

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и И. А. ФЕДОРОВ

О СОЕДИНЕНИЯХ РОДИЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

Несмотря на то, что комплексные соединения различных металлов с диметилглиоксимом были получены Л. А. Чугаевым еще около 40 лет тому назад [1], строение этих весьма своеобразных соединений изучалось сравнительно мало. В литературе мы нашли только несколько статей, посвященных вопросу о строении лишь некоторых диметилглиоксиминов кобальта. Так, в 1936 г. этим вопросом занимались Тзушиды, Накамура и Кобайashi [2], которые приготовили два оптических изомера для $[\text{CoD}_2\text{H}_2\text{NH}_3\text{Cl}]^*$, пользуясь избирательной адсорбционной способностью бразильского кварца. На основании своих опытов они приписали данному соединению цис—положение NH_3 и Cl , так как только такое строение этого диметилглиоксимина, по их мнению, может дать зеркальные изомеры.

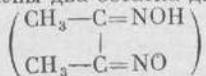
Однако позднее, в 1937 г., Тзушиды и Кобайashi [3] на основании изучения адсорбционных полос у этого же вещества $[\text{CoD}_2\text{H}_2\text{NH}_3\text{Cl}]$ высказались за трансрасположение аддендов Cl и NH_3 и за плоскостное расположение остатков диметилглиоксимида; таким образом для монохлордиметилглиоксимина кобальта они предложили формулу транс — $[\text{CoD}_2\text{H}_2\text{NH}_3\text{Cl}]$.

Такое же строение предлагают Накатсука и Иинума [4] для $[\text{CoD}_2\text{H}_2\text{NH}_3]$ на том основании, что при действии на это соединение о-фенилендиамина последний замещает только один аммиак, а между тем о-фенилендиамин мог бы заместить два аммиака, если бы эти аммиаки находились в цисположении друг к другу.

В 1937 г. при изучении свойств полученных нами [5] дихлордиметилглиоксиминов иридия, имеющих общую формулу $\text{Me}[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$, мы обратили внимание на исключительную прочность этих соединений: опыты показали нам, что находящиеся во внутренней сфере хлоры вовсе не замещаются другими аддендами. Для объяснения полученных нами экспериментальных данных, мы приписали тогда дихлордиметилглиоксиминам иридия цис-строение [6], так как при трансрасположении хлоров было бы непонятно, почему они такочно связаны с центральным ионом комплексообразователя, ибо, обладая, как известно, значительным трансвлиянием, каждый хлор сообщил бы находящемуся против него другому хлору заметную лабильность.

В связи с наблюдающейся аналогией в химическом поведении родия и иридия нам представлялось интересным проследить поведение соответствующих диметилглиоксиминовых соединений родия в смысле прочности связи их внутрисферных «кислых» аддендов с центральным ионом комплексообразователя в зависимости от химической индивидуальности последнего. Поэтому мы и предприняли настоящее исследование, посвященное

* Здесь символом D_2H_2 обозначены два остатка диметилглиоксимида



свойствам диметилглиоксиминов родия, с тем чтобы сравнить их с описанными нами ранее [5, 6] аналогичными соединениями ирида.

В настоящее время известны диметилглиоксимины родия трех типов: $[RhD_2H_2(NH_3)_2]X, Me[RhD_2H_2Cl_2]$ (получены Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским в 1913 г. [7]) и $Me[RhD_2H_2NO_2]$ (получены В. В. Лебединским и И. А. Федоровым в 1935 г. [8]).

Наибольший интерес с нашей точки зрения представляет дихлордиметилглиоксимин родия состава: $Me[RhD_2H_2Cl_2]$, ибо аналогичные соединения ирида $Me[IrD_2H_2Cl_2]$, как мы уже упоминали выше, являются очень прочными, поскольку внутрисферные хлоры в них совершенно не способны замещаться на другие адденды. Для изучения с этой точки зрения свойств дихлордиметилглиоксиминов родия мы получали по способу Чугаева-Лебединского [7] дихлордиметилглиоксиминовую кислоту $H[RhD_2H_2Cl_2]$ или ее аммонийную соль и кипятили их водные растворы при обыкновенном давлении с бромидами, иодидами, роданидами аммония, а также с тиомочевиной, аммиаком, пиридином и этилендиамином. Оказалось, что ни аммиак, ни пиридин, ни этилендиамин при этих условиях не вступают в реакцию с нашим комплексом; при взаимодействии же со щелочными галогенидами и роданидами, а также с тиомочевиной дихлордиметилглиоксиминовый комплекс давал нам новые соединения. Анализ этих новых соединений показал, что во всех случаях нам удалось заместить только один из внутрисферных хлоров, в то время как другой оставался нетронутым.

