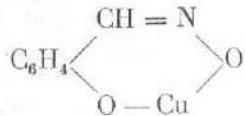


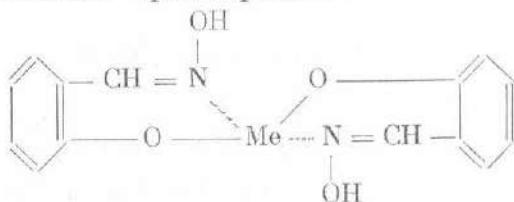
Н. К. ПШЕНИЦЫН и Г. А. НЕКРАСОВА

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ И РОДИЯ  
С САЛИЦИЛАЛЬДОКСИМОМ,  $\alpha$ -БЕНЗОИНОКСИМОМ  
И  $\alpha$ -ФУРИЛДОКСИМОМ**

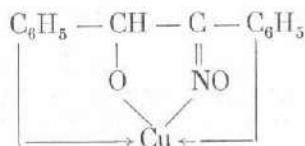
Л. А. Чугаев впервые синтезировал и изучил свойства соединений некоторых металлов VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева с  $\alpha$ -диоксимами, названными им диоксимины [1—6]. Позднее Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский [7, 8] получили несколько соединений трехвалентного родия с диметилглиоксимом. Строение соединений родия с диметилглиоксимом аналогично строению глиоксиминых кобальта, однако соединения родия отличаются от последних необыкновенной прочностью. Принимая во внимание близкую аналогию, существующую между соединениями трехвалентного иридия, родия и кобальта, В. В. Лебединский и И. А. Федоров [9, 10] получили ряд соединений трехвалентного иридия с диметилглиоксимом. При действии салицилальдоксима на уксуснокислый раствор соли меди Эфраим в 1930 г. [11] получил комплексное соединение, отвечающее эмпирической формуле  $(C_7H_6O_2N)_2Cu$ . Если эту реакцию проводить в сильно щелочной среде, то образуется другое соединение меди [12], имеющее следующее строение:



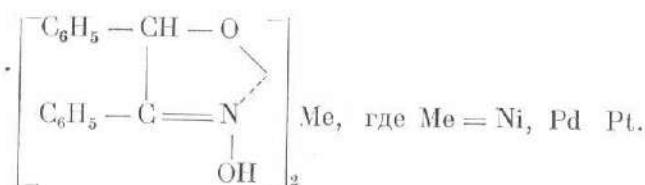
В 1935 г. были получены соединения никеля, палладия и платины с салицилальдоксимом [13]. При исследовании кристаллов салицилальдоксиминых никеля и палладия рентгеновским методом было установлено, что эти соединения имеют транс-строение:



$\alpha$ -Бензоиноксим образует с медью в аммиачных растворах нерастворимое зеленое комплексное соединение, которому Файгль [14] приписал следующее строение:



Были выделены также соединения Ni, Pd и Pt с этим оксимом [15], отвечающие общей формуле:



При этом отмечено, что бензоиноксимы Ni, Pd и Pt удалось выделить каждый в виде двух кристаллических форм, легко переходящих одна в другую при растворении в органических растворителях (ацетоне, четыреххлористом углероде). Способность этих соединений существовать в различных кристаллических формах не получила объяснения. Что же касается соединений родия с монооксимами, то эти соединения до последнего времени не были даже получены.

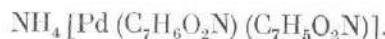
В настоящей работе мы поставили перед собой цель — изучить условия получения, а также свойства и строение комплексных соединений палладия, платины и родия с салицилальдоксимом,  $\alpha$ -бензоиноксимом и  $\alpha$ -фурилдиоксимом, что необходимо для успешного количественного отделения палладия при помощи этих оксимов от других платиновых металлов.

Изучая свойства соединений палладия, платины и родия с исследуемыми оксимами, мы обнаружили, что эти соединения легко растворяются в растворах едких щелочей и аммиака. Последнее обстоятельство было отмечено ранее Л. А. Чугаевым и его учениками [2, 5, 16] при изучении свойств различных диоксиминов палладия, платины и кобальта. Диоксимины этих металлов, так же как и другие соединения, с протонсодержащими молекулами во внутренней сфере в щелочных растворах проявляют кислотные свойства. В дальнейшем химические свойства этих соединений исследовал Файгель [17], который подтвердил, что кислотные свойства диоксиминов объясняются наличием в их молекулах двух оксиминых групп, координационно связанных с центральным атомом. Эти соединения образуют в растворах едких щелочей и аммиака растворимые в воде соли, содержащие комплексный анион.

