

Н. К. ПШЕНИЦЫН и С. Е. КРАСИКОВ

О КОМПЛЕКСНЫХ ХЛОРОНИТРИТАХ ИРИДИЯ

Изучению комплексных соединений иридия, содержащих во внутренней сфере нитрогруппы и хлор, был посвящен ряд исследований различных авторов.

Наиболее ранние работы в этой области комплексных соединений принадлежат Lang'y¹ и Gibbs'y,² описавшим несколько комплексных нитритов и хлоронитритов иридия. Этому же вопросу были посвящены более поздние обстоятельные исследования Leidié,³ подвергнутому критическому экспериментальному просмотру работы предыдущих авторов, а также впервые получившему чистый гексанитрит иридия и описавшему его свойства. Кроме того, Leidié была получена соль ряда $\text{Me}_3[\text{Ir X}_4(\text{NO}_2)_2]$. Исследования Leidié, как известно, привели его к разработке методики разделения платиновых металлов, основанной на свойствах изученных им соединений. А. Miolati и G. Gialdini⁴ были более подробно изучены представители ряда $\text{Me}_3[\text{Ir X}_4(\text{NO}_2)_2]$. Авторы в своей работе указывают, что им впервые удалось выделить калиевую соль, довольно близко отвечающую по своему составу формуле $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]$. L. Quennessen⁵ получил, действием соляной кислоты на калийный гексанитрит иридия, соединение, которому он приписывает формулу $\text{K}_{12}\text{Ir}_3\text{Cl}_{16}(\text{NO}_2)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в котором, по его мнению, иридий является четырехвалентным. В настоящей работе нам, как будет описано далее, удалось получить, в условиях, соответствующих опытам Quennessen'a, в качестве главного продукта динитротетрахлороиридит калия, отвечающий формуле $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В 1908 г. была опубликована диссертация O. De Vries'a,⁶ посвященная исследованию комплексных нитритов иридия. Автором, при действии нитрита натрия на гексахлороиридит натрия, была получена

¹ Lang, K. Sv. Vet. Akad. Handl. Nieuwe reecks, 5, № 7, 7—9.

² W. Gibbs. Ber., 4, 1871, 280.

³ E. Leidié. C. r., 134, 1902, 1582; Bull. Soc. chim., (8) 27, 1902, 936.

⁴ A. Miolati и G. Gialdini. Ch. Zbl., 1902, II, 1093; Gazz. Chim., 32, II, 1902, 513.

⁵ L. Quennessen. C. r., 141, 1905, 258; Ch. Zbl., 1905, II, 746.

⁶ O. De Vries. Over complexe iridium verbindingen. Leiden, 1908.

на ряду с другими продуктами соль, отвечающая неизвестному в то время ряду $\text{Me}_3[\text{Ir X}_2(\text{NO}_2)_4]$. O. De Vries'ом были ближе изучены натриевая и калиевая соли этого ряда и получен ряд производных.

Как известно, соли ряда $\text{Me}_3[\text{Ir Cl}_6]$ были описаны Клаусом, гексанитриты иридия $\text{Me}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ выделены и изучены Leidié. Таким образом, к настоящему времени были известны следующие представители в ряду хлоронитритов, начиная от чистого гексахлороиридата и заканчивая его гексанитритом:



Значительный экспериментальный материал, имеющийся в литературе по вопросу об изучении комплексных хлоронитритов иридия, указывает на многочисленные попытки овладеть научным материалом этой области, сыгравшей видную роль в истории аффинажа платиновых металлов. Приведенные выше работы дали возможность обосновать благодаря исключительной устойчивости части этих соединений по отношению к некоторым реагентам, а также незначительной растворимости калийного гексанитрита иридия, ряд методов аффинажа платиновых металлов и получения иридия в химически-чистом состоянии. Литературные данные свидетельствуют, что взаимодействие щелочных нитритов с комплексными хлоридами иридия приводит, в зависимости от относительных количеств реагирующих веществ и условий опыта, к большому разнообразию продуктов реакции, разделение которых, что явствует из работ Leidié и O. De Vries'a, представляет большие трудности. Этими причинами были обусловлены разноречивые данные о составе и свойствах соединений, полученных более ранними исследователями, что вызывало необходимость повторных экспериментальных работ в этой области. Этим же можно объяснить и то обстоятельство, что некоторые из продуктов могли быть выделены лишь в малых количествах, не позволявших произвести более детальное их изучение. Указанные причины побудили нас заняться ближайшим исследованием этого вопроса и попытаться выделить некоторые из недостающих представителей в ряду комплексных хлоронитритов иридия.

