

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и И. А. ФЕДОРОВ

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ АМИНОВ РОДИЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

Исследованию вопроса о взаимодействии ацидокомплексов родия с диметилглиоксимом были посвящены работы Чугаева и Лебединского [1] и Лебединского и Федорова [2]. Первые авторы изучали реакцию внедрения молекул диметилглиоксина во внутреннюю сферу комплексных хлоридов родия. Их исследования показали, что во внутреннюю сферу гексахлорида родия внедряется всегда только две молекулы диметилглиоксина с образованием аниона состава  $[Rh(DH)_2Cl_2]^+$ . Попытка внедрения третьей молекулы диметилглиоксина во внутреннюю сферу комплекса не увенчалась успехом: остающиеся два внутрисферных хлора оказались неспособными к дальнейшему замещению на молекулы диметилглиоксина. Указанным авторам не удалось также получить и соединений, содержащих во внутренней сфере лишь одну молекулу диметилглиоксина.

Таким образом, если представить себе, что внедрение молекул диметилглиоксина во внутреннюю сферу гексахлорида родия идет ступенчато, то приходится думать, что вхождение первой молекулы диметилглиоксина как бы предрешает дальнейшую судьбу образующегося комплекса, т. е. лабилизует внутреннюю сферу настолько, что вхождение второй молекулы диметилглиоксина является уже неизбежным следствием вхождения во внутреннюю сферу первой молекулы.

То же течение реакции имеет место и при взаимодействии диметилглиоксина с комплексными нитритами родия. В одной из предыдущих работ [2] нами было показано, что нитрогруппы в указанном ряде комплексов родия, хотя и могут быть замещены молекулами диметилглиоксина, однако с теми же ограничениями, а именно: здесь также всегда образуется комплекс, содержащий только две молекулы диметилглиоксина во внутренней сфере, и остающиеся два кислотных остатка (как и в случае солей хлороряда) оказываются неспособными к дальнейшему замещению на молекулы диметилглиоксина. Аналогичным образом ведут себя и гексацидокомплексы кобальта и иридия, как это показали исследования Чугаева [3] и наши [4], [5]. Факт остановки реакции взаимодействия гексацидокомплексов родия, иридия и кобальта с диметилглиоксиком на производных диаминового ряда  $Me[Me(DH)_2X_2]$  может быть объяснен тремя различными причинами: либо стерическими препятствиями в связи с большим объемом молекулы диметилглиоксина, либо транс-расположением остающихся двух кислотных остатков по отношению друг к другу, либо, наконец, различием в силе транс-влияния двух групп диметилглиоксина ( $NO$ - и  $NOH$ -групп) при условии цис-расположения обоих внутрисферных кислотных остатков. Более подробно этот вопрос изложен нами в одной из предыдущих статей [6].

Проведенное нами [7] изучение поведения по отношению к аммиаку остающихся во внутренней сфере двух кислотных остатков пока-

зато, что в диметилглиоксимовом соединении родия  $\text{Me}[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$  ни один из остающихся кислотных остатков не способен при обычных условиях замещаться на молекулы амиака, что, повидимому, является подтверждением справедливости высказанного нами предположения о расположении этих кислотных остатков по отношению друг к другу.