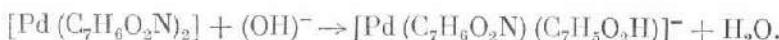
В определенных условиях нам удалось выделить кислые соли салицилальдоксимина палладия, состав которых отвечает следующим формулам:



и



Процесс растворения салицилальдоксимина палладия в растворах едких щелочей и аммиака может быть выражен следующим уравнением:

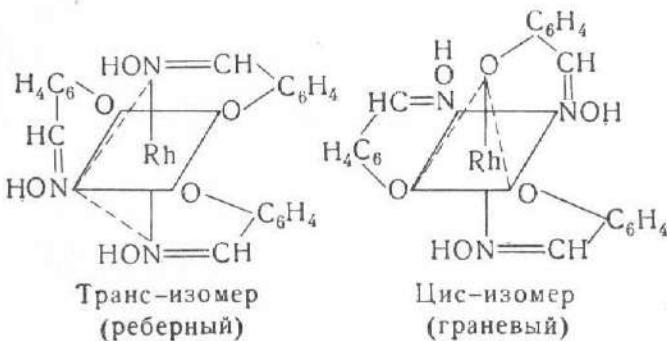


Возможно, что при растворении салицилальдоксимина палладия в более концентрированных растворах едких щелочей могут образоваться не кислые, а средние соли вследствие отщепления протонов от обеих оксиминых групп.

При нагревании раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  или  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  со спиртовым раствором салицилальдоксима был выделен темнокоричневый, почти черный салицилальдоксимин платины, отвечающий формуле  $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2)]$ .

Нужно отметить, что салицилальдоксимин платины, так же как и другие соединения этого металла, проявляет большую устойчивость в отношении различных химических реагентов, чем соответствующее соединение палладия. Так, концентрированная соляная кислота медленно разрушает соединение платины при длительном нагревании, тогда как салицилальдоксимин палладия разлагается соляной кислотой даже при обычной температуре.

В литературе есть указание на то, что трехвалентный родий не образует соединения с салицилальдоксимом ни в кислых, ни в нейтральных растворах. При нагревании слабо солянокислого раствора гексахлорородиата натрия со спиртовым раствором салицилальдоксима мы получили салицилальдоксимин родия. При исследовании полученного комплексного соединения оказалось, что последнее представляет смесь двух солей, отвечающих одной и той же формуле  $[Rh(C_7H_6O_2N)_3]$ , но отличающихся друг от друга по цвету (одна из солей окрашена в зеленый цвет, другая в желтый), кристаллооптическим константам и растворимостью в различных органических растворителях. Можно предположить, что полученные соединения являются геометрическими изомерами и имеют следующее строение:



При взаимодействии салицилальдоксима с гексахлорородиатом натрия во внутреннюю сферу входят не две молекулы этого оксима, как в случае диметилглиоксими, а три, образуя три замкнутых цикла. Возможно, что при образовании соединений родия с оксимиами решающим фактором является не объем молекулы (молекула салицилальдоксима больше, чем диметилглиоксими), как предполагал В. В. Лебединский [9], а чередование связей между центральным атомом и оксимом, как в салицилальдоксимине родия.

Изучая свойства бензоиноксимина палладия, образующегося при взаимодействии спиртового раствора  $\alpha$ -бензоиноксимиа с хлоропалладитом натрия, мы обнаружили, что это соединение проявляет пониженную устойчивость, по сравнению с салицилальдоксимином палладия, как в отношении различных химических реагентов, так и в отношении нагревания. Так, бензоиноксимиин палладия легко разрушается при комнатной температуре разбавленными минеральными кислотами, раствором тиомочевины. При нагревании до  $102-105^\circ$  темнеет и разлагается.

В молекуле бензоиноксимина палладия между центральным атомом палладия и молекулой оксими существуют такого же рода связи, что и в салицилальдоксимине палладия, т. е. связи палладий — кислород и палладий — азот.

Пониженная устойчивость салицилальдоксимина палладия обусловлена, вероятно, большим объемом молекулы этого соединения.

