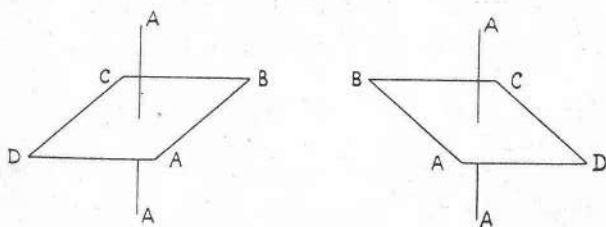


О новом ряде комплексных соединений трехвалентного иридия.

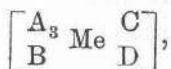
В. В. Лебединского.

Классические исследования А. Вернера в области стереоизомерии кобальтиаков привели его к выводу о необходимости существования оптической изомерии среди комплексных соединений.

Действительно, если взять соединение с комплексным радикалом $\begin{bmatrix} A_3 & Me & C \\ B & & D \end{bmatrix}$ и расположить группы В, С, и по углам плоскости октаэдра, то можно представить себе следующие две стереоизомерные конфигурации:

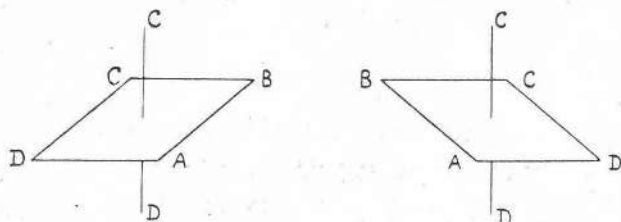


Легко видеть, что эти конфигурации представляют собой два несовместимых зеркальных изображения и, следовательно, нужно ожидать, что такие соединения, общей формулы



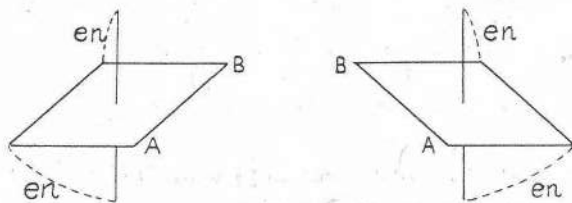
могут существовать в виде двух оптически деятельных изомеров.

Другим примером для доказательства возможности существования оптической изомерии среди комплексных соединений может служить соединение с комплексным радикалом $\left[\begin{smallmatrix} A & C_2 \\ B & D_2 \end{smallmatrix} \right]$. Если связанные с центральными атомами группы принимают следующее расположение:



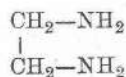
то такие модели являются несовместимыми зеркальными изображениями по отношению друг к другу.

Далее, заменив одинаковые группы CC и DD какими-либо молекулами, имеющими координационную емкость равную 2, т. е. занимающими два координационных места, мы получим соединение, в котором молекулярная симметрия остается не нарушенной. Действительно, если группы CC и DD заменить соответственно двумя молекулами этилендиамина, то, при условии смежного (*cis*) положения групп A и B , соединения с комплексным радикалом $\left[\begin{smallmatrix} A & Me & En_2 \\ B & & \end{smallmatrix} \right]^{1)}$ должны существовать в двух энантиоморфных конфигурациях:



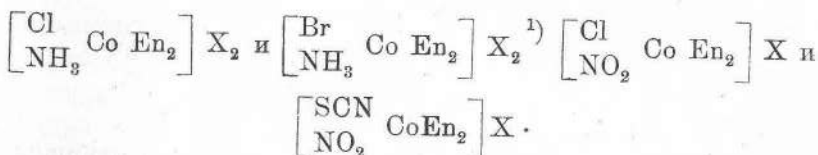
Придя, путем вышеуказанных рассуждений, к подобному выводу, А. Вернер осуществил на практике разложение на опти-

¹⁾ Символом „En“ обозначена молекула этилендиамина

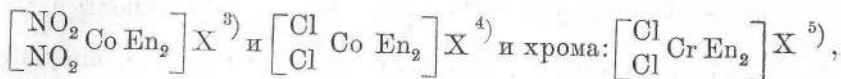


чески деятельные антиподы целого ряда соединений кобальта с комплексным катионом общей формулы $\left[\begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix} \text{Co En}_2 \right]$.