С целью выяснения вопроса о сравнительной координационной цепкости молекул диметилглиоксими и молекул амиака Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский еще в 1913 г. [1] изучали действие диметилглиоксими на пентаминхлорид родия  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . Оказалось, что только в условиях нагревания пентаминхлорида с диметилглиоксими в запаянных трубках в присутствии уксуснокислого аммония при температуре  $150^\circ$  удается заместить во внутренней сфере родиевого комплекса часть молекул амиака (и один хлор) на две молекулы диметилглиоксими и перейти, таким образом, к соединениям тетраминового ряда  $[\text{Rh}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$ . Интересно отметить, что здесь опять наблюдается та же картина, как и в случае гексацисидосоединений, а именно: здесь также наблюдается внедрение во внутреннюю сферу родиевого комплекса только двух молекул диметилглиоксими. Правда, замещению остающихся двух молекул амиака на третью молекулу диметилглиоксими и переходу, таким образом, к комплексу, отвечающему триаминовому ряду и содержащему во внутренней сфере три молекулы диметилглиоксими  $[\text{Rh}(\text{DH})_3]\text{X}_3$ , мог мешать присутствующий при этом ацетат аммония, который, как показал значительно позднее один из нас [8], сам являясь источником молекулярного амиака, мог способствовать удержанию двух молекул амиака во внутренней сфере комплекса  $[\text{Rh}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . В связи с этим мы решили в настоящее время повторить опыты по действию диметилглиоксими на пентаминхлорид родия с целью решения вопроса о координационной цепкости молекул диметилглиоксими по сравнению с молекулами амиака. Однако наши опыты показали, что, по крайней мере, в условиях обычного, длительного (до 30 час.) кипячения пентаминхлорида родия с избытком диметилглиоксими не наблюдается вовсе замещения молекул амиака на молекулы диметилглиоксими. Исследованию этой реакции в условиях нагревания в запаянных трубках при  $150^\circ$  в отсутствии ацетата аммония мы надеемся уделить место в одном из ближайших наших сообщений, посвященных вопросу о взаимодействии комплексных аминов родия с диметилглиоксимиом.

В настоящей же статье мы сообщаем о результатах исследования реакции действия диметилглиоксими на некоторые другие классы аминов родия.

С того момента, когда Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский в 1913 г. изучали [1] реакцию взаимодействия пентамина родия с диметилглиоксимиом, одним из нас были получены представители новых классов амиачных соединений родия, как классmonoамминов  $\text{Me}_2[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$  [8], класс диамминов  $\text{Me}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  [9], класс триамминов  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  [10] и, наконец, класс тетрамминов  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$  [10]. В связи с этим вам представлялось интересным проследить порядок замещения внутрисферных аддендов как кислых, так и нейтральных, молекулами диметилглиоксими в указанных классах соединений и, таким образом, попытаться несколько ближе подойти к раскрытию, повидимому, в такой же мере сложного механизма реакции внедрения молекул диметилглиоксими во внутреннюю сферу родиевого комплекса, как это в свое время отметил Чугаев [11] при исследовании диметилглиоксимиинов кобальта.

При проведении настоящего исследования наиболее интересным оказалось течение реакции взаимодействия диметилглиоксими с monoамминхлоридом родия  $\text{Me}_2[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$ . Можно было предположить, что по аналогии с гексахлоридом  $\text{Me}_3[\text{RhCl}_6]$  диметилглиоксими заместит в monoаммине родия четыре внутрисферных хлора, в результате чего образуется соединение:

[Rh(DH)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>Cl], до сих пор отсутствовавшее в ряду аммиачных диоксимины родия и являющееся аналогичным описанному в 1906 г. Чугаевым [11] соответствующему кобальтовому соединению [Co(DH)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>Cl]. Однако оказалось, что при кипячении слегка подкисленного соляной кислотой раствораmonoаммина родия с диметилглиоксимом очень скоро образуются кристаллы малорастворимой дихлордиметилглиоксиминовой кислоты H[Rh(DH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], описанной в 1913 г. Чугаевым и Лебединским [1]. Таким образом, оказалось, что молекулы внедряющегося диметилглиоксими наряду с хлором замещают также и молекулу аммиака в monoаммине.