Интересно отметить, что при синтезе бензоиноксимина палладия мы наблюдали образование только оксимина палладия, окрашенного в бледно-желтый цвет. Это наблюдение находится в некотором противоречии с литературными данными [15], так как согласно последним при действии  $\alpha$ -бензоиноксимида на хлоропалладит калия выпадает розово-желтый осадок палладиевого комплекса, который при растворении в ацетоне, спирте или бензole превращается в другую кристаллическую модификацию, окрашенную в бледно-желтый цвет. Нам пока не удалось получить соединения платины и родия с  $\alpha$ -бензоиноксимом. При нагревании слабо-кислого раствора гексахлорородиата натрия со спиртовым раствором реактива было получено оранжевое соединение. Изучение свойств этого соединения показало, что оно не растворяется в растворах щелочей и аммиака, что свидетельствует о том, что в полученном соединении нет солеобразующих групп, координационно связанных с центральным атомом родия.

Химический анализ соединения показал, что в его состав не входит азот, т. е. соединение не содержит оксимной группы. Можно предположить, что при длительном нагревании, особенно в кислых растворах,  $\alpha$ -бензоиноксим легкo омыляется, превращаясь в бесцветн $\text{H}$ ий  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,



который не образует внутрикомплексных солей.

В литературе не описаны свойства соединений платины и палладия с  $\alpha$ -фурилдиоксимом. Рид и Бэнк [18] отмечали, что родий в аммиачной среде образует с  $\alpha$ -фурилдиоксимом желтый осадок. Последнее утверждение не соответствует действительности, так как в аммиачных растворах родий образует труднопроявляемые аммиакаты, а не соединения с  $\alpha$ -фурилдиоксимом. Мы получили фурилдиоксимин родия при нагревании солянокислого раствора гексахлорородиата натрия со спиртовым раствором  $\alpha$ -фурилдиоксима. Состав полученного диоксимина отвечает формуле  $\text{H}[\text{Rh}(\text{C}_10\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]$ .

Это соединение, повидимому, имеет строение, аналогичное строению диметилглиоксимила родия. Нужно отметить, что даже при длительном нагревании раствора трехвалентного родия с большим избытком  $\alpha$ -фурилдиоксимида нам не удалось, так же как и в случае диметилглиоксимила, получить соединение родия, содержащее во внутренней сфере больше двух молекул диоксимида.

Вопрос о строении полученных соединений палладия, платины и родия с  $\alpha$ -фурилдиоксимом остается пока открытым, так как не установлено, имеют ли полученные диоксимины цис- или транс-строение.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Синтез и изучение свойств салицилальдоксимина палладия [ $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ ]

Для получения салицилальдоксимина палладия раствор хлоропалладита натрия нагревают, примерно, до  $80-90^\circ$ , затем прибавляют 1% -ный водно-спиртовой раствор салицилальдоксимида (берут теоретическое количество реактива). Сейчас же выпадает желтый хлопьевидный осадок палладиевого соединения, похожий по внешнему виду на  $\text{AgBr}$ . Салицилальдоксимин палладия отфильтровывают, промывают водой и 30% -ным спиртом и сушат до постоянного веса при  $110^\circ$ .

Анализ полученного таким образом безводного соединения дал следующие результаты:

0,0985 г вещества дали 0,0278 г Pd
0,1151 г      »      » 0,0324 г Pd
0,005885 г      »      » 0,395 мл N <sub>2</sub> при $p = 736$ мм и $t = 20^\circ$
0,005065 г      »      » 0,34 мл N <sub>2</sub> при $p = 736$ мм и $t = 20^\circ$
Найдено: Pd — 28,22; 28,15%; N — 7,29; 7,29%
Вычислено для [Pd(C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> ] (М. в. 378,96): Pd — 28,17%; N — 7,38

Салицилальдоксимин палладия является неэлектролитом, кристаллизационной воды не содержит.

Соединение, перекристаллизованное из горячей ледяной уксусной кислоты, представляет собой кристаллический порошок, состоящий из желтых блестящих иголок. Кристаллы имеют показатель преломления  $N > 1,78$ , поэтому точно его определить не удалось.

Соединение не растворяется в воде и разбавленном этиловом спирте. Хорошо растворяется в ледяной уксусной кислоте, в 96%-ном спирте, эфире, бензоле, хлороформе. Концентрированные минеральные кислоты и царская водка медленно разрушают соединение уже при обычной температуре. Насыщенный раствор тиомочевины не разрушает салицилальдоксимин палладия даже при нагревании. При подкислении, тиомочевинного раствора соляной кислотой комплексное соединение растворяется с оранжевым окрашиванием. Концентрированная соляная кислота выделяет из раствора оранжевые блестящие кристаллы, отвечающие формуле [Pd<sub>4</sub>CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.