Таким образом, мы получили ряд новых смешанных диметилглиоксиминов, которые по своему составу отвечают следующим формулам: $NH_4[RhD_2H_2ClBr] \cdot 2H_2O$, $NH_4[RhD_2H_2ClJ] \cdot 1/2H_2O$, $NH_4[RhD_2H_2ClCNS]$, $[RhD_2H_2Cl CS(NH_2)_2]$.

Последнее соединение, заключающее во внутренней сфере одну молекулу тиомочевины, интересно уже потому, что принадлежит к неполученному для родия до сих пор типу соединений $[RhD_2H_2XA]$. Нужно заметить, что, несмотря на то, что реагенты, которыми мы действовали на дихлордиметилглиоксимины родия, брались нами всегда в большом избытке сравнительно с теорией и, несмотря на длительное кипячение реакционной смеси, нам никогда не удавалось заместить более одного внутрисферного хлора.

Эти опыты показали нам, что внутрисферные хлоры в дихлордиметилглиоксиминах родия $Me[RhD_2H_2Cl_2]$ обладают неодинаковой прочностью связи с центральным ионом комплексообразователя.

Для того чтобы выявить прочность остающегося хлора в полученных нами смешанных соединениях, мы действовали на диметилглиоксиминхлориодид $NH_4[RhD_2H_2ClJ]$ и диметилглиоксиминхлорроданид родия $NH_4[RhD_2H_2ClCNS]$ тиомочевиной. Наши опыты, однако, не дали однозначных результатов для этих двух случаев. Оказалось, что в то время, как в первом из указанных соединений тиомочевина замещает хлор, во втором замещению на тиомочевину подвергается остаток роданида, так что прочность остающегося хлора относительная — она меньше, чем у иода, и больше, чем у роданиона.

Нужно отметить большую устойчивость дихлордиметилглиоксиминов родия в водном растворе, на что указывает постоянство цифр для величины электропроводности растворов этих соединений. По нашей просьбе В. М. Езучевская (в лаборатории М. М. Якшина) измеряла величину электропроводности аммонийной соли $NH_4[RhD_2H_2Cl_2]$ через каждые 10 минут в течение 5 часов при температуре 25° . Оказалось, что значение для молярной электропроводности этой соли совершенно не изменилось

за все 5 часов, в течение которых производилось измерение. Для $v=2000$ л/м величина эта выражалась цифрой $\mu = 94.28 \Omega^{-1} \text{ см}^2$ при $t=25^\circ$.

Если бы хлоры находились в трансположении один к другому, они, вероятно, обладали бы заметной подвижностью, соль подверглась бы гидратации, и электропроводность с течением времени возрастала бы. Однако этого, как было выше указано, не наблюдалось. Кроме того, по наблюдениям В. М. Езучевской, и электропроводность смешанного хлорбромида $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{ClBr}]$ также не изменялась со временем: в течение 5 часов она оставалась равной 93.24 обратных омов, для $v=2000$ л/м, при температуре 25° . При повышении температуры до 45° величина электропроводности в течение 4 часов изменилась в пределах $\mu = 132.48 \Omega^{-1} \text{ см}^2$ в начале опыта до $\mu = 134.86 \Omega^{-1} \text{ см}^2$ в конце опыта.

Таким образом, наши опыты показали, что оба хлора внутри сферы в соединениях родия обладают иными свойствами, чем в соответствующих соединениях иридия. Это может быть объяснено либо индивидуальными химическими особенностями иона родия, либо иным расположением хлоров внутри сферы в соединениях родия сравнительно с соединениями иридия. В настоящее время мы, к сожалению, не можем остановиться на какой-либо конфигурации этих соединений, тем более, что нам не удалось заместить оба хлора в дихлордиметилглиоксиминах родия на какой-либо аддэнд, способный образовать цикл и этим дать бесспорное доказательство цисстроения этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Действие иодистого аммония на дихлордиметилглиоксимины родия

Для изучения действия иодидов на дихлордиметилглиоксимины родия мы брали водный раствор аммонийной соли диметилглиоксимина родия $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$ или просто растворяли кислоту $\text{H}[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ в слабо-аммиачном растворе, затем прибавляли сухого иодистого аммония и смесь кипятили на электрической плите. Через 20—30 минут раствор краснел и после $1-1\frac{1}{2}$ часов кипячения в нем образовывался осадок, состоящий, как это видно под микроскопом, из красных игл, сросшихся между собою. Так, например, в одном из опытов было взято 0.7 грамм родийдихлордиметилглиоксимиевой кислоты, 50 мл воды и 1 грамм кристаллического NH_4J . Кислота растворялась путем прибавления по каплям 25% раствора аммиака. Раствор кипятился в течение $1-1\frac{1}{2}$ часа, при этом он упаривался до половины своего первоначального объема. Постывании раствора получившийся осадок отфильтровывался, промывался спиртом или ацетоном и высушивался на воздухе при обыкновенной температуре. Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

0.1214 г	воздушно-сухого	вещества при температуре 120°	потеряли в весе 0.0021 г
0.1590 г	безводного	вещества дали 0.0321 г металлического родия	
0.1550 »	»	» 0.0315 » » »	
0.0870 »	»	» 0.0642 г смеси галогенидов серебра	

Качественная реакция на галогены показала одновременное присутствие ионов хлора и иода. Количественно они не разделялись.