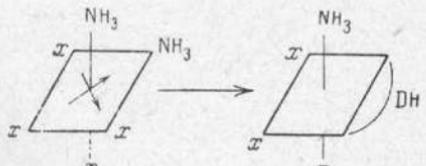
Надо думать, что присутствующая при реакции в небольшом количестве (с целью избежания гидролитических процессов) соляная кислота вряд ли могла способствовать вытеснению аммиака из внутренней сферы комплекса по той причине, что даже кипячением monoаммина с достаточно крепкой (1:2) соляной кислотой не так легко осуществить замену внутрисферного аммиака на хлор. Таким образом, надо притти к выводу, что одна из вошедших во внутреннюю сферу молекул диметилглиоксими замещает одновременно и молекулу аммиака и хлор, стоящие друг к другу в цис-положении.

Реакция взаимодействия диметилглиоксими с диамминнитритом родия Me[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] оказалась не менее интересной по той причине, что она показала порядок замещения внутрисферных аддендов молекулами диметилглиоксими.

Прежде всего необходимо отметить, что реакция внедрения молекул диметилглиоксими во внутреннюю сферу диамминнитрита родия протекает чрезвычайно медленно благодаря прочности связи между родием и NO<sub>2</sub>-группами.

По аналогии с monoаммином можно было думать, что поскольку молекула диметилглиоксими одновременно замещает и молекулу хлора и молекулу аммиака, поскольку при взаимодействии диамминнитрита Me[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] с диметилглиоксими вытесненными окажутся наряду с двумя NO<sub>2</sub>-группами также и обе молекулы аммиака, в результате чего и в этом случае должен образоваться диацидодиметилглиоксиминый анион [Rh(DH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Однако при исследовании оказалось, что замещению на диметилглиоксими подвергается только одна пара NH<sub>3</sub> — NO<sub>2</sub>; другая же пара NH<sub>3</sub> — NO<sub>2</sub> остается не замещенной, и взамен ее вытесняются два кислотных остатка, находящихся в цис-положении друг к другу.

Таким образом, повидимому, в первую очередь замещаются один аммиак и один кислотный остаток как стоящие в транс-положении к двум другим кислотным остаткам, обладающим, как известно, повышенным трансвлиянием по сравнению с молекулами аммиака<sup>1</sup> (фиг. 1).



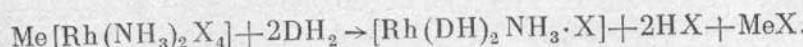
Фиг. 1

Получившийся в результате этого продукт Me[RhDHNH<sub>3</sub>X<sub>3</sub>] уже дальше при более энергичном воздействии реагирует с новой молекулой диметилглиоксими, причем последний замещает одну из двух возможных

<sup>1</sup> Мы полагаем, что исходный диамминнитрит обладает цис-строением, так как он получен непосредственным действием аммиака на гексанитрит Me<sub>3</sub>[Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].

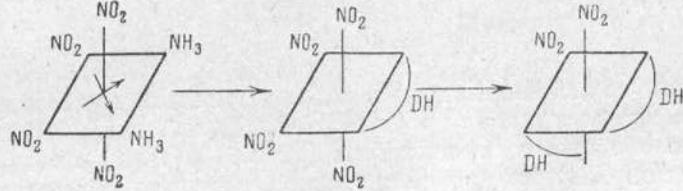
пар кислотных остатков, в результате чего получается неизвестный до сих пор для родия неэлектролит состава  $[Rh(DH)_2NH_3X]$ , являющийся аналогом полученного в 1906 г. Л. А. Чугаевым для кобальта соединения  $[Co(DH)_2NH_3X]$ .

Таким образом, реакция между диамминитранитритом родия и диметилглиоксимом суммарно, повидимому, может быть изображена следующим уравнением:



Здесь необходимо также отметить, что, по крайней мере в обычных условиях (при простом кипячении и без давления), диметилглиоксим, повидимому, не способен замещать одновременно две молекулы аммиака, несмотря на то, что они находятся в цис-положении друг к другу и в транс-положении к обладающим повышенным транс-влиянием  $NO_2$ -группам; в противном случае при действии диметилглиоксина на цис-диамминитранитрит  $Me[Rh(NH_3)_2(NO_2)_4]$  мы получили бы продукт, вовсе не содержащий молекул аммиака во внутренней сфере —  $Me[Rh(DH)_2(NO_2)_2]$ .

