

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и И. А. ФЕДОРОВ  
СОЕДИНЕНИЯ ИРИДИЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

Статья IV

АММИАЧНО-ДИМЕТИЛГЛИОКСИМИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИРИДИЯ

В своих предыдущих работах [1, 2, 3] мы показали, что иридий, подобно трехвалентному кобальту и родию, может давать комплексные соединения с диметилглиоксимом, и описали получение и свойства открытых нами кислот и солей типов



Таким образом, нами было установлено, что здесь, как и во всех других диметилглиоксиминах, диметилглиоксим входит в комплекс двумя молекулами. Кроме того, нам удалось показать, что соединения, отвечающие первой формуле, обладают большой прочностью, и оба хлора в них не замещаются другими остатками и молекулами, как, например, нитрогруппою, аммиаком, тиомочевиной и др., несмотря на самые энергичные воздействия (кипячение в течение нескольких часов, нагревание в запаянной трубке при 150° и т. п.).

В соединениях, отвечающих второй формуле, т. е. в иридийдinitротиметилглиоксиминах, нам удалось заместить только одну из нитрогрупп ионами хлора и родан-ионами, но ни разу не пришлось наблюдать замещения обоих нитрогрупп.

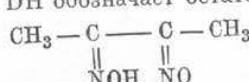
Нам представлялось чрезвычайно любопытным проследить влияние диметилглиоксима на прочность связи центрального иона иридия с другими аддендами, сопутствующими диметилглиоксому в комплексе. В качестве такового аддента мы выбрали аммиак, так как он интересен в том отношении, что его молекулы обладают слабым транс-влиянием, а нами как раз было высказано предположение [2], что прочность обоих хлоров в комплексе  $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]'$  объясняется тем, что они оба находятся, повидимому, в цис-положении относительно друг друга и расположены против одинаковых ветвей диметилглиоксима, имеющих слабое поляризующее действие на центральный ион. Поэтому хлор-ионы сильно сдвигают в свою сторону центр действия положительного заряда центрального иона и тем самым прочно удерживаются им.

Как известно, для трехвалентного кобальта Чугаевым [4] и для трехвалентного родия Чугаевым и Лебединским [5] были получены соединения, отвечающие формулам:



Нам представлялось весьма вероятным, что и трехвалентный иридий должен дать соединения подобного типа.

\* В этих формулах символ DH обозначает остаток диметилглиоксима



Для получения таких соединений мы воспользовались тем же способом, каким пользовались Чугаев и Лебединский для получения указанной соли родия. А именно, мы исходили из пентаммина иридия  $[Ir_5NH_3Cl]Cl_2$ , который в свою очередь получали из гексахлороиридита по Пальмеру [6], употребляя только вместо аммиака углекислый аммоний. Полученный пентаммин мы нагревали с диметилглиоксомом и небольшим количеством уксусноаммониевой или уксуснонатриевой соли в запаянных трубках в течение 10 час. при 140—150°.

Содержимое пробирок отфильтровывалось от избытка непрореагированного диметилглиоксами. Раствор выпаривался до половины первоначального объема, причем появлялось небольшое количество белого осадка, состоящего, как видно под микроскопом, из мелких октаэдров непрореагированного пентаммина.

Раствор еще раз отфильтровывался и с ним были проделаны следующие опыты.

1) Прибавление КJ вызывало сначала осадок, состоящий из прямоугольных табличек или крестов, окрашенных в слабый желто-зеленый цвет.

Если эту соль быстро отфильтровать, то из маточного раствора через 2—5 мин. выпадет новый осадок, состоящий, главным образом, из мелких зеленых иголочек.

Первая соль, перекристаллизованная из воды и промытая спиртом, имеет слабокоричневую окраску; анализ ее показал, что мы имеем иодид пентаммина  $[Ir_5NH_3Cl]J_2$ . Анализ же второго осадка, состоящего из зеленых иголочек, показал, что он представляет собой иодид диамминдиметилглиоксиминиридия состава  $[IrD_2H_22NH_3]J \cdot H_2O$ .

Реакция, очевидно, шла по следующему уравнению:



и далее:



2) Если к раствору, полученному от действия диметилглиоксами на пентаммин иридия, прибавить HCl, то получается незначительный осадок, состоящий, как видно под микроскопом, из очень мелких округлых кристаллов.

3) Перхлорат натрия, прибавленный к этому раствору, образует желтый осадок в виде желтых призмочек, видимо, неоднородный.

