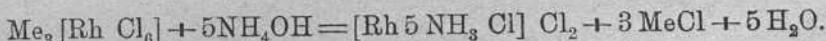


В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ

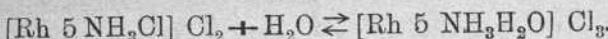
## ОБ АММИАЧНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ РОДИЯ

Одним из наиболее рано полученных аммиачных соединений родия является хлорпентамминхлорид родия  $[Rh\ 5NH_3 Cl] Cl_2$ , образование которого впервые наблюдалось Вокеленом<sup>1</sup>, затем Берцелиусом<sup>2</sup> и которое впервые было проанализировано в 1854 году К. Клаусом<sup>3</sup>. Эта соль получается при действии избытка аммиака на растворы хлористого родия, или хлорородиата аммония. Реакция протекает довольно медленно и требует длительного нагревания с очень большим избытком аммиака.

Ход реакции может быть выражен следующим уравнением:



Наряду с хлорпентамминхлоридом частично всегда образуется также некоторое количество аквопентамминхлорида, согласно уравнению



Однако аквопентамминхлорид является мало устойчивым и легко переходит обратно в хлорпентамминхлорид при нагревании соли до 100° и особенно легко при нагревании с соляной кислотой.

Нужно отметить, что хлорпентамминхлорид родия  $[Rh\ 5 NH_3 Cl] Cl_2$  является исключительно стойким, не разлагается при нагревании до 170°—180°C и не отдает аммиака даже при длительном кипячении с крепкою соляною кислотою, с царской водкою, хлорною и бромною водою и т. п. Такая исключительная устойчивость показывает, что связь центрального атома родия с 5 молекулами аммиака является исключительно прочной. Наряду с прочностью хлорпентамминхлорида необходимо отметить его крайне малую растворимость в воде (по определению С. Ф. Жемчужного<sup>4</sup> при 25°C в 100 весовых частях раствора содержится 0.828 г  $[Rh\ 5 NH_3 Cl] Cl_2$ ).

<sup>1</sup> Vauquelin. Ann. Chim. Phis. (1) **88**, (1818), 193.

<sup>2</sup> Berzelius. Pogg. Ann. **13** (1828), 485.

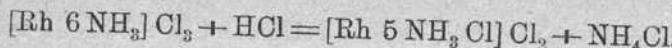
<sup>3</sup> Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. 1854. Русский перевод см. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., в. 6, 284.

<sup>4</sup> Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., в. 5, 365.

То обстоятельство, что реакция замещения аммиаком внутреннего хлора не доходит до конца и останавливается в тот момент, когда замещенными являются лишь 5 атомов хлора, показывает, что последний, шестой, хлор прочно связан с центральным атомом родия благодаря отсутствию внутри сферы других кислых заместителей, находящихся к нему в транс-положении и лабилизующих его.

Для того, чтобы заместить последний атом хлора во внутренней сфере пентаммина аммиаком Иергенсен<sup>1</sup> нагревал хлорпентамминхлорид в закрытом сосуде с избытком аммиака в течение очень долгого времени (10—12 часов). Несколько легче удается заместить этот хлор путем нагревания пентаммина с аммиаком под давлением в запаянной трубке. И наконец, как показали мои наблюдения, наиболее легко удается получить гексамминхлорид действием жидкого безводного аммиака на  $[Rh\ 5\ NH_3Cl]Cl_2$  в запаянной трубке.

Гексамминхлорид родия  $[Rh\ 6\ NH_3]Cl_3$  является уже сравнительно легко растворимой в воде солью. Устойчивость гексамминхлорида по отношению к соляной кислоте заметно уступает устойчивости пентамминхлорида. Действительно, при нагревании с концентрированной соляной кислотою, гексамминхлорид сравнительно легко отщепляет один аммиак и переходит обратно в пентамминхлорид:



Уже на этих двух примерах можно заметить, что не только растворимость, но и устойчивость аммиачных соединений трехвалентного родия с нечетным числом аммиаков внутри сферы значительно превосходят таковые для соединений с четным числом аммиаков. Дальнейшие мои наблюдения в этом отношении с еще большей очевидностью заставляют признать справедливость подмеченного явления.