Таким образом, направление реакции можно было бы представить следующей схемой (фиг. 2):

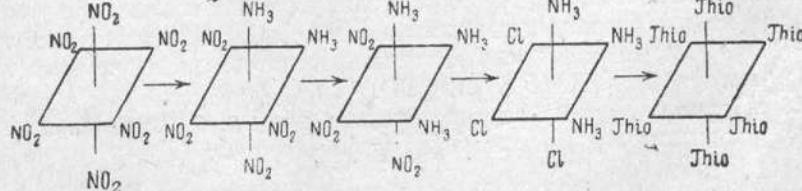


Фиг. 2

На самом же деле реакция идет, очевидно, по другой схеме, в результате чего один аммиак остается внутри сферы и замещенными оказываются паряду с одним аммиаком три нитрогруппы.

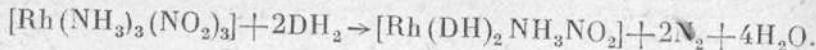
Следующим объектом нашего исследования был триамминитрит родия  $[Rh(NH_3)_3(NO_3)_3]$  «граневого» строения.<sup>1</sup> Здесь реакция взаимодействия с диметилглиоксимом оказалась еще более затрудненной вследствие, во-первых, малой растворимости триаммина, а во-вторых, вследствие того, что все кислотные остатки находятся против мало активных молекул аммиака. Тем не менее при действии диметилглиоксина на триамминитрит происходит, хотя и очень медленно, замена двух нитрогрупп и двух молекул аммиака на два остатка диметилглиоксимиа, в результате чего образуется

<sup>1</sup> Граневое строение этого триаммина было доказано нами путем превращения его в соответствующий хлорид  $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$  и последующим действием тиомочевины, в результате чего нами был получен гексазамещенный продукт (фиг. 3) (описанию этих опытов будет нами посвящена отдельная статья).

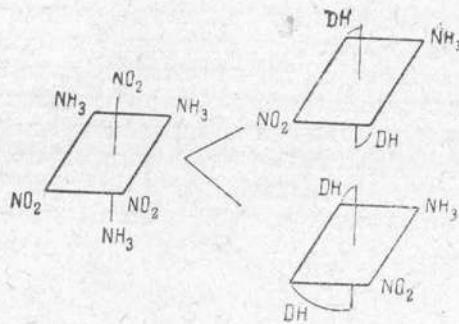


Фиг. 3

описанный выше неэлектролит  $[Rh(DH)_2NH_3NO_2]$ . Реакция, очевидно, протекает по следующему уравнению:

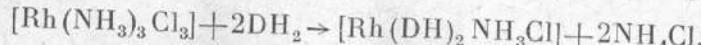


На основе опыта действия диметилглиоксина на цис-диамминнитрита родия  $Me[Rh(NH_3)_2(NO_2)_4]$  мы полагаем, что и в граневом триамминнитрите молекулы диметилглиоксина не становятся на место двух соседних аммиаков, а замещают две пары  $NH_3 - NO_2$ . В связи с этим, очевидно, полученному неэлектролиту должна быть приписана одна из двух возможных конфигураций (фиг. 4).

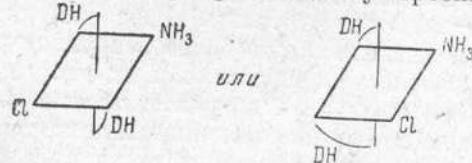


Фиг. 4

Совершенно та же самая картина наблюдается и при действии диметилглиоксина на триамминхлорид родия  $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ . Здесь также в результате реакции образуется неэлектролит  $[Rh(DH)_2NH_3Cl]$  и реакция, повидимому, идет по тому же уравнению, как и в предыдущем случае:



Полученному неэлектролиту на основе граневого строения исходного триамминхлорида и способности молекул диметилглиоксина замещать внутри сферы пары  $NH_3 - Cl$ , повидимому, должно быть приписано аналогичное соответствующему нитропроизводному строение (фиг. 5).

