  диметилглиоксими, обладающей большим транс-влиянием, чем ветвь  $= NOH$ .

### ЛИТЕРАТУРА

- Feigl und Rubinstein. Lieb. Ann. 433, 183 (1923).
- Paneth und Thilo. Z. anorg. anal. Chem. 147, 196 (1925).
- Thilo und Heilborn. Ber. 64, 1441 (1931).
- Thilo und Friedrich. Ber. 62, 2290 (1929).
- Weinland A. Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. Stuttgart, 1924.
- Чугаев Л. А. Исследования в области комплексных соединений. Лаборатория химии МГУ, вып. II (1906).
- Лебединский В. В. и Федоров И. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 15, 27 (1938).
- Лебединский В. В. и Федоров И. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 17, 81 (1940).
- Чугаев Л. А. Ber. 41, 2226 (1908).
- Лебединский В. В. и Федоров И. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 15, 22 (1938).
- Черняев И. И. и Генинг Л. Ю. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 11, 45 (1933).
- Werniger und Miolatti. Z. physik. Chem. 12, 35; 14, 506; 25, 231; 38, 331.