Можно предположить, что при действии солянокислого раствора тиомочевины на салицилальдоксимин палладия сначала под влиянием соляной кислоты нарушается одна из связей между оксимом и центральным атомом палладия, возможно, связь — O — Pd, как более слабая; затем происходит внедрение тиомочевины во внутреннюю сферу комплексного соединения, что сопровождается окончательным разрушением салицилальдоксимина палладия. Вероятно, при этом имеют место следующие реакции:



При подкислении оранжевого раствора концентрированной соляной кислотой растворимость [Pd<sub>4</sub>CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> уменьшается и соединение выпадает в осадок.

Салицилальдоксимин палладия легко, даже при обычной температуре, растворяется в растворах едких щелочей и аммиака. При подкислении щелочного раствора выделяется неизмененный оксимин палладия.

## 2. Действие концентрированного раствора аммиака на салицилальдоксимин палладия

При нагревании салицилальдоксимина палладия с концентрированным раствором аммиака соединение растворяется с оранжевым окрашиванием. Если горячий раствор отфильтровать и оставить на ночь, то из него выделяется оранжевый осадок. Полученное таким образом комплексное соединение отфильтровывают, промывают водой (небольшим количеством) и сушат до постоянного веса при 103°.

Если к водному раствору соли прибавить щелочь и раствор нагреть, то появляется запах аммиака, что указывает на присутствие во внешней сфере аммонийной группы.

Анализ вещества, высущенного при 103°, дал следующие результаты:

0,10335 г вещества дали 0,0281 г Pd
0,0815 г      »      » 0,0221 г Pd
0,0763 г      »      » 0,0204 г Pd
0,00513 г      »      » 0,49 мл N <sub>2</sub> при $p = 737$ мм и $t = 21^\circ$
0,00588 г      »      » 0,555 мл N <sub>2</sub> при $p = 737$ мм и $t = 21^\circ$

Найдено: Pd—27,48; 27,12; 26,74%; N—10,34; 10,22%

Вычислено для (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pd(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N)(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N)] (М. в. 395,96): Pd—26,93%; N—10,61%

Полученное комплексное соединение кристаллизуется без воды. Электропроводность его не была определена вследствие малой растворимости соединения.

Аммонийная соль салицилальдоксимина палладия — это оранжевый блестящий кристаллический порошок. Кристаллы под микроскопом имеют вид тупых шестиугольников. Кристаллооптические константы:  $N_1 > 1,782$ ;  $N_2 = 1,532$ . Соль плохо растворяется в спирте и в воде, не растворяется в эфире. Было определено, что 100 мл воды при 25° растворяют 0,0374 г соли.

### 3. Действие раствора KOH на салицилальдоксимин палладия

Салицилальдоксимин палладия растворяется при нагревании на водяной бане в небольшом объеме 10%-ного раствора KOH. При охлаждении щелочного раствора выпадает желтый осадок; его отфильтровывают, промывают водой, сушат до постоянного веса при 100—102°.

Анализ вещества, высущенного при 102°, дал следующие результаты:

0,0830 г вещества дали 0,0214 г Pd
0,0870 г      »      » 0,0223 г Pd
0,0889 г      »      » 0,0227 г Pd
0,01361 г      »      » 0,815 мл N <sub>2</sub> при $p = 737$ мм и $t = 21^\circ$
0,00611 г      »      » 0,38 мл N <sub>2</sub> при $p = 737$ мм и $t = 21^\circ$
0,0870 г      »      » 0,0188 г K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0,0889 г      »      » 0,0191 г K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Найдено: Pd—25,78; 25,63; 25,54%; N—6,48; 6,72%; K—9,75; 9,63%

Вычислено для K[Pd(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N)(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N)] (М. в. 416,96):

Pd—25,59%; N—6,72%; K—9,37%

Соотношение между количеством атомов в полученном соединении:

Pd : N : K—1 : 2 : 1,02

Калевая соль салицилальдоксимина палладия кристаллизуется без воды.

При измерении молекулярной электропроводности этого соединения при  $t = 25^\circ$ , выполненной В. М. Езучевской, получены следующие результаты:

$v$ , л/моль	$\mu$ , $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$
1000	94,10
2000	96,7
4000	96,7
8000	97,4

что соответствует бинарному электролиту.

Калиевая соль салицилальдоксимина палладия — это желтый блестящий кристаллический порошок. Под микроскопом можно различить два вида кристаллов: вытянутые шестиугольные и ромбические пластинки. Однако оба вида кристаллов имеют одни и те же оптические константы: прямое погасание  $N_1 > 1,782$ ;  $N_2 = 1,542$ . Соль растворяется немного в спирте и эфире.