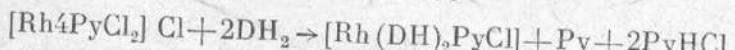


Фиг. 5

С целью сравнения действия диметилглиоксина на аммиачные комплексы родия с действием его на пиридинсодержащие комплексные соединения родия мы решили исследовать реакцию взаимодействия диметилглиоксина с тетрапиридинхлоридом родия  $[Rh_4PyCl_2]Cl$ .

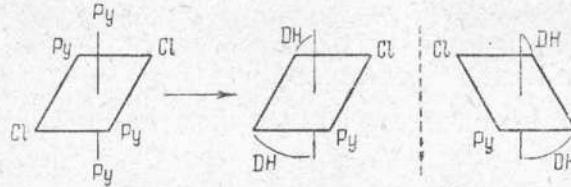
Оказалось, что при действии диметилглиоксина на тетрапиридинхлорид родия происходит замещение трех молекул амина и одного внутрисферного хлора на два остатка диметилглиоксина с образованием неэлектролита  $[Rh(DH)_2PyCl]$ , по своему составу аналогичного описанному выше аммиачному производному  $[Rh(DH)_2NH_3Cl]$ .

Реакция между тетрапиридинхлоридом родия и диметилглиоксимом протекает, повидимому, по следующему уравнению:



Факт вытеснения трех молекул пиридина из внутренней сферы говорит о том, что в пиридиновых соединениях в отличие от аммиачных диметилглиоксам способен замещать две молекулы амина одновременно вследствие малой прочности связи молекул пиридина с центральным ионом родия.

Поскольку одним из нас в предыдущих работах [12] и [13] было доказано транс-строение тетрапиридинхлорида родия  $[Rh_4PyCl_2]Cl$ , постольку нужно думать, что процесс отщепления молекул пиридина из внутренней сферы и внедрение во внутреннюю сферу молекул диметилглиоксами должны привести к образованию пиридинового неэлектролита  $[Rh(DH)_2PyCl]$ , строение которого предусматривает возможность расщепления его на оптически деятельные антиподы (фиг. 6).



Фиг. 6

Заканчивая на этом вводную часть настоящего сообщения, мы должны притти к выводу, что исследование взаимодействия комплексных аминов с диметилглиоксом показало нам, что молекула диметилглиоксами может замещать различные пары аддендов во внутренней сфере комплексных соединений родия: 1) два кислотных остатка, 2) кислотный остаток и амин и 3) два амина, стоящие в цис-положении друг к другу (при условии непрочной связи их с центральным атомом).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 1. Действие диметилглиоксами наmonoаммин родия

Для изучения реакции между monoаммином родия  $Me[RhNH_3Cl_5]$  и диметилглиоксом мы действовали на подкисленный соляной кислотой раствор аммонийного monoамминохлорида родия диметилглиоксом. Количество реагирующих веществ были следующие: на 0.6 г monoаммина мы брали 0.5 г диметилглиоксами, 50 мл воды и 2.5 мл концентрированной HCl. Через 20 мин. на дне колбы появился желтый осадок, совершенно тождественный по виду родийдихлородиметилглиоксаминовой кислоте  $H[Rh(DH)_2Cl_2]$ . Осадок был отфильтрован, промыт спиртом и высушен на воздухе. Выход полученного вещества составлял 0.4 г.

Анализ вещества дал следующие результаты:

- 1) вещество при высушивании при 110—120° не потеряло в весе;
- 2) 0.1092 г вещества дали 0.0791 г AgCl;
- 3) 0.1110 г дали 0.0281 г родия.