Нами изучена реакция взаимодействия между азотистонатриевой солью и хлороиридатом натрия, а также подвергнута изучению реакция между натриевым и калиевым гексанитритом иридия и соляной кислотой. Последний путь был избран нами, принимая во внимание исключительную устойчивость одной нитрогруппы в комплексных соединениях, как это было показано И. И. Черняевым¹ для соединений платины.

Занимаясь вопросами аффинажа иридия, мы имели в своем распоряжении довольно значительное количество этого металла, полученного нами различными методами. Задавшись целью определить следы примесей, которые могли в нем находиться и вместе с тем получить для работы

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 4, 1926, 243; 5, 1927, 102 и 118.

совершенно безупречный материал, мы решили воспользоваться методом W. Gibbs'a, который, как известно, состоит в том, что раствор хлоридов платиновых металлов переводят в нитриты, и, по отделении неблагоприятных примесей, осаждают платину, родий и рутений сернистым натрием.

Раствор натриевого нитрита иридия, полученный в результате всех операций аффинажа по методу Gibbs'a, содержащий 100 г металла был выделен для изучения продуктов реакции между соляной кислотой и натриевым гексанитритом иридия. Столь значительное количество материала нами было взято по соображениям, связанным с вышеупомянутыми трудностями разделения продуктов реакции; кроме этого, мы учитывали также и возможность потерь вследствие частичного окисления иридия.

Принимая во внимание меньшую растворимость калиевых хлорнитритов по сравнению с таковой же натриевых, мы осаждали раствор, полученный в результате взаимодействия между соляной кислотой и натриевым гексанитритом иридия, хлористым калием. Произведенные опыты показали нам, что при нагревании раствора натриевого нитрита иридия с соляной кислотой первоначально бледножелтая окраска раствора переходит в оранжевожелтую затем в вишневокрасную. Прибавлением избытка хлористого калия к этому раствору был получен обильный осадок, содержащий значительные количества хлороиридата калия, придающего этому осадку темнокрасный цвет. Путем повторных кристаллизаций из выпавшей смеси солей удаляется хлороиридат калия и получается окрашенная в розовый цвет фракция, состоящая в главной массе из игольчатых кристаллов с незначительной примесью, окрашенных в краснооранжевый цвет, октаэдров. При дальнейшей кристаллизации, благодаря меньшей растворимости кристаллов октаэдрической формы, удается выделить однородный игольчатый осадок семожнорозового цвета, дальнейшее исследование которого показало, что он является калиевой солью нового ряда моонитритов иридия.¹ При выпаривании раствора, полученного в результате осаждения хлористым калием моонитрита иридия, может быть получено еще довольно значительное количество этого соединения, которое при окончательном упаривании жидкости кристаллизуется вместе с хлористым калием.

Что касается октаэдрических кристаллов, то подробного исследования их произвести не удалось ввиду того, что это вещество было выделено в очень незначительном количестве.

¹ Повидимому, этот игольчатый осадок был получен O. De Vries'ом, который в своей работе указывает, что при осаждении хлористым калием раствора, полученного в результате взаимодействия азотистонатриевой соли на хлороиридат натрия, вместе с другими продуктами реакции всегда выделялось небольшое количество кирпичнокрасного осадка, который не был им ближе исследован, так как получался в недостаточном количестве.

