

## Обзор работ Л. А. Чугаева

по спутникам платины.

В. Лебединский.

К числу наиболее ранних работ Л. Л. Чугаева по спутникам платины нужно отнести его исследования над  $\alpha$ -диоксимами палладия, вошедшие в его докторскую диссертацию<sup>1)</sup>. Львом Александровичем были изучены соединения палладия с метил-этил-глиоксимом метил-пропил-глиоксимом и с дифенил-глиоксимом, общей формулы  $[Pd \cdot D \cdot DN_2]$ ,<sup>2)</sup> при чем оказалось, что все палладо-глиоксимины представляют из себя кристаллические соединения, по большей части окрашенные в ярко-канареечный цвет, являющиеся растворимыми в большинстве органических растворителей и, в то же время, почти абсолютно нерастворимыми в воде. Последний признак и послужил поводом к применению диметил-глиоксима для количественного определения палладия.

Кроме соединений палладия с диоксимами, Лев Александрович остановил свое внимание на соединениях родия с  $\alpha$ -диоксимами. Ему удалось показать<sup>3)</sup>, что родий способен образовывать с диметил-глиоксимом чрезвычайно устойчивые соединения, по своему составу совершенно аналогичные описанным им ранее<sup>4)</sup> соединениям трехвалентного кобальта. Были изучены соединения следующего состава

$[Rh 2NH_3 \cdot D_2H_2] Cl \cdot 5H_2O$	аналогичное	$[Co 2NH_3 \cdot D_2H_2] Cl \cdot 5H_2O$
$[Rh 2NH_3 \cdot D_2H_2] I$	"	$[Co 2NH_3 \cdot D_2H_2] I$

и кроме того была приготовлена и изучена комплексная кислота такого состава  $[Rh D_2H_2 Cl_2] H$ , являющаяся совершенно аналогичной

<sup>1)</sup> Л. А. Чугаев. Исследования в области комплексных соединений. 1906. См. стр. 78—80.

<sup>2)</sup> „Символом“  $DDH_2$  здесь обозначается два остатка диоксима, в которых по одному водороду замещено двухвалентным палладием.

<sup>3)</sup> L. Tschugaeff und W. Lebedinsky. Zur Kenntniss der Komplexeverbindungen des Rhodiums. Z. an. Ch. 83 (1919), 1.

<sup>4)</sup> Z. anorg. Chem. 46 (1905), 144; Ber. 39 (1906) 2692, 3382; 40 (1907), 3498 41 (1908) 1678, 2219, 2227.

соответствующему соединению кобальта  $[\text{CoD}_2\text{H}_2 \cdot \text{Cl}_2]\text{H}$ . Эта кислота образует соли, из которых были изучены следующие:

аммиачная  $[\text{Rh} \cdot \text{D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

и гуанидиновая  $[\text{Rh} \cdot \text{D}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]\text{H} \cdot \text{HN}=\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ .

Другой работой Л. А., посвященной комплексным соединениям родия, является его работа (совместно с В. В. Лебединским), еще не опубликованная и нашедшая пока отклик лишь в протоколах заседаний Отделения Химии Р. Ф. Х. О-ва<sup>1)</sup>, — работа, касающаяся оксалато-пиридиновых соединений родия. Полученный при действии щавелевокалиевой соли на тетрапиридиновое соединение родия  $[\text{Rh}4\text{PyCl}_2]\text{Cl}$  светложелтый кристаллический осадок является не электролитом и представляет собою соединение такого состава  $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{Py}]$ .

К этому же классу не электролитов следует отнести также полученное им (совместно с В. В. Лебединским)<sup>2)</sup> при действии аммиака на иодистый родий соединение такого состава  $[\text{Rh}3\text{NH}_3 \cdot \text{I}_3]$ .

И, наконец, третьей работой Л. А. по родию, является его исследование над каталитическими свойствами родиевой черни.<sup>3)</sup> Л. А. удалось открыть реакцию, по отношению которой родий в виде черни является чрезвычайно сильным катализатором. Это — разложение формальдегида в присутствии едкой щелочи. При 100° реакция протекает очень бурно, причем она сопровождается выделением водорода, и продуктом ее является соответствующая соль муравьиной кислоты:



Другим металлом платиновой группы, которому Л. А. уделял, пожалуй, более всего внимания, и особенно в последние годы своей жизни, является осмий; из соединений которого Л. А. особенно много внимания уделил изучению четырехоксида осмия. Однако, вследствие затруднительности печатания за последние годы, эти работы не вылились в отдельные, большие статьи, а появились в печати лишь в виде кратких, предварительных сообщений.

Первую работу Льва Александровича по осмию является работа (совместно с И. И. Черняевым), озаглавленная им „Новая реакция на четырехокись осмия“<sup>4)</sup>. Л. А. удалось показать, что соединение

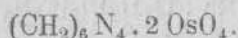
<sup>1)</sup> Ж. Р. Ф.-Х. О. 48, 1955.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Ф.-Х. О. 48, 1956.

<sup>3)</sup> Сообщения о научно-технич. работах в Республике, вып. II, стр. 123.

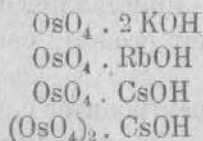
<sup>4)</sup> Ж. Р. Ф.-Х. О. 48 1956.

$\text{OsO}_4$  с уротропином представляет собою чрезвычайно характерные призмы оранжево-желтого цвета, очень трудно растворимые в воде, имеющие такой состав:



Это соединение особенно важно в химическом отношении потому, что оно является впервые полученным непосредственным соединением четырехокси осмия с третичным основанием. Из других оснований, дающих соединения с  $\text{OsO}_4$ , нужно указать на пиридин и пиколин.