Как было мною показано ранее,<sup>2</sup> оказалось довольно легким осуществить внедрение лишь одного аммиака во внутреннюю сферу родиевого комплекса и получить производные, отвечающиеmonoамминовому ряду  $Me_2[Rh\ NH_3Cl_5]$ .

Применяя уксуснокислый аммоний в качестве реагента, дающего возможность достаточно точно дозировать количество присоединяемого аммиака, и в то же время вести реакцию не в щелочной среде, а в кислой, я получил соединения, отвечающие monoамминовому ряду  $Me_2[Rh\ NH_3Cl_5]$ , которые отличаются не только достаточной стойкостью по отношению к соляной кислоте, но в то же время и своей сравнительно малой растворимостью. Если эти свойства monoаммина сопоставить с описанными выше свойствами гексаммин- и пентамминхлорида, то можно вывести заключение, что соединения с нечетным числом внутрисферных аммиаков для

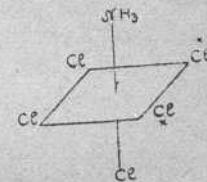
<sup>1</sup> Journ. f. prakt. Chem., (2) 44, 1891, 48, 63.

<sup>2</sup> В. В. Лебединский. Новый ряд аммиачных соединений родия. Изв. по изуч. плат. и др. благор. мет., 11, 5.

трехвалентного родия отличаются своею малою растворимостью и достаточною степенью устойчивости.

Для того, чтобы проверить высказанное предположение, я попытался, применяя тот же уксуснокислый аммоний, получить соединения, отвечающие диамминовому роду  $\text{Me}[\text{Rh}_2\text{NH}_3\text{Cl}_4]$ .

С этой целью к 15% раствору хлорородиата натрия  $\text{Na}_3\text{Rh Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , содержащему некоторое количество (20%) хлористого аммония, прибавлялся 20% раствор уксусноаммониевой соли в количестве, точно отвечающем 2 молекулам аммиака на 1 атом родия, и смесь нагревалась на электрической плитке до слабого кипения. Через 2 минуты после начала кипения цвет раствора изменился — из красного перешел в коричневый — и на дне начало образовываться небольшое количество красно-коричневого кристаллического осадка. Через 8 минут после начала кипения раствор был охлажден, и осадок, под микроскопом представлявший собою призматические, недостаточно хорошо образованные кристаллы, был отфильтрован, промыт 5% раствором хлористого аммония и затем спиртом. Анализ полученной соли показал, что вещество представляет собою смесь кристаллизующихся в достаточно близкой кристаллической форме различных аммиачных соединений родия.



Фиг. 1.

Неоднократно повторенные попытки получения диаммина при различных условиях концентрации реагирующих веществ, температуры, длительности и условий нагревания и пр. не могли привести к изолированию в чистом виде диаммина: всегда неизменно получалась смесь различных продуктов. В большинстве случаев образовывалась смесь кристалловmonoаммина с ромбическими табличками, впоследствии оказавшимися кристаллами триамминхлорида. Это показывало, что двухзамещенные аммиакаты родия являются, действительно, менее устойчивыми и в то же время отличаются своею большою растворимостью, даже в присутствии избытка аммонийных ионов.

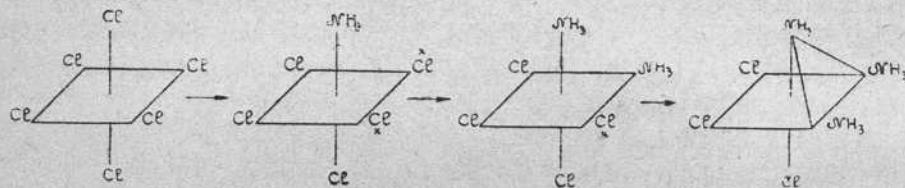
Малая устойчивость диамминов, мне думается, может быть достаточно удовлетворительно объяснена с точки зрения правила транс-влияния И. И. Черняева.

В самом деле, согласно правилу транс-влияния, после внедрения 1 молекулы аммиака во внутреннюю сферу родиевого комплекса, наиболее неустойчивыми должны являться атомы хлора, стоящие в транс-положении к другим атомам хлора. Согласно закономерности Пейроне, таковыми должны быть атомы, стоящие в цис-положении (отмеченные на рисунке (фиг. 1) значками), причем они должны быть лабильