

Сtereoхимия рутения.

R. Charonnat¹⁾.

Шаронна

До самого последнего времени стереохимии рутения почти не существовало. Для Ru неизвестно было ни сколько-нибудь достоверно установленных случаев геометрической изомерии, ни соединений оптически-деятельных. Помимо этого во многих отношениях Ru ведет себя аномально по сравнению с другими металлами платиновой группы. Так, для него очень трудно получаются гексохлорометаллаты, столь характерные для металлов платиновой группы. Будучи приготовлены специальными приемами, гексохлорорутенаты оказываются весьма неустойчивыми. В условиях, в которых другие платиновые металлы дают соединения, содержащие анион (MeCl_6) , рутений образует лишь пентахлорорутенаты $\text{Me}_2[\text{RuCl}_5]\text{H}_2\text{O}$.

Далее эти пентахлорорутенаты существуют в двух весьма резко отличных по свойствам формах, при чем эта странная изомерия совершенно не укладывается в рамки теории Вернера²⁾.

Все это делало крайне желательным более подробное изучение рутениевых соединений, что и было выполнено Шаронна.

Шаронна поставил себе три задачи: 1) получить характерные соединения Ru с координационным числом шесть, которые были бы аналогичны соответствующим соединениям Rh и Ir, 2) приготовить геометрически-изомерные соединения Ru и в 3) получить рутениевые соединения, которые могли бы быть расщеплены на оптические антиподы.

В первой своей работе (С. R. 178, 1279) он описывает комплексы оксалаты Ru. При действии небольшого избытка $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на $\text{RuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в течение 2 часов при 130° получились большие окрашенные в зеленый цвет ромбоэдрические кри-

1) R. Charonnat: Comp. Rend. 178, p. 1279 и 1423 (1924).

2) См. «Известия Плат. Ин-та», в. 4, стр. 386 и 387 (1926) (Ред.).

сталлы состава $K_3[Ru(C_2O_4)_3]KCl \cdot 8H_2O$. Совершенно подобные двойные соли были ранее описаны Дэлэпиком для Ir и Дюфуром для Rh. При перекристаллизации этого соединения из воды получается $K_3[Ru(C_2O_4)_3] \cdot 4,5H_2O$ — большие трехклиномерные призмы, изоморфные с триоксалатами Ir и Rh. Были сделаны попытки расщепить этот триоксалат на оптические антиподы, однако пока это не удалось.

При действии пиридина на триоксалат приготовлено соединение $K[Ru \ 2 \ Py(C_2O_4)_2]$, могущее быть получено как в виде гексагидрата (легко выветривающиеся коричнево-желтые моноклинические кристаллы), так и в виде красного дигидрата¹⁾.

Действием этилендиамина на нитрозохлорид $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ получены соединения типа $[Ru(NO) \ 2 \ EnOH]X_2$. С KJ получается описанный Вернером трудно-растворимый иодид $[Ru(NO) \ 2 \ EnOH]J_2$. При более энергичном воздействии KJ происходит внедрение иода во внутреннюю сферу, при чем может быть выделен неэлектролит $[Ru(NO) \ En \ J_2]$.

При действии кислот указанное нитрозо-диэтилендиамин-гидросоединение обменивает стоящий во внутренней сфере гидроксил на анион кислоты (отличие от тетраминовых соединений, переходящих в подобных условиях в аквосоли).

Реакция с кислотами протекает для диэтилендиаминовых соединений так: $[Ru(NO) \ 2 \ EnOH]X_2 + HX = [Ru(NO) \ 2 \ EnX]X_2 + H_2O$, а для тетраминовых соединений:



Вернер и Смирнов, впервые приготовившие $[Ru(NO) \ 2 \ EnOH]X_2$, действуя En на $[Ru(NO) \ 4 \ NH_3OH]X_2$, пытались расщепить его на оптические антиподы. Так как, однако, попытки расщепления оказались тщетными, Вернер высказал предположение, что в этом соединении NO-группа и гидроксил находятся в относительном положении 1,6 (trans-конфигурация). Основываясь на схеме октаэдра, можно было, следовательно, рассчитывать получить также 1,2 изомер (cis-конфигурация). В самом деле Шаронна нашел, что $[Ru(NO) \ 2 \ EnJ]X_2$, желтые кристаллы с двумя молекулами воды, при нагревании на водяной бане или в автоклаве переходит в кристаллизующееся без воды

¹⁾ Соединение это должно обладать конфигурацией cis и теоретически может быть разложено на антиподы. (Примеч. референта).

окрашенное в красный цвет соединение того же состава. Оба соединения, желтое и красное, образуют два различных по свойствам ряда хлороплатинатов, хлоромеркуратов, никтатов и т. д. Основываясь на данных Вернера и Смирнова, Шаронна полагает, что желтые кристаллы имеют строение *trans*, а красные — *cis*. Он указывает также на возможную аналогию этого превращения с переходом $[\text{Co } 2 \text{ EnCl}_2]$ *trans* в $[\text{Co } 2 \text{ EnCl}_2]$ *cis*, имеющим место при нагревании $[\text{Co } 2 \text{ EnCl}_2]$ *trans* до 100° .

Во второй статье (С. Р., 178, 1423) описываются опыты получения оптически-деятельных соединений Ru. При действии двух молекул $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ получается очень легко-растворимое соединение $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, не дающее, однако, кристаллизующихся солей с алколоидами. Более удобным для опытов по расщеплению оказалось соединение $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

Это соединение приготовлялось последовательным действием теоретических количеств оксалата калия и пиридина на $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$. $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ кристаллизуется в трехклиномерных пластинках красного цвета с четырьмя молекулами воды. Притом что упомянутой реакции получается также небольшое количество трудно растворимых кристаллов состава $[\text{Ru}(\text{NO})_2\text{PyCl}(\text{C}_2\text{O}_4)]$. Двойным разложением $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ с нейтральным раствором солянокислого хинина были выделены розово-окрашенные соли, которые удалось разделить фракционированной кристаллизацией. Менее растворимая соль хинина (0,43% при 100°) кристаллизуется в больших иглах. Раствор в смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4$ и CHCl_3 вращает вправо ($\alpha_D = +252^\circ$). Концентрация са 0,2%; $t = 95^\circ$.

Более растворимая соль хинина (1,27% при 100°) кристаллизуется в тонких иголочках, вращает в тех же условиях влево ($\alpha_D = -346^\circ$). Могут быть разделены также соли с хинидином.

При действии хотя бы разбавленных растворов щелочей или углекислых щелочей комплексный деятельный ион разрушается.

Реф. А. А. Гринберг.