Из осадков, образующихся от действия указанных выше реагентов (KJ, HCl,  $NaClO_4$ ) на полученный нами раствор аммиачно-диметилглиоксимового соединения иридия, мы изучали только иодид  $[IrD_2H_22NH_3]J$ , так как количество его сравнительно с другими было наибольшее. Растворимость же остальных солей настолько велика, что получение их в достаточном количестве затруднительно.

Обменной реакцией нами был получен также пикрат состава:



Эта соль имеет золотисто-желтый цвет и состоит из кристаллов в виде длинных иголочек.

Так как нас интересовал вопрос о прочности связи аммиаков с центральным ионом, то мы изучали действие на полученный иодид  $[IrD_2H_22NH_3]J$  различных заместителей: тиомочевины, этилендиамина и хлор-иона.

Оказалось, что при кипячении раствора нашего иодида с тиомочевиной получается соединение, отвечающее формуле  $[IrD_2H_22Thio]J$ . Таким образом, оба аммиака внутри комплекса  $[IrD_2H_22NH_3]$  оказались довольно легко

замещенными двумя молекулами тиомочевины, в противоположность хлорионам в комплексе  $[IrD_2H_2Cl]^+$  и нитрогруппам в комплексе  $[IrD_2H_2NO_2]$ , которые, как мы показали в нашей предыдущей работе, на тиомочевину не замещаются. Попытка заместить оба аммиака на этилендиамин дала и для соли  $[IrD_2H_2NH_3]J$  отрицательный результат. Действие разбавленной HCl также изучалось нами, но не дало ясных результатов. Повидимому, здесь идут еще какие-то добавочные реакции, так как полученные цифры анализа не позволяют притти к какому-либо определенному заключению; провести же анализ в широких размерах нам не удалось из-за слишком малого выхода вещества.

Опыты с тиомочевиной указывают на большую подвижность обеих молекул аммиака в диамминдиметилглиоксимине иридия по сравнению с хлорионами в дихлордиметилглиоксимине и нитрогруппами в динитродиметилглиоксимине. Нам кажется, что эту большую подвижность молекул аммиака трудно объяснить, если сделать предположение, что молекулы аммиака стоят здесь в транс-положении друг к другу, так как аммиак, как известно, обладает слабым транс-влиянием. Мы скорее склонны допустить, что большая подвижность аммиака в этих соединениях может быть объяснена тем, что аммиаки стоят в цис-положении друг к другу и в транс-положении к кислым группам, каковыми в обеих молекулах диметилглиоксина являются ветви  $=NO$ . Делая такое предположение, мы исходили из сравнения действия тиомочевины на  $[IrD_2H_2NH_3]J$  с тем действием, которое производит тиомочевина на соль Пейроне и 2-е основание Рейзе. Как известно [7], в тех случаях, когда молекулы  $NH_3$  находятся в транс-положении друг к другу, как это имеет место во 2-м основании Рейзе, тиомочевина замещает только кислые группы, находящиеся друг к другу в транс-положении, не вытесняя аммиаков и давая, таким образом, смешанные тиомочевиноаммиачные соединения  $[Pt_2NH_3_2Thio]Cl_2$ . Молекулы аммиака в диамминхлориде платины замещаются только в том случае, если они стоят в цис-положении друг к другу и в транс-положении к кислым группам, как это имеет место в соли Пейроне. В результате действия тиомочевины на соль Пейроне, как известно, образуется тетразамещенный продукт  $[Pt_4Thio]Cl_2$ .

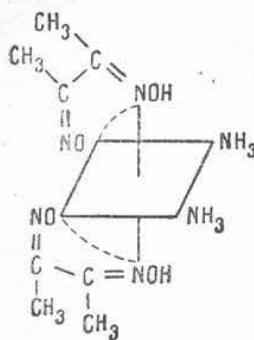
Вероятнее всего, что оба аммиака в комплексе  $[IrD_2H_2NH_3]$  также стоят в цис-положении друг к другу и в транс-положении к кислым группам. Тогда этому комплексу следует приписать конфигурацию, изображенную на фиг. 1.

Почему замещение тиомочевиной ограничивается в таких случаях только двумя молекулами аммиака и не идет дальше, как это имеет, например, место в соли Пейроне, сказать трудно. Вероятно это может быть объяснено таким образом: молекулы диметилглиоксина соединяются с центральным ионом иридия двумя ветвями, и, чтобы их вытеснить, тиомочевина должна заместить и ветвь  $=NO$  и ветвь  $=NOH$  каждого диметилглиоксина.