Им были получены оптически деятельные изомеры для соединений:



Переходя далее от соединений с комплексным радикалом $\left[\begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix} \text{Me En}_2 \right]$ к соединениям $\left[\begin{smallmatrix} A \\ A \end{smallmatrix} \text{Me En}_2 \right]$, в котором находятся две одинаковые группы AA, и расщепляя на оптически деятельные антиподы соответствующие соединения кобальта:



Вернер подошел к соединениям, в которых последняя пара одинаковых групп AA заменена третьей молекулой этилендиамина: $\left[\text{Me En}_3 \right] \text{X}_3$. Эти соединения Вернер считает особенно заслуживающими внимания, потому что в них все координационные места центрального атома замещены одинаковыми по своему строению группами так, что ассиметрия обусловлена только специальным пространственным расположением этих групп⁶⁾.

Октаэдрическое строение центрального атома заставляет для того случая, когда все координационные места насыщены тремя двухвалентными группами этилендиамина, ожидать существование следующих двух конфигураций, являющихся по от-

1) Ber. Chem. Gesell. 44, 1887.

2) Ber. Chem. Gesell. 44, 3272.

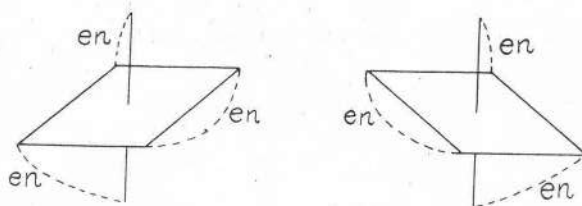
3) Ber. Chem. Gesell. 44, 2447.

4) Ber. Chem. Gesell. 44, 3273.

5) Ber. Chem. Gesell. 44, 3132.

6) Ber. Chem. Gesell. 45, 125.

ношению друг к другу несовместимыми зеркальными изображениями:



Кристаллизуя хлорид-d-тарtrat лютео-триэтилендиаминового кобальта $\left[\text{Co En}_3 \right] \text{Cl}$, Вернер получил ряд право- и левовращающих этилендиаминовых лютео-солей кобальта общей формулы: $\left[\text{Co En}_3 \right] \text{X}_3$ ¹⁾.

Кроме солей кобальта, Вернеру удалось доказать способность расщепляться на оптически-деятельные антиподы и для этилендиаминовых лютео-солей хрома $\left[\text{Cr En}_3 \right] \text{X}_3$ ²⁾, впервые полученных Пфейффером³⁾.

И, наконец, аналогичные этилендиаминовые лютео-соли Вернеру удалось получить также и для родия: $\left[\text{Rh En}_3 \right] \text{X}_3$ и расщепить их на право- и левовращающие изомеры, причем здесь чрезвычайно любопытный факт зависимости знака оптического вращения от природы центрального атома: оказалось, что родий имеет противоположный фактор оптического вращения по сравнению с кобальтом и хромом⁴⁾.

Для трехвалентного иридия до сих пор было получено только одно соединение $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \text{X}_3$, аналогичное солям хромово-щавелевой кислоты $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \text{H}_3$. Delapin'y⁵⁾ удалось разделить его на право- и лево-вращающие соли.

Однако, до сих пор не было получено соединения трехвалентного иридия, содержащего аналогичный Co, Cr и Rh лютео-

1) Ber. Chem. Gesell. **45**, 121.

2) Ber. Chem. Gesell. **45**, 865.

3) Zeit. f. an. Ch. **24**, 296; Ber. Chem. Gesell. **37**, 4277.