Для  $H[Rh(DH)_2Cl_2]$  ( $M = 404.83$ ):

Вычислено Rh = 25.42%; Cl = 17.52%;  
Найдено Rh = 25.32%; Cl = 17.85%.

#### 2. Действие диметилглиоксами на диамминнитрит родия

Диамминнитрит родия  $K[Rh(NH_3)_2(NO_2)_4]$  получен был в виде калиевой соли по способу, предложенному одним из авторов [9].

Для изучения действия диметилглиоксами на диаммин мы проводили опыт следующим образом: 1 г диаммина кипятили с 1.5 г диметилглиок-

сима в 100 мл воды в течение  $1\frac{1}{2}$ —2 час. При охлаждении выделялся сначала избыток взятого диметилглиоксина, который отфильтровывался и фильтрат выпаривался до половины своего объема. По охлаждении из фильтрата выпадал осадок, состоящий из игл желтого цвета длиной до 1—2 мм. Выход составлял около 0,1 г.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

- 1) 0.1440 г вещества при нагревании до  $120^\circ$  потеряли в весе 0.0023 г;
- 2) 0.1162 г при той же температуре потеряли в весе 0.0018 г;
- 3) 0.1135 г безводного вещества дали 0.0296 г родия;
- 4) 0.1073 г безводного вещества дали 19.6 мл азота при температуре  $16^\circ$  и давлении 764 мм рт. столба.

Для  $[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{NH}_3\text{NO}_2]$  ( $M = 396.04$ ):

Вычислено Rh = 25.98%; N = 21.23%  
Найдено Rh = 26.08%; N = 21.29%

Для гидрата  $[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{NH}_3\text{NO}_2]^{1/3}\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 402.04$ )

Вычислено  $\text{H}_2\text{O} = 1.49\%$   
Найдено  $\text{H}_2\text{O} = 1.59\%$ ; 1.54%

Определение молекулярной электропроводности  $\mu$ , произведенное в лаборатории М. М. Якшина, дало следующие результаты: при температуре  $25^\circ$  и  $V = 2000$  л/моль

$$\mu = 2.9 \Omega^{-1}\text{cm}^2.$$

Полученное значение молекулярной электропроводности укладывается в пределах величин, даваемых Вернером и Миолати для неэлектролитов, что подтверждает приписываемую этому соединению координационную формулу.

### 3. Действие диметилглиоксина на триамминнитрит родия

Для изучения этой реакции опыт производился следующим образом: было взято 3.4 г триамминнитрита  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ , 3.4 г диметилглиоксина, 300 мл воды. Все это кипятилось в течение 10—12 час., причем вода добавлялась до первоначального уровня. Когда весь осадок триамминнитрита растворился, раствор был выпарен до  $1/4$  своего первоначального объема, охлажден и отфильтрован от избытка диметилглиоксина. На другой день из раствора выпал желтый осадок, состоящий из мелких призм. Осадок был перекристаллизован из воды. Перекристаллизованного вещества было получено 1.3 г. Вещество мало растворимо в воде: растворимость его при  $16^\circ$  равна приблизительно 0.37%.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

- 1) 0.1264 г. воздушно-сухого вещества потеряли при  $110^\circ$  0.0030 г;
- 2) 0.1110 г безводного вещества дали 0.0290 г родия;
- 3) 0.1029 г безводного вещества дали 0.0263 г родия;
- 4) 0.2122 г безводного вещества при определении нитритного азота по Черниеву и Генингу дали 12.3 мл влажного азота при температуре  $20^\circ$  и давлении 752 мм.

Для  $[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{NH}_3\text{NO}_2]$  ( $M = 396.04$ ):

Вычислено Rh = 25.98%; Nнитр = 3.53%  
Найдено Rh = 26.12%; 25.85%; Nнитр = 3.26%

Для гидрата  $[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{NH}_3\text{NO}_2]^{1/3}\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 402.04$ ):

Вычислено  $\text{H}_2\text{O} = 1.49\%$   
Найдено  $\text{H}_2\text{O} = 1.39\%$ .