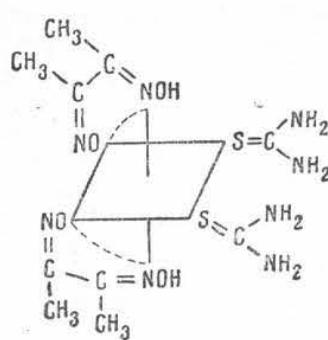
Заместить ветви  $=NO$  она может, так как в принимаемой нами конфигурации эти ветви стоят против замещенных уже на тиомочевину молекул аммиака, но заместить ветви  $=NOH$ , находящиеся в транс-положении друг к другу и обладающие, по нашему предположению, слабым транс-влиянием, подобно аминогруппам, тиомочевина не может. Таким образом, тиомочевине не удается расшатать весь комплекс, и ее действие ограничивается лишь первой фазой, т. е. замещением двух аммиаков. Поэтому тиомочевинному производному следует, повидимому, приписать конфигурацию, изображенную на фиг. 2.

Менее вероятной нам кажется другая возможная конфигурация диамминодиметилглиоксимина иридия, в которой оба аммиака стоят в транс-положении к ветвям  $=NOH$  диметилглиоксина (фиг. 3).

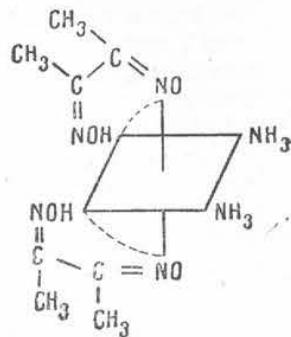
Здесь мы имеем симметричное расположение аминогрупп и NO-групп вокруг центрального иона иридия. При подобном строении данного комплекса, если тиомочевина заместила бы обе молекулы аммиака, то реакция должна бы ити дальше, так как обе ветви — NOH оказались бы в транс-положении к молекулам тиомочевины и получили бы большую способность к замещению, а ветви — NO, как кислые группы, также должны были бы довольно легко замещаться на молекулы тиомочевины. Таким образом, в этом случае должно было бы наблюдаться полное замещение на тиомочевину, и мы получили бы соединение с 6 молекулами тиомочевины внутри комплекса.



Фиг. 1.



Фиг. 2.



Фиг. 3.

Нашему предположению, что молекулы аммиака в комплексе  $[IrD_2H_2NH_3]$  находятся в цис-положении друг к другу и в транс-положении к кислым группам, противоречат отрицательные результаты наших попыток заместить молекулы аммиака на этилендиамин. Возможно, что причиной наблюдающейся трудности замещения молекул аммиака этилендиамином является та же причина, которая не позволяет образоваться комплексному соединению с тремя молекулами диметилглиоксима вокруг центрального атома. Возможно, что такой причиной является объемный фактор.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### I. Иодид диамминидиметилглиоксимиридиия



1 г хлорида хлорпентамминиридия нагревался с 1.0—1.2 г диметилглиоксима, 1.5 уксусноаммониевой соли и 30 мл воды в запаянной трубке в течение 10—12 час. при 150°. Раствор из бесцветного превратился в оранжево-красный. По охлаждении содержимое трубки отфильтровывалось от непреагировавшего осадка диметилглиоксима, фильтрат выпаривался до половины первоначального объема и к нему прибавлялся на холода твердый иодистый калий. Моментально выпадал осадок, состоящий из прямоугольников, слабо окрашенных в зелено-желтый цвет. Осадок быстро отфильтровывался и промывался сперва ледяной водой, затем спиртом.

Анализ полученного осадка дал следующие результаты:

0.1136 г воздушно-сухого вещества дали 12.6 мл  $N_2$  при 23.5° и 775 мм (по Дюма)  
Для  $[IrNH_3Cl]_2$  ( $M = 567.6$ )

Вычислено % . .	N — 12.32
Найдено % . .	N — 12.36

В фильтрате после первого осадка через 2—3 мин. появлялся новый осадок, который состоял из тонких зеленых иголочек. Этот новый осадок был не

вполне однородным и имел примесь пентаммина. Поэтому было необходимо несколько раз перекристаллизовать его. После 2—3 перекристаллизаций осадок был уже вполне однороден и подвергался анализу. Из 1 г хлорида хлорпентамминиридия получалось около 0.3 г однородного зеленого осадка, состоявшего из тонких иголочек.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