Анализ полученного нами селеножелезистого игольчатого осадка дал следующие результаты:

навеска воздушно-сухого вещества в 0.8342 г, при высушивании при 105° потеряла в весе 0.0116;
 при навеске в 0.2833 г найдено: потеря в весе при высушивании — 0.0096 г, Ir—0.1003 г, KCl—0.1115 г;
 навеска в 0.1120 г дала: потерю при высушивании — 0.0037 г, Ir—0.0395 г, AgCl—0.1439 г;
 при навеске в 0.1221 г, высушенного при 105° вещества найдено: Ir—0.0440 г, K₂SO₄—0.0591 г;
 из навески безводной соли в 0.1222 г получено: Ir—0.0436 г, AgCl—0.1631 г;
 навеска воздушно-сухой соли = 0.1761 г дала 0.2281 г AgCl, а навеска = 0.1145 г — 0.1491 г AgCl;
 при определении азота по Дюма из навески воздушно-сухой соли = 0.3016 г получено N₂—6.9 куб. см при t° = 17.2 и 765 мм.

Определение азота в воздушно-сухой соли, выполненное И. И. Черняевым и Л. Ю. Геннинг по предложенному ими методу дали: I—2.44% N; II—2.68% N.¹

Вычислено для
K₃[IrCl₅(NO₂)]·H₂O:

Ir—35.00%
 Cl—32.14
 K—21.26
 N—2.54
 H₂O—8.27

Найдено:

Ir—35.40; 34.78; 35.27
 Cl—32.04; 32.21; 31.79
 K—20.64; 21.00
 N—2.66; 2.44; 2.68
 H₂O—3.47; 3.88; 3.30

Определения молекулярной электропроводности этой соли при 25° дали следующие цифры:

ϑ	μ
125	373
250	403
500	425
1000	440
2000	452

Эти данные вполне подтверждают приведенную выше формулу, показывая, что соль в водном растворе диссоциирует с образованием 4 ионов. Заметного изменения молекулярной электропроводности со временем при ϑ —125 и 250 не было обнаружено.

При определении растворимости при t=25° найдено: 1.6578 г раствора дали 4834 г высушенной при 105° соли; 1.5272 г раствора дали 4494 г соли; отсюда следует, что при 25° в 100 г воды растворяется 41.43 г безводной соли. В спирте мононитрит калия нерастворим.

При действии пентаминхлорохлорида иридия на раствор этой соли при комнатной температуре образуется согласно реакции:



¹ См. статью И. И. Черняева и Л. Ю. Геннинг в наст. выпуске.

быстро осаждающий желторозовый мелко-кристаллический осадок. При действии пентаминхлорида на слегка подогретый раствор мононитрита выделение осадка замедляется, и в этом случае он представляет из себя при рассматривании под микроскопом хорошо образованные длинные иглы.

Анализ промытого холодной водой и высушенного на воздухе осадка дал следующие результаты: потери веса при высушивании при 105° не наблюдаются.

Вычислено для	Найдено:
$[\text{Ir}_5\text{NH}_3\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_5\text{NO}_2]_2$:	
Ir — 54.42%	Ir — 54.14; 54.44
Cl — 25.38	Cl — 25.87

Хлористый цезий, взятый в рассчитанном по теории количестве, осаждает из раствора мононитрита калия трудно растворимый осадок кристаллов октаэдрической формы, окрашенных в желтооранжевый цвет. Выход соли почти теоретический.

Анализ соли показал, что кристаллизационной воды она не содержит, и что Ir и Cl находятся в ней в отношении 1:5.

При нагревании на водяной бане водного раствора мононитрита иридия с оксалатом калия (2 мол. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на мол. $\text{K}_3[\text{IrCl}_5\text{NO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$) и при последующем медленном испарении раствора в эксикаторе над серной кислотой, получаются крупные, красного цвета кристаллы, сростающиеся в друзы, сравнительно легко растворимые в воде.

Анализ полученного указанным путем соединения дал следующие результаты:

Навеска воздушно-сухого вещества в 0.1160 г потеряла в весе при высушивании при 105° — 0.0071 г, получено Ir — 0.0384 г, KCl — 0.0446 г.; навеска 0.2574 г потеряла в весе при 105° — 0.0154 г, Ir — 0.0351 г, AgCl — 0.1886 г.