#### 4. Синтез и изучение свойств салицилальдоксимина платины [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>]

Для получения салицилальдоксимина платины нейтральный или слабокислый раствор H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> или H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> нагревают со спиртовым раствором салицилальдоксима (реактива берут немного больше теоретически требуемого количества). Выпавший черный осадок \* отфильтровывают, промывают холодной водой, затем 30%-ным спиртом и сушат до постоянного веса при 105°.

Анализ вещества, высущенного при 105°, дал следующие результаты:

0,1002 г вещества дали 0,0418 г Pt
0,1086 г      »      » 0,0452 г Pt
0,006002 г    »      » 0,325 мл N <sub>2</sub> при $p = 749$ мм и $t = 21^\circ$
0,006520 г    »      » 0,35 мл N <sub>2</sub> при $p = 749$ им и $t = 21^\circ$
Найдено: Pt — 41,62; 41,62%; N — 5,97; 5,91%
Вычислено для [Pt(C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> ] (М. в. 467,49): Pt — 41,76%; N — 5,99%

Полученное соединение является неэлектролитом и не содержит кристаллизационной воды.

Черный осадок салицилальдоксимина платины состоит из непрозрачных кристаллов неопределенной формы. Кристаллооптические константы не были определены вследствие полной непрозрачности кристаллов. Салицилальдоксимин платины не растворяется в воде и разбавленном спирте. Хорошо растворяется в обычных органических растворителях, как ацетон, хлороформ, спирт, эфир, с красно-коричневым окрашиванием раствора. Концентрированная соляная кислота при продолжительном нагревании медленно разрушает соединение. Царская водка при обычной температуре медленно, а при нагревании быстро разрушает это комплексное соединение с выделением окислов азота. Растворы едких щелочей и аммиака при обыкновенной температуре растворяют салицилальдоксимин платины с желто-коричневым окрашиванием. Выделить получающиеся продукты пока не удалось.

При 160° кристаллы салицилальдоксимина платины начинают оплавляться, при 170° — осмоляются.

#### 5. Синтез и изучение свойств салицилальдоксимина родия [Rh(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>]

При нагревании слабо солянокислого раствора гексахлорородиата натрия со спиртовым раствором салицилальдоксима реакционная смесь сначала меняет свой цвет от красного до желтого, затем выпадает оранжевый осадок. Если обработать полученный таким образом осадок небольшим количеством теплого этилового спирта, то обнаруживается, что осадок состоит из двух соединений родия с салицилальдоксимом,

\* Кох [15] при взаимодействии Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и салицилальдоксима получил желтое соединение, которое оказалось смесью двух солей [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>] и [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.

из которых одно растворимо в спирте и окрашено в зеленый цвет, а другое растворимо в спирте и окрашено в желтый цвет.

### *a) Зеленый изомер*

Анализ вещества, высушенного при  $103^{\circ}$ , дал следующие результаты:

0,0183550 г	вещества	дали	0,003833 г Rh
0,017832 г	»	»	0,003467 г Rh
0,017149 г	»	»	0,003483 г Rh
0,0844 г	»	»	0,0167 г Rh
0,00478 г	»	»	0,34 мл $N_2$ при $p = 757$ мм и $t = 22^{\circ}$
0,00626 г	»	»	0,455 мл $N_2$ при $p = 738$ мм и $t = 21^{\circ}$

Найдено: Rh — 20,89; 19,43; 20,31; 19,79; N — 7,87; 7,88%  
вычислено для  $[Rh(C_7H_6O_2N)_3]$  (М. в. 511,3): Rh — 20,13%; N — 8,21%

Полученное соединение является неэлектролитом и не содержит кристаллизационной воды.

Зеленый изомер салицилальдоксимина родия кристаллизуется в виде мельчайших кристаллов, собранных в агрегаты. Кристаллы показывают слабое двупреломление N = 1,75.

Соединение растворяется в воде, эфире, хлороформе, бензоле. Плохо растворяется в ледяной уксусной кислоте, спирте; хорошо — в ацетоне. Концентрированная соляная кислота не разрушает салицилальдоксимин родия даже при длительном нагревании. Серная кислота (1:1), паровая вода (1:1) и концентрированная азотная кислота медленно разрушают соединение даже при обычной температуре.

Салицилальдоксимин родия растворяется в растворах едких щелочей и аммиака, образуя ярко-желтые растворы, из которых кислоты снова выделяют неизменный оксимин, т. е. в щелочной среде соединение функционирует как кислота.