0.1963 г воздушно-сухой соли при 110°	потеряли в весе 0.0032 г, что составляет 1.65%
0.0995 г безводной соли дали 0.0327 г Ir, что составляет 32.86%	
0.1022 " " 0.0339 " Ir, " "	33.17%
0.1158 " " 0.0383 " Ir, " "	33.08%
0.1049 " " 12.74 мл N <sub>2</sub> при 12° и 759 мм, что составляет 14.34%	
0.1010 " " 12.34 мл N <sub>2</sub> " 14° и 763 мм, что составляет 14.36%	

Найдено потенциометрически, что на 15 мл раствора, содержащего 0.0773 г воздушно-сухой соли в 50 мл раствора, идет 6.6 мл AgNO<sub>3</sub>, нормальность которого равна 0.00588. Таким образом, это дает для 0.0773 г соли 0.0164 г иода ( $\frac{(126.92 \cdot 6.6 \cdot 0.00588 \cdot 50)}{15 \cdot 1000}$ ), что составляет 21.2%.

Данные анализа дают возможность заключить, что полученная соль представляет собой иодид состава:



Действительно

Для [IrD <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ] J · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O	(M = 593.08):
Вычислено % . . . H <sub>2</sub> O — 1.54	J — 21.39
Найдено % . . . H <sub>2</sub> O — 1.65	J — 21.22
Для безводной соли [IrD <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ]J	(M = 584.08):
Вычислено % . . . Ir — 33.07	N <sub>2</sub> — 14.30
Найдено % . . . Ir I — 32.86	N <sub>2</sub> I — 14.34
II — 33.17	II — 14.36
III — 33.08	

Измерения электропроводности этой соли при 25°, любезно произведенные Д. Д. Сенько, дали следующие результаты:

v . . . . .	1 000	2 000	4 000
$\mu$ . . . . .	96.22	94.20	92.62

Данные электропроводности вполне подтверждают правильность присыпаемой этому соединению координационной формулы, так как полученные цифры соответствуют электропроводности по Вернеру и Миолатти [8] для соли, распадающейся на два иона.

## II. Пикрат диминидиметилглиоксиминиридия



Если к водному раствору описанного выше иодида прибавлять раствор пикрата натрия, то моментально образуется осадок золотисто-желтого цвета, состоящий, как это видно под микроскопом, из длинных иголочек. Осадок отфильтровывался, перекристаллизовывался из горячей воды и промывался спиртом. Из 0.3 г иодида получалось около 0.2 г перекристаллизованного пикрата.

Анализ полученного пикрата дал следующие результаты:

0.1446 г водной соли при 110°	потеряли в весе 0.0033 г, что составляет 2.28%
0.1349 г безводной соли дали 0.0382 г Ir, что составляет 28.31%	
0.1088 " " 0.0306 " Ir, " "	28.12%
Для водной соли [IrD <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ]OC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	(M = 703.4):
Вычислено % . . . H <sub>2</sub> O — 2.56	
Найдено % . . . H <sub>2</sub> O — 2.28	

Для безводной соли $[IrD_2H_22NH_3]OC_6H_5(NO_2)_3$	$(M = 685.4)$
Вычислено % : : Ir — 28.18	
Найдено % : : Ir I — 28.31	
	II — 28.12

Эти данные позволяют принять написанную выше формулу пикрата.

### III. Действие тиомочевины на $[IrD_2H_22NH_3]J$

0.5 г иодида диамминодиметилглиоксимиридиия и 0.6 г тиомочевины кипятились с 20 мл воды в колбе Эрленмейера в течение 10—15 мин. на электрической плитке; затем раствор выпаривался до  $\frac{1}{2}$  первоначального объема на водяной бане. Изменения цвета раствора не замечалось. При остывании из него выпадал осадок в виде длинных темножелтых иголок длиной 2—3 мм. Осадок отфильтровывался и промывался ледяной водою и спиртом. Выход составлял 0.4 г. Для анализа осадок не перекристаллизовывался.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

0.1680 г вещества при  $100^\circ$  потеряли в весе 0.0004 г, что указывает на то, что вещество кристаллизуется без воды

0.1252 » вещества дали 0.0341 г Ir

0.0952 » » 0.0655 г  $BaSO_4$

Для $[IrD_2H_22Thio]J$	$(M = 702.41)$
Вычислено % : : Ir — 27.47	S — 9.11
Найдено % : : Ir — 27.24	S — 9.36

Измерения электропроводности полученной соли при  $25^\circ$  дали следующие результаты:

v . . . . .	1 000	2 000
$\mu$ . . . . .	103.8	105.5

Эта величина электропроводности соответствует тем данным, которые Вернер и Миолатти дают для комплексных солей, распадающихся на 2 иона.