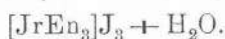
4) Ber. Chem. Gesell. **45**, 1228.

5) Bull. Soc. Chim. Fr. (4) **15**, 772; C. R. **159**, 239.

этилендиаминовый катион $[\text{JrEn}_3]^{++}$. Поэтому, получение подобного соединения иридия представляло большой интерес, т. к. на нем можно было бы лишний раз экспериментально подтвердить существование среди комплексных соединений оптической изомерии, вытекающее, как следствие, из представления об октаэдрическом строении центрального атома.

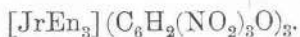
Вышеуказанные соображения и побудили меня заняться приготовлением лютео-этилендиаминового соединения трехвалентного иридия такого состава $[\text{JrEn}_3]\text{X}_3$.

Для этой цели водный раствор хлоро-придиата натрия $\text{Na}_3[\text{JrCl}_6] + 12 \text{H}_2\text{O}$ в течение продолжительного времени нагревался в запаянных трубках с этилендиамин-моногидратом. В результате реакции получился бесцветный раствор, содержащий чрезвычайно легко растворимый хлорид, выделить который в чистом виде было довольно трудно. Поэтому, для характеристики полученного соединения, из раствора хлорида, путем обменного разложения с иодистым калием, был приготовлен иодид, представляющий собой почти белый, со слабым телесным оттенком, кристаллический осадок, который мог быть легко перекристаллизован из горячей воды. Как показали данные анализа, полученный иодид представляет собою три-этилендиаминовую соль иридия, кристаллизующуюся с 1 молекулой воды и отвечающую след. формуле:



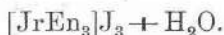
Все три атома иода, входящие в состав молекулы этого соединения, отличаются своею подвижностью и следовательно должны находиться во внешней сфере. Произведенное определение молекулярной электропроводности показало справедливость высказанного предположения, т. к. полученная величина молекулярной электропроводности укладывается в пределах, данных Вернером и Миолати¹⁾ для соединений, распадающихся в водном растворе на один комплексный ион и три моновалентных иона.

Кроме иодида, был также получен пикрат, которому на основании данных анализа следует приписать следующую формулу:



¹⁾ Zeitschr. f. physik. Ch. 14, 508.

Часть экспериментальная.



Растворы 1 гр. $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] + 12 \text{H}_2\text{O}$ в 10 куб. см. воды нагревается с 2 куб. см. этилендиамин-моногидрата в запаянных стеклянных трубках до 140° в течение 15—16 часов. Продукт реакции обрабатывается избытком иодистого калия и образовавшийся почти белый, мелко-кристаллический осадок отсасывается от раствора. Полученный иодид является довольно хорошо растворимым в воде. После перекристаллизации из горячей воды, получаются довольно крупные кристаллы в виде табличек, сохраняющие свою слабую желто-телесную окраску.

Анализ полученной таким образом соли дал следующие результаты:

1) 0,1701 гр. воздушно-сухой соли при 105°C . теряют в весе 0,0037 гр.

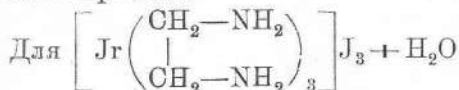
2) 0,1869 гр. свежее-перекристаллизованной и отжатой между листами фильтровальной бумаги соли при 100° теряют в весе 0,0045 гр.

3) 0,5688 гр. свежее-перекристаллизованной и отжатой между листами фильтровальной бумаги соли при 105° теряют в весе 0,0142 гр.

4) 0,1131 гр. воздушно-сухой соли дали 0,0285 гр. иридия, прокаленного в токе водорода и охлажденного в токе углекислоты.

5) 0,1466 гр. воздушно-сухой соли дали 14,0 куб. см. влажного азота при $18,5^\circ$ и 760 мм.