Определение молекулярной электропроводности было выполнено В. М. Езучевской в лаборатории М. М. Якшина.

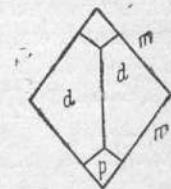
Для  $V = 250$  л/моль при температуре  $25^\circ$   
 $\mu = 0.44 \Omega^{-1} \text{ см}^2$ .

Указанные данные позволяют нам приписать полученному веществу формулу  $[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{NH}_3\text{NO}_2] \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, при действии диметилглиоксами на триамминнитрит мы получили то же вещество, что и при действии диметилглиоксами на диамминнитрит родия.

#### 4. Действие диметилглиоксами на триамминхлорид родия

Опыты производились так же, как и в предыдущем случае. Брались равные количества диметилглиоксами и триамминхлорида и кипятились с водой в течение 10—12 час. Опыт заканчивался, когда весь триамминхлорид растворялся. После этого раствор упаривался до половины своего объема и отфильтровывался от избытка диметилглиоксами. На другой день на дне колбы оказалось значительное количество желтого осадка. Он состоял из крупных темно-желтых кристаллов длиной до 2—5 мм в виде косо-срезанных призм (фиг. 7) и тонких иголочек. Призмы можно было отобрать пинцетом и перекристаллизовать из воды. Выход перекристаллизованного осадка составлял 0.1—0.2 г из 1 г триамминхлорида. Вещество мало растворимо в воде; растворимость его при  $12^\circ$  равна 1.23%. Анализ этого вещества дал следующие результаты:



Фиг. 7. Кристаллы ромбической системы  $3L^3C3P$  ромбодирамидальной группы.

$$a : b : c = \\ = 1.268 : 1 : 0.988$$

0.1098 г воздушно-сухого вещества потеряли в весе при $110^\circ$	.....	0.0050 г
0.1128 »	»	0.0051 »
0.1037 »	»	0.0047 »
0.1021 »	»	0.0045 »
0.1047 г безводного вещества дали	.....	0.0276 г родия
0.1030 »	»	0.0275 »
0.1076 »	»	0.0416 » AgCl
0.0961 »	»	0.0361 » AgCl
0.0976 г	»	дали 15.5 мл азота при температуре $18^\circ$ и давлении 758 мм

Для  $[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{NH}_3\text{Cl}]$  ( $M = 385.4$ ):

Вычислено Rh = 26.67%; Cl = 9.20%; N = 18.17%  
 Найдено Rh = 26.36%; Cl = 9.48%; N = 18.21%

Для гидрата  $[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 403.41$ ):

Вычислено  $\text{H}_2\text{O} = 4.46\%$ ;  
 Найдено  $\text{H}_2\text{O} = 4.55\%$ ;  
 $4.52\%$ ;  
 $4.53\%$ ;  
 $4.41\%$ .

Определение молекулярной электропроводности вещества было выполнено в лаборатории М. М. Якшина.

Для  $V = 1000$  л/моль при температуре  $25^\circ$

$$\rho = 0.706 \Omega^{-1} \text{ см}^2.$$

Значение молекулярной электропроводности показывает, что данное вещество является неэлектролитом. Таким образом, мы вправе приписать полученному нами соединению формулу  $[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{NH}_3\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Кристаллографические измерения были определены в лаборатории Г. Б. Бокия. Полученные кристаллы оказались относящимися к ромбической сингонии (ромбодипирамидальная группа)  $3\bar{L}^2\text{C3P}$ ;  $a:b:c = 1.268:1:0.988$ . При действии диметилглиоксина на триамминхлорид родия образуется, повидимому, не одно вещество, так как в осадке наряду с описаным выше веществом, состоящим из темножелтых призм, образуется также осадок из тонких призм желтого цвета. Попытки перекристаллизовать эту часть осадка не дали удовлетворительного результата, и полученные цифры анализов не позволяют остановиться на какой-либо формуле для этого соединения.