Салицилальдоксимин родия растворяется в растворах едких щелочей и аммиака легче, чем салицилальдоксимины палладия и платины. Возможно, что повышение растворимости оксимина родия связано с увеличением заряда центрального атома [19].

### *b) Желтый изомер*

Анализ вещества, высушенного при  $103^{\circ}$ , дал следующие результаты:

0,1036 г	вещества	дали	0,0215 г Rh
0,1138 г	»	»	0,0224 г Rh
0,1133 г	»	»	0,0225 г Rh
0,1240 г	»	»	0,0247 г Rh
0,004716 г	»	»	0,36 мл $N_2$ при $p = 749,5$ мм и $t = 22^{\circ}$
0,003666 г	»	»	0,26 мл $N_2$ при $p = 755$ мм и $t = 18^{\circ}$

Найдено: Rh — 19,62; 19,69; 19,86; 19,92%; N — 8,14; 8,00%

Вычислено для  $[Rh(C_7H_6O_2N)_3]$  (М. в. 511,3): Rh — 20,13%; N — 8,21%

Полученное соединение является неэлектролитом; кристаллизуется без воды.

Желтый изомер салицилальдоксимина родия имеет вид желтого порошка, слипающегося в комки и прилипающего к стенкам бюкса. Под микроскопом видны лишь бесформенные куски (проба некристаллическая или кубическая) N = 1,75. Соль не растворяется в воде. Хорошо растворяется в спирте, ацетоне, бензоле, хлороформе, эфире с ярко-желтым окрашиванием раствора.

Концентрированная соляная кислота даже при длительном нагревании не разрушает салицилальдоксимин родия. Концентрированная азотная кислота, царская водка (1 : 1) разрушают соединение даже при обычной температуре; серная кислота (1 : 1) — не разрушает. Соединение легко растворяется в растворах едких щелочей и аммиака с желтым окрашиванием. Выделить образующиеся при этом соединения пока не удалось.

При сравнении результатов, полученных при исследовании желтой и зеленой соли салицилальдоксимина родия, мы высказали предположение, что в данном случае были получены геометрические изомеры. Однако окончательное заключение по этому вопросу можно будет сделать только после определения молекулярных весов выделенных соединений.

## 6. Синтез и изучение свойств бензоиноксимина палладия [Pd(C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>]

Для получения бензоиноксимина палладия к слабо солянокислому раствору хлоропалладита натрия при комнатной температуре прибавляют 2%-ный спиртовой раствор  $\alpha$ -бензоиноксима (берут теоретическое количество реактива). Сейчас же выпадает бледно-желтый хлопьевидный осадок палладиевого соединения. Бензоиноксимины палладия отфильтровывают, промывают водой и 30%-ным спиртом и сушат до постоянного веса при 100°.

Анализ вещества, высущенного при 100°, дал следующие результаты:

0,0815 г вещества дали 0,00155 г Pd

0,0927 г      »      » 0,00180 г Pd

0,004942 г      »      » 0,23 мл N<sub>2</sub> при  $p = 745$  мм и  $t = 22^\circ$

0,005560 г      »      » 0,255 мл N<sub>2</sub> при  $p = 745$  мм и  $t = 22^\circ$

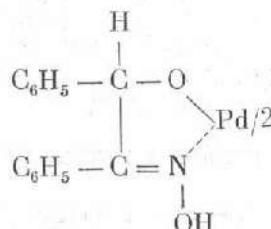
Найдено: Pd — 19,02; 19,42%; N — 5,06; 5,00%

Вычислено для [Pd(C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>] (М. в. 559,2): Pd — 19,08%; N — 5,01%

В воде, разбавленной уксусной кислоте и спирте бензоиноксимины палладия не растворяются. Обычные органические растворители, как ацетон, бензол, хлороформ, эфир хорошо растворяют соединение. Растворы едких щелочей и аммиака легко растворяют этот оксимины палладия с желтым окрашиванием раствора, что указывает на присутствие в соединении протонсодержащих групп, координационно связанных с центральным атомом, которые в щелочной среде отщепляют протоны и образуют растворимые соли бензоиноксимина палладия.

Разбавленные минеральные кислоты легко разрушают соединение уже при комнатной температуре. Насыщенный раствор тиомочевины (без подкисления раствора) — при слабом нагревании полностью разрушает этот оксимины палладия.