На основании приведенных цифр мы приписываем соли, полученной от действия тиомочевины на иодид диамминодиметилглиоксимиридиия формулу:  $[IrD_2H_22Thio]J$ .

### IV. Действие этилendiамина на $[IrD_2H_22NH_3]J \cdot \frac{1}{2} H_2O$

С целью изучения действия этилendiамина на соли ряда  $[IrD_2H_22NH_3]X$  водный раствор  $[IrD_2H_22NH_3]J$  кипятился с этилendiамином на электрической плитке в течение 2—3 час. Несмотря на неоднократные опыты, во всех случаях неизменно получались осадки, совершенно похожие по цвету и форме кристаллов на исходную соль.

Анализ полученного осадка дал следующие результаты:

0.1591 г воздушно-сухого вещества дали 0.0520 г Ir

Для $[IrD_2H_22NH_3]J \cdot \frac{1}{2} H_2O$	$(M = 593.08)$
Вычислено % : : Ir — 32.56	
Найдено % : : Ir — 32.67	

0.1040 г высшенного при  $110^\circ$  вещества дали 0.0343 г Ir

Для $[IrD_2H_22NH_3]J$	$(M = 584.08)$
Вычислено % : : Ir — 33.07	

Найдено % : : Ir — 32.98	
--------------------------	--

Таким образом, данные анализа показывают, что при наших условиях этилendiамин не замещает амиака внутри комплекса.

## V. Действие разбавленной соляной кислоты на



1.5 г  $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{2NH}_3]\text{J} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  кипятилось в течение 1 часа в колбе Эрленмейера на электрической плитке с 20—30 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты, причем объем раствора поддерживался постоянным, для чего время от времени приливался раствор (1 : 1) соляной кислоты до прежнего уровня. Затем раствор выпаривался до  $\frac{1}{2}$  первоначального объема. При остывании из раствора выпадал осадок, состоящий из желтых иголочек и желтых октаэдров. Осадок отфильтровывался и промывался спиртом. Осадок красно-коричневого цвета, похожий на осадок  $\text{H}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{2Cl}]$ , но значительно лучше растворим в воде. Выход составляет 0.2 г.

Анализ полученного осадка не дал удовлетворительных результатов, и на основании данных анализа мы, к сожалению, не можем приписать полученному осадку ту или иную формулу. Повидимому, осадок является действителью неоднородным и состоит из нескольких различных веществ. Перекристаллизовать и повторить анализы нам не удалось из-за слишком малого выхода вещества и сравнительно большой его растворимости.

## ВЫВОДЫ

- Изучено действие диметилглиоксина на хлорид хлорпентамминиридия. Показано, что диметилглиоксим входит во внутреннюю сферу комплекса двумя молекулами, замещая при этом три молекулы аммиака и один хлор и образуя соединения состава  $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{2NH}_3]\text{X}$ .
- Получен иодид состава  $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{2NH}_3]\text{J} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .
- Получен пикрат состава  $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{2NH}_3]\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- Изучено действие тиомочевины на иодид  $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{2NH}_3]\text{J}$ ; показано, что тиомочевина замещает только две молекулы аммиака.
- Таким образом, доказана большая лабильность молекул аммиака в диамминдиметилглиоксимидах иридия  $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{2NH}_3]\text{X}$  по сравнению с лабильностью хлор-ионов в дихлордиметилглиоксимидах иридия  $\text{Me}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{2Cl}]$ .
- В связи с этим высказано предположение, что обе молекулы аммиака в диамминдиметилглиоксимидах иридия  $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{2NH}_3]\text{X}$  находятся в цис-положении друг к другу и в транс-положении к ветвям  $=\text{NO}$  диметилглиоксами.

## ЛИТЕРАТУРА

- 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 (1941).
- Лебединский В. В. и Федоров И. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 18, 23 (1945).
- Чугаев Л. А. Z. anorg. Chem. 46, 144 (1905).
- Чугаев Л. А. и Лебединский В. В. Z. anorg. Chem. 83, 1 (1913).
- Ralmaeg W. Z. anorg. Chem. 13, 211 (1896).
- Курнаков Н. С. ЖРХО, 25, 565 (1893).
- Werner and Molatti. Z. physik. Chem. 12, 35; 14, 506; 25, 231; 38, 331.