Вычислено для	Найдено:
$\text{K}_3[\text{IrC}_2\text{O}_4\text{Cl}_3\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	
Ir — 32.91%	Ir — 33.1; 33.06
Cl — 18.12	Cl — 18.13
K — 19.90	K — 20.16
H_2O — 6.14	H_2O — 6.13; 5.98



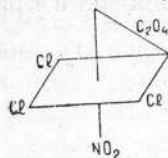
Если закономерности комплексообразования, обусловленные взаимным влиянием различных заместителей, находящихся во внутренней сфере, обобщенные И. И. Черняевым¹ в гипотезе трансвлияния, подтвержденной рядом работ последних лет, перенести и к описываемому случаю и провести аналогию с наблюдениями Charonnat² над оксалатами рутения, то можно с большой степенью вероятности считать, что в данном случае при вступлении оксалато-группы во внутреннюю сферу

¹ Л. с., и следующие выпуски Известий Инст. по изуч. платины и др. благородных металлов.

² С. г., 181, 1925, р. 866.

мононитрита иридия в первую очередь должен заместиться хлор, находящийся в трансположении к нитрогруппе и анион образующейся соли будет иметь строение, изображенное на фиг. 1.

Вступление второй оксалато-группы должно, на основании тех же соображений, привести к образованию цис-диоксалатохлор-нитроиридата, представляющего большой интерес в связи с возможностью разделения этого соединения на оптические антиподы.



Фиг. 1

Для характеристики полученного нами нового представителя в ряду комплексных хоронитритов иридия необходимо отметить следующее.

Раствор мононитрита иридия с азотнокислым серебром дает розоватожелтый, трудно растворимый осадок, довольно близко отвечающий формуле $\text{Ag}_3[\text{IrCl}_5\text{NO}_2]$. Серебряная соль легко растворяется в аммиаке, образуя желтый раствор. С солью первого основания Рейзе образуется осадок довольно трудно растворимой соли, окрашенной в розовый цвет. При нагревании с царской водкой первоначальный цвет раствора изменяется в коричневый, вследствие образования хлориридата. Нами было установлено, что и при осторожном действии натриевого нитрита на гексахлориридат натрия, наряду с другими продуктами, получается равным образом мононитрит иридия, который выделялся нами в виде калиевой соли, дающей все характерные для него реакции. Действием соляной кислоты при нагревании на калиевый гексанитрит иридия было выделено в качестве главного продукта этой реакции соединение кристаллизующееся в хорошо образованных иглах желтого цвета. Анализ этого соединения показал, что оно отвечает формуле $\text{K}_3[\text{IrCl}_4(\text{NO}_2)_2]$, т. е. соединению впервые полученному Leidié и ближе описанному Miolati и Gialdini.

Анализ соединения высушенного при 105° дал следующие результаты:

Вычислено для	Найдено:
$\text{K}_3[\text{IrCl}_4(\text{NO}_2)_2]$:	
Ir — 35.48%	35.66%
Cl — 26.06	26.33
N — 5.14	5.22

Вещество кристаллизуется с одной молекулой воды. Навеска 0.1158 г потеряла в весе при высушивании 0.0040 г. Для $\text{K}_3[\text{IrCl}_4(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ теоретическое содержание H_2O — 3.20%, найдено 3.45%.

В заключение мы пользуемся случаем принести искреннюю благодарность С. И. Хорунженкову, любезно взявшему на себя труд по определению молекулярной электропроводности, полученного нами мононитрита иридия.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе установлено, что при действии соляной кислоты на натриевый гексанитрит иридия образуется вместе с другими продуктами соль, отвечающая комплексной кислоте $H_3[IrCl_5NO_2]$. Выделены и проанализированы калиевая и цезиевая соли этой кислоты. Строение калиевой соли подтверждено определением молекулярной электропроводности. Получены трудно растворимые соли этой кислоты с хлорпентаминхлоридом иридия: отвечающая формуле $[Ir_5NH_3Cl]_3 [IrCl_5NO_2]_2$, и с солью первого основания Рейзе.

При действии $K_2C_2O_4$ получено соединение, отвечающее формуле $K_3[Ir(C_2O_4)Cl_3NO_2] \cdot 2H_2O$.

(Поступило в Редакцию 19 февраля 1933 г.).