При температуре 102—105° бензоиноксимины палладия темнеет и разлагается. Полученное соединение имеет следующее строение:



## 7. Синтез и изучение свойств фурилдиоксимина палладия [Pd(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

Фурилдиоксимины палладия получается при прибавлении в некотором избытке  $\alpha$ -фурилдиоксима к солянокислому раствору хлоропалладита натрия. Полученный таким образом оранжевый осадок отфильтровывают, промывают сначала горячей водой, затем 30%-ным спиртом и сушат до постоянного веса при 105°.

Анализ вещества, высушенного при 105°, дал следующие результаты:

0,097766 г	вещества	дали	0,018967 г	Pd
0,124046 г	»	»	0,023941 г	Pd
0,004049 г	»	»	0,38 мл	N <sub>2</sub> при $p = 740$ мм и $t = 19^\circ$
0,004294 г	»	»	0,40 мл	N <sub>2</sub> при $p = 740$ мм и $t = 19^\circ$
Найдено: Pd — 19,30; 19,40%; N — 10,29; 10,22%				
Вычислено для [Pd(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (М. в. 545,1): Pd — 19,57%;				
N — 10,27%				

Полученное соединение является неэлектролитом и не содержит кристаллизационной воды.

Фурилдиоксимины палладия — это оранжево-коричневый кристаллический порошок. Под микроскопом можно различить кристаллические зерна неопределенной формы, имеющие показатель преломления  $N > 1,78$ .

Соединение не растворяется в воде, плохо растворяется в спирте, бензole, эфире. Хорошо растворяется в ледяной уксусной кислоте, ацетоне и хлороформе с желто-коричневым окрашиванием раствора.

Разбавленная соляная кислота (1:1) медленно разрушает комплексное соединение уже при комнатной температуре. Разбавленная азотная кислота и царская водка в тех же условиях быстро разрушают соединение палладия. Разбавленные растворы щелочей, концентрированные растворы амиака даже при обычной температуре растворяют диоксимины палладия с желтым окрашиванием раствора; выделить образующиеся при этом растворимые соли пока не удалось.

## 8. Синтез и изучение свойств фурилдиоксимины платины [Pt(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

При нагревании раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> или H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> со спиртовым раствором  $\alpha$ -фурилдиоксима выпадает темнокрасный осадок. Соединение отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат до постоянного веса при 109°.

Анализ вещества, высушенного при 109°, дал следующие результаты:

0,025605 г	вещества	дали	0,007792 г	Pt
0,024263 г	»	»	0,007425 г	Pt
0,005035 г	»	»	0,39 мл	N <sub>2</sub> при $p = 741$ мм и $t = 21^\circ$
0,004743 г	»	»	0,365 мл	N <sub>2</sub> при $p = 745$ мм и $t = 21^\circ$
Найдено: Pt — 30,43; 30,60%; N — 8,40; 8,42%				
Вычислено для [Pt(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (М. в. 633,63): Pt — 30,81%;				
N — 8,84%				

Полученное соединение является неэлектролитом и кристаллизуется без воды.

Фурилдиоксимины платины — это темнокрасный кристаллический порошок. Под микроскопом можно различить мельчайшие иголки, частично

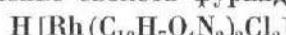
собранные в непрозрачные агрегаты. Темная окраска и чрезвычайно малая величина кристаллов делают определение кристаллооптических констант невозможным.

Фурилдиоксимин платины не растворяется в воде, плохо растворяется в спирте, бензоле, эфире, ацетоне, хлороформе.

Концентрированная соляная кислота, разбавленная азотная (1:1) медленно разрушают соединение при нагревании. Царская водка разрушает его при обычной температуре.

Разбавленные растворы едких щелочей и концентрированные растворы аммиака при обычной температуре медленно растворяют соединение с желтым окрашиванием. Из этих растворов кислоты выделяют исходное соединение.

### 9. Синтез и изучение свойств фурилдиоксимина родия



При нагревании солянокислого раствора гексахлорородиата натрия со спиртовым раствором  $\alpha$ -фурилдиоксима выпадает красно-кирпичный осадок соединения родия. Соль отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и сушат до постоянного веса при 107°.