Однако, Л. А. не останавливается на этом и пытается окончательно разрешить загадку о химической природе четырехокси осмия. И, действительно, ему вскоре <sup>1)</sup> удастся получить соли  $\text{OsO}_4$  с металлическими основаниями такого состава:



и тем самым „поставить вне сомнения химическую природу четырехокси осмия, как кислотного ангидрида“.

Для того, чтобы подтвердить кислотность свойств четырехокси осмия, Лев Александрович предпринимает (совместно с А. И. Лукашуком) изучение коэффициента распределения  $\text{OsO}_4$  между четыреххлористым углеродом и водой и находит, что, от прибавления к последней едких щелочей, коэффициент распределения  $\text{OsO}_4$  сильно изменяется.

Далее, Л. А. изучает каталитические свойства осмиевой кислоты. Льву Александровичу удалось показать <sup>2)</sup>, что осмиевая кислота является катализатором при разложении перекиси водорода в щелочном растворе. Количество  $\text{OsO}_4$ , необходимое для чрезвычайно бурного разложения перекиси водорода, является настолько ничтожным, что осмиевую кислоту нужно считать одним из самых сильных катализаторов, известных в настоящее время.

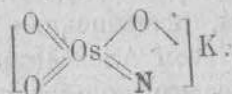
Далее, необходимо указать еще на одну работу Льва Александровича (совместно с Ф. Ф. Буткевичем) с осмием, касающуюся вопроса о превращениях в ряду производных осмиамовой кислоты <sup>3)</sup>. Лев Александрович показал, что при восстановлении нитрило-пентахлоросмиамата калия  $\text{K}_2[\text{OsCl}_5\text{N}]$  получается амидо-пентахлоросмиамат

<sup>1)</sup> Ж. Р. Ф. Х. О. 50, 294; Сообщения о научно-технич. работах в Республике. Вып. II. Март-Апрель 1920, стр. 124.

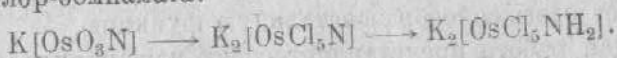
<sup>2)</sup> Настоящая работа не явилась в печати.

<sup>3)</sup> Ж. Р. Ф. Х. О. Том 52, стр. 424.

$K_2[OsCl_5NH_2]$ , и с другой стороны он показал, что при окислении озоном или перекисью водорода нитрило-пентахлор-осмиамата, получается осмиамат калия:



Таким образом, было показано, что переход осмиамата к амидо-пентахлор-осмиамату происходит через промежуточную стадию нитрило-пентахлор-осмиамата:



Те, кто знаком с платиновыми металлами, знают, насколько бедна литература хорошими методами аналитического определения этих металлов. Поэтому, несомненно нужно считать, что каждая новая качественная или количественная реакция, открытая для того или иного платинового металла, является ценнейшим вкладом в сокращение наших знаний в этой области.

Всем, конечно, известно, какую неоценимую услугу аналитической химии принесли открытые Львом Александровичем реакции на никкель с диметилглиоксимом, а также, едва уступающая ей по своей чувствительности, реакция на палладий с диметилглиоксимом и на платину с карбиламином.

К числу столь же чувствительных реакций нужно отнести и открытую Л. А. реакцию на осмий с тиомочевинной<sup>1)</sup>. Эта реакция основана на способности осмия давать с тиомочевинной соли легко растворимого комплексного основания ярко-красного (малинового) цвета, в котором на один атом осмия приходится 6 молекул тиомочевинны.

Предел чувствительности этой реакции лежит при содержании 1 ч. осмия в 100.000 частях воды.

Далее, сюда должна быть отнесена также открытая Л. А. новая чувствительная реакция на иридий<sup>2)</sup>, основанная на способности хлороиридатом чрезвычайно легко окислять лейко-основание малахитовой зелени с образованием соответствующей краски. Эта реакция позволяет открыть 1 ч. иридия в 6.000.000 частях воды; „она не маскируется в присутствии хлороплатинатов, хлорородиатов (а также других растворимых соединений Rh), хлоросмиатов, а также соединений двухвалентного палладия. С ее помощью легко открыть 1 ч. Ir

<sup>1)</sup> Ж. Р. Ф.-Х. О. 49, 644.

<sup>2)</sup> Известия Российского Ин-та Прикладной Химии, вып. I. Сообщения о научно-технич. работах в Республике, вып. I; Ж. Р. Ф.-Х. О. 5, 423.

в 3.000 частях платины, если содержание последней в растворе составляет около 0,05%.

И, наконец, последней работой Л. А. в области спутников платины является его работа, посвященная комплексным соединениям иридия с гидразином <sup>1)</sup>. Львом Александровичем было получено соединение, представляющее собою комплексную кислоту такого состава  $[\text{Ir}(\text{N}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl}_5] \text{H}$ , происшедшую путем присоединения двух молекул  $\text{HCl}$  к двум молекулам гидразина, одна из амидогрупп которого, подобно недавно <sup>2)</sup> открытым Л. А. соединениям платины с гидразином, проявляет свою солеобразовательную функцию.

Настоящая работа представляет собою начало ряда исследований задуманных Львом Александровичем над комплексными соединениями, иридия. Работа эта была выполнена в течение июня и начала июля месяца 1922 года и таким образом является последним научным исследованием покойного Льва Александровича Чугаева.

<sup>1)</sup> Z. f. an. Ch. 1923, 2067.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Ф.-Х. О. Том 31, 196.