### 5. Действие диметилглиоксина на дихлортетрациридинхлорид родия

Исходная соль  $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  получалась нами по Иергенсену [14]. 0.3 г полученного тетрапиридинхлорида мы кипятили с 0.2 г диметилглиоксина в 50 мл воды в течение 30—35 час., при этом замечалось выделение пиридина, на что указывал характерный запах. В результате был получен небольшой осадок, состоящий из микроскопически мелких желтых иголочек. Он хорошо растворим в спирте и ацетоне, хуже в воде.

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

1)	0.0509 г воздушно-сухого вещества потеряли в весе при $110^\circ$	0.0005 г;
2)	0.0497 г безводного вещества дали	0.0163 г $\text{AgCl}$ ;
3)	0.0497 » » » »	0.0115 г родия;
4)	0.0798 » » » »	0.0189 » »

Для вещества состава  $[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{PyCl}]$  ( $M = 447.41$ ):

Вычислено Rh = 23.00%; Cl = 7.92%  
Найдено Rh = 23.14%; 22.93%; Cl = 8.05%.

Таким образом, полученное нами вещество, повидимому, имеет формулу  $[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{PyCl}]$ .

### ВЫВОДЫ

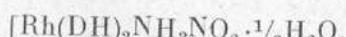
1. Изучено действие диметилглиоксина на различные аммиачные соединения родия.

2. Показано, что диметилглиоксим обладает способностью замещать различные аддепды внутренней сферы: а) два кислотных остатка, б) кислотный остаток и амин и в) два амина, стоящие в цис-положении друг к другу.

3. Показано, что при действии диметилглиоксина на моноамминхлорид родия получается дихлордиметилглиоксимовая кислота  $\text{H}[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$ .

4. Показано, что при действии диметилглиоксина на цис-диамминнитрит родия  $\text{Me}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  получается неизвестный до сих пор для родия неэлектролит состава  $[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{NH}_3\text{NO}_2] \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ .

5. Показано, что при действии диметилглиоксина на триамминнитрит  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  получается тот же неэлектролит состава



6. Показано, что при действии диметилглиоксина на триамминхлорид родия  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  получается неэлектролит состава  $[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{NH}_3\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

7. Показано, что при действии диметилглиоксамина на тетрапиридинхлорид  $[Rh_4PyCl_2]Cl$  получается неэлектролит состава  $[Rh(DH)_2PyCl]$ .

8. Высказано предположение о возможной конфигурации указанного неэлектролита  $[Rh(DH)_2PyCl]$ .

Поступило в редакцию  
8 июня 1946 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский. Zeitschr. f. anorg. Chemie 83, 1 (1913).
2. В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Изв. Сект. платины АН СССР 15, 27 (1938).
3. Л. А. Чугаев. Berichte 37, 3, 2692 (1906); ЖРХО (1905).
4. В. В. Лебединский. Изв. Сект. платины АН СССР 17, 81 (1940).
5. В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Изв. Сект. платины АН СССР 21 (печатается).
6. В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Изв. Сект. платины АН СССР 17, 81 (1940).
7. В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Изв. Сект. платины АН СССР 21 (печатается).
8. В. В. Лебединский. Изв. Инст. платины АН СССР 11, 5 (1933).
9. В. В. Лебединский и Е. В. Шендерецкая. Изв. Сект. платины АН СССР 18, 19 (1945).
10. В. В. Лебединский. Изв. Инст. платины АН СССР 12, 67 (1935).
11. Л. А. Чугаев. Исследов. в области комплексных соединений, стр. 89, М. (1906).
12. Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский. ЖРФХО 48, 1955 (1916).
13. В. В. Лебединский и С. Ф. Силин. Изв. Сект. платины АН СССР 17, 97 (1940).
14. Jörgensen. J. prakt. Chemie 27, 478 (1883).