Анализ вещества, высущенного при 107°, дал следующие результаты:

0,0928	г вещества дали	0,0154	г Rh
0,1171	»	0,0196	г Rh
0,0925	»	0,0416	г AgCl
0,0858	»	0,0412	г AgCl
0,004702	г	0,385	мл N <sub>2</sub> при p = 752 мм и t = 21°
0,005140	г	0,43	мл N <sub>2</sub> при p = 741 мм и t = 22°

Найдено: Rh — 16,59; 16,74%; Cl — 11,43; 11,86%; N — 9,04; 9,05%

Вычислено для H[Rh(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (М. в. 613,31):

Rh — 16,78%; Cl — 11,57%; N — 9,13%

Соотношение между количеством атомов в полученном соединении:

Rh : Cl : N = 1 : 2,0 : 4,04

Фурилдиоксимин родия не содержит кристаллизационной воды. Молекулярная электропроводность не была определена из-за малой растворимости соединения в воде.

Дихлородифурилдиоксиминыродиевая кислота — это красно-кирпичный кристаллический порошок. Под микроскопом можно различить довольно крупные кристаллы округленной формы. Кристаллооптические константы не были определены вследствие темной окраски кристаллов.

Соль растворяется в воде, плохо растворяется в бензоле, хорошо — в ледяной уксусной кислоте, ацетоне, хлороформе, спирте, эфире с красно-оранжевым окрашиванием раствора.

Разбавленные минеральные кислоты не разрушают комплексное соединение родия даже при длительном нагревании. Концентрированная азотная кислота и царская водка только при нагревании медленно разрушают соединение. Растворы едких щелочей и аммиака растворяют этот диоксимины родия легче, чем соответствующие соединения палладия и платины. Пока не удалось получить ни аммонийную, ни щелочные соли фурилдиоксимина родия.

Если водный раствор фурилдиоксимина родия подкислить азотной кислотой, прибавить 1%-ный раствор AgNO<sub>3</sub> и нагреть, то, даже после длительного нагревания, не наблюдается опалесценции раствора, т. е. соединение не гидролизуется.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены свойства соединений палладия и платины с салициальдоксимом, отвечающие общей формуле  $[Me(C_7H_6O_2N)_2]$ , где  $Me = Pd, Pt$ .

2. Впервые получены аммонийная и калиевая соли салициальдоксимина палладия, состав которых отвечает общей формуле  $Me[Pd(C_7H_6O_2N)(C_7H_5O_2N)]$ , где  $Me = K, NH_4$ .

3. Впервые получены два соединения родия с салициальдоксимом, отвечающие одной формуле  $[Rh(C_7H_6O_2N)_3]$ , но отличающиеся друг от друга по цвету, кристаллооптическим константам и растворимости в различных органических растворителях.

Высказано предположение, что полученные соединения являются геометрическими изомерами.

4. Синтезирован бензоиноксимин палладия, отвечающий формуле  $[Pd(C_{14}H_{12}O_2N)_2]$ ; изучены свойства этого соединения.

5. Изучены свойства фурилдиоксиминов палладия и платины, отвечающих общей формуле  $[Me(C_{10}H_7O_4N_2)_2]$ , где  $Me = Pd, Pt$ .

6. Впервые получен фурилдиоксимин родия, состав которого отвечает формуле  $H[Rh(C_{10}H_7O_4N_2)_2Cl_2]$ .

Поступило в редакцию

9 июня 1954 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Чугаев. Z. anorg. Chem., 1906, 46, 444.
2. Л. А. Чугаев. Исследование в области комплексных соединений. М., 1906.
3. Л. А. Чугаев. Ber., 1906, 39, 3382.
4. Л. А. Чугаев. Ber., 1908, 41, 1678, 2219.
5. Л. А. Чугаев. J. Chem. Soc., 1914, 105, 2187.
6. Л. А. Чугаев. ЖРФХО, 1910, 42, № 7, 1466.
7. Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский. Z. anorg. Chem., 1913, 83, 1.
8. В. В. Лебединский и А. Федоров. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1938, вып. 15, 19.
9. В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1938, вып. 15, 27.
10. В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1945, вып. 18, 38; 1947, вып. 20, 84; 1948, вып. 21, 32.
11. F. Ергайт. Ber., 1930, 63, 1928.
12. F. Feigl, A. Bondy. Ber., 1931, 64, 2819.
13. E. C. Cox, F. W. Pinkard, W. Wardlaw, K. Webster, J. Chem. Soc., 1935, 459.
14. F. Feigl. Ber., 1923, 56 B, 2083.
15. J. S. Jennings, E. Sharratt, W. Wardlaw. J. Chem. Soc., 1935, 818.
16. Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1927, вып. 5, 94.
17. F. Feigl. J. Chem. Soc., 1948, 378.
18. A. Read, C. V. Banks. Proc. Iowa Acad. Sci., 1948, 55, 267.
19. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л., Госхимиздат, 1951.