Для $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{ClJ}]$ ($M = 513.29$)

Вычислено % Rh 20.06 Ag Cl + Ag J 73.70

Найдено % Rh 20.18 Ag Cl + Ag J 73.80

20.25

Для $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ($M = 522.30$)
 Вычислено % $\text{H}_2\text{O} = 1.72$
 Найдено % $\text{H}_2\text{O} = 1.73$

Таким образом, данные анализа позволяют принять для полученного соединения формулу $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

II. Действие бромистого аммония на дихлордиметилглиоксимины родия

Если раствор родийдихлордиметилглиоксиминовой кислоты в разбавленном аммиаке кипятить с бромистым аммонием, то через час или полтора при упаривании раствора на дне колбы начинает выделяться осадок, состоящий из желтых мелких иголочек и параллелепипедов. Так, например, было взято 0.5 г $\text{H}[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$, 50 мл воды и 1 г кристаллического бромистого аммония. Нерастворившийся остаток кислоты $\text{H}[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ переводился в раствор путем прибавления по каплям 25% раствора аммиака. Полученный таким образом раствор кипятился в течение 1—1½ часов. После охлаждения осадок отфильтровывался, промывался спиртом. Выход = 0.27 г.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

0.1117 г воздушно-сухого вещества при нагревании до 120° потеряли в весе 0.0077 г,
 0.0957 г безводной соли дали 0.0211 г родия,
 0.1040 г безводной соли дали 0.0736 г смеси галогенидов серебра.

Качественная реакция на галогены обнаружила одновременное присутствие ионов брома и хлора.

Для $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{ClBr}]$ ($M = 466.27$)
 Вычислено % Rh 22.07 AgCl + AgBr 71.00
 Найдено % Rh 22.10 AgCl + AgBr 70.77

Для $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{ClBr}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 502.29$)
 Вычислено % $\text{H}_2\text{O} = 7.17$
 Найдено % $\text{H}_2\text{O} = 6.86$

Как видно из приведенных цифр анализа и определения молекулярной электропроводности (см. стр. 169), полученному веществу мы вправе присвоить формулу



III. Действие роданистого аммония на дихлордиметилглиоксимины родия

Если при тех же условиях, которые описаны выше, действовать на $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ роданистым аммонием, то выпадает светлокоричневый осадок, состоящий, как это видно под микроскопом, из пластинок и призм. Например, был взят 1 г $\text{H}[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ и 50 мл. воды. Кислота растворялась путем прибавления нескольких капель 25% раствора аммиака. Весь раствор кипятился с 0.5 г. роданистого аммония в течение часа. В результате получился светлокоричневый осадок. Он был отфильтрован и промыт спиртом. Анализ его дал следующие результаты.

При нагревании до 120° соль не теряла в весе.

0.1050 г вещества дали 0.0239 г Rh
 0.1120 » » » 0.0258 » Rh
 0.0910 » » » 0.0285 » AgCl

Для $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{ClCNS}]$ ($M = 444.42$)

Вычислено %	Rh	23.17	Cl	7.98
Найдено %	Rh	22.76	Cl	7.80
		23.03		

Данные анализа хорошо подходят к принятой формуле.

IV. Действие тиомочевины на дихлордиметилглиоксимины родия

Для изучения действия тиомочевины на дихлордиметилглиоксимины родия, мы пользовались, как и в предыдущих опытах, раствором дихлордиметилглиоксимиевой кислоты в слабом растворе аммиака; к полученному раствору аммониевой соли мы прибавляли тиомочевину и кипятили смесь около часа. Через несколько минут образовывался мелкий, труднорастворимый осадок, количество которого с течением времени увеличивалось.

Вот описание одного из опытов.

Мы брали 1 г $\text{H}[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ в 50 мл воды, прибавляли по каплям аммиак до полного растворения осадка и затем прибавляли 1 г тиомочевины и кипятили раствор. Через 10—15 минут появлялся осадок желтого (или светлокоричневого) цвета, состоящий из микроскопически мелких иголочек. Реакция заканчивалась через $1-1 \frac{1}{2}$ часа. Осадок очень мало растворим в воде. Его отфильтровывали, промывали водой и затем спиртом. Выход равен 0.5 г.

Анализ полученного таким образом вещества дал следующие результаты.

При нагревании до 120° в течение часа вещество не теряло в весе.