6) Для титрования 0,1003 гр. воздушно-сухой соли пошло 3,9 куб. см. раствора AgNO_3 (титр = 0,016821), что соответствует 0,049218 гр. иода.



Вычислено: $\% \text{H}_2\text{O} - 2,33$; $\% \text{Ir} - 25,01$; $\% \text{N} - 10,89$; $\% \text{J} - 49,81$.

Найдено: I — 2,17 25,20; — 10,95; 49,07.

II — 2,40

III — 2,50

Откуда отношения атомов выражаются след. цифрами:

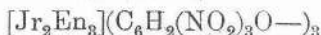
$$\text{Ir} : \text{J} : \text{N} = 1 : 2,96 : 5,96,$$

Произведенное при 25° определение молекулярной электропроводности дало след. результаты:

γ	μ
500	360,99
1.000	388,04
2.000	417,84

Иодистый триэтилендиаминовый иридий показывает следующие реакции:

1. При обработке раствора иодида избытком свежесозданной окиси серебра получается бесцветный, сильно щелочной фильтрат, содержащий свободное основание $[\text{IrEt}_3](\text{OH})_3$.
2. Хлороплатинат натрия образует осадок в виде желтых табличек.
3. Хлороплатинит аммония образует мелкокристаллический осадок телесного цвета.
4. Цианоплатинит натрия дает трудно растворимый кристаллический осадок белого цвета.
5. Платинобромистоводородная кислота образует трудно растворимый кристаллический осадок, под микроскопом представляющий собою короткие, желтого цвета, призмы.
6. Хлорородат натрия дает неясно-кристаллический осадок, разлагающийся при нагревании.
7. Хлороиридит натрия образует студенистый зеленоватый осадок.
8. Хлороосмиат натрия образует желто-зеленые кристаллы крестообразной формы.
9. Железисто-синеродистый калий образует растворимый в избытке реактива осадок в виде капелек, которые застывают в кристаллы желтого цвета, под микроскопом представляющие собою отдельные сростки призматических кристаллов.
10. Железосинеродистый калий образует красивые перистые кристаллы желто-оранжевого цвета.
11. Роданистый аммоний не дает осадка.
12. Щавелевокислый калий — тоже.
13. Сернокислый аммоний — тоже.
14. Перхлорат натрия — тоже.



При действии насыщенного раствора пикрата натрия на раствор иодида $[\text{JrEn}_3]\text{J}_3$, образуется объемистый мелко-кристаллический осадок канареечно-желтого цвета, под микроскопом представляющий собою красивые таблички крестообразной формы.

Осадок довольно трудно растворим в холодной воде, в горячей — значительно лучше.

Анализ полученного пикрата дал след. результаты:

0,1225 гр. воздушно-сухой соли дали 0,0227 гр. иридия, восстановленного в токе водорода и охлажденного в токе углекислоты.

Для $[\text{JrEn}_3](\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}-)_3$

вычислено: % Jг — 18,26.

найдено: — 18,53.

В заключение считаю необходимым отметить, что несколько лет тому назад, в заседании Отделения Химии Русского Физико-Химического Общества, мною было сделано предварительное сообщение по поводу настоящей работы ¹⁾. Однако, окончание ее задержалось благодаря отсутствию достаточного количества иридия.

В настоящее время А. Вернером и А. Смирновым ²⁾ осуществлено расщепление этого ряда солей на оптически деятельные антиподы.

С чувством глубокой признательности настоящую статью посвящаю светлой памяти моего учителя проф. Л. А. Чугаева, крайне ценными руководящими советами которого я пользовался в течение своей работы.

¹⁾ См. протокол заседания Отд. Химии Р. Ф.-Х. О. 2 февраля 1917 г.

²⁾ *Helv. Chim. Acta.* 1920, 3, 472—486; *Peffer. Journ. Chem. Soc.* 1920, Sept. I, 598.