0.1021 г вещества дали	0.0234 г Rh
0.1103 » » »	0.0254 » Rh
0.0836 » » »	0.0265 » AgCl
0.1052 » » »	0.0319 » AgCl
0.1115 » »	при температуре 15° и давлении 755 мм дали 18.3 мл влажного азота

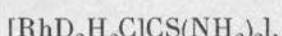
0.1118 г вещества дали 0.0654 г BaSO_4

Для $[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{ClCS}(\text{NH}_2)_2]$ ($M = 444.51$)

Вычислено %	Rh	23.14	Cl	7.98	N	18.91	S	7.19
Найдено %	Rh	22.91	Cl	7.77	N	19.21	S	7.96
		23.03		7.51				

Величина электропроводности была любезно определена В. М. Езучевской в лаборатории М. М. Якшина: при $t=25^\circ$, $v=4000$ л/м, $\mu=5.53 \Omega^{-1}\text{cm}^2$.

Таким образом, данные электропроводности и анализа указывают на то, что наша соль является неэлектролитом и что ей следует приписать следующую координационную формулу:



V. Взаимодействие гетерогенных ацидодиметилглиоксиминов родия с тиомочевиной

Нам казалось интересным выяснить, какой из кислотных заместителей в полученных нами смешанных диметилглиоксиминых легче замещается на тиомочевину. Для этой цели нами были проделаны следующие опыты.

а) Мы кипятили 0.5 г $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}]$ с 50 мл воды и 0.3 г тиомочевины в течение $1\frac{1}{2}$ —2 часов. В результате получился коричнево-желтый кристаллический осадок, не растворяющийся в воде. Осадок отфильтровывался и промывался спиртом. Его анализ дал следующие результаты:

0.0790 г вещества при нагревании около 110 — 120° не потеряли в весе
0.0790 г » дали 0.0342 г AgJ

Для $[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{JCS}(\text{NH}_2)_2]$ ($M = 536.00$)

Вычислено % J 23.69
Найдено % J 23.42

Таким образом, этот опыт показывает, что из двух кислых аддендов во внутренней сфере комплекса тиомочевиной замещается только хлор.

б) Далее мы действовали также тиомочевиной на смешанную соль роданохлородиметилглиоксимин родия $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{ClCNS}]$. Для этого мы брали 0.7 г $\text{NH}_4[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{ClCNS}]$, растворяли это вещество в 30 мл воды, и раствор кипятили с 0.3 г тиомочевины. Через полчаса образовался зеленовато-желтый осадок, состоящий из мелких иголочек. Осадок отличался от исходной соли не только цветом, но и крайне малой растворимостью в воде, и по виду казался совершенно тождественным с тиомочевинной солью $[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{ClCS}(\text{NH}_2)_2]$. Выход составлял около 0.1 г.

Анализ вещества дал следующие результаты.

При нагревании до 120° вещество в весе не изменилось.

0.0843 частей вещества дали 0.0270 г AgCl

Для $[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{ClCS}(\text{NH}_2)_2]$ ($M = 444.51$)

Вычислено % Cl 7.98

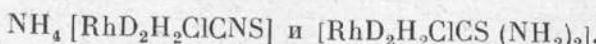
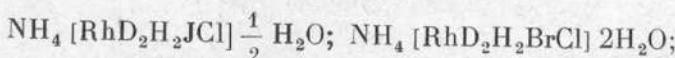
Найдено % Cl 7.92

Таким образом, анализ показывает, что хлор остался в данном случае не замещенным на тиомочевину; заместился в нашем опыте только остаток CNS.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при действии различных реагентов (иодидов, бромидов, роданидов и тиомочевины) на дихлородиметилглиоксимины родия $\text{Me}[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ замещается только один внутрисферный хлор.

2. Получен следующий ряд новых соединений:



Последнее соединение принадлежит к неизвестному до сих пор для родия типу неэлектролитов общей формулы $[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{ClA}]$.

3. Отмечена различная прочность связи внутрисферных хлоров с центральным ионом комплексообразователя.

ЛИТЕРАТУРА

- Чугаев Л. А. Исследование в области комплексных соединений (1906).
- T shuchida, Nakamura, Kobayashi. Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 38 (1936).
- T shuchida, Kobayashi. Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 83 (1937).
- Nakatsuka, Iinuma. Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 48 (1936).

5. Лебединский В. В. и Федоров И. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 15, 27 (1938).
6. Лебединский В. В. и Федоров И. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 17, 81 (1940).
7. Чугаев Л. А. и Лебединский В. В. Z. anorg. Chem., 83, 4 (1913).
8. Лебединский В. В. и Федоров И. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 15, 19 (1938).
9. Лебединский В. В. и Федоров И. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 18, 23 (1945).
10. Черняев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, 4, 243 (1926) и 5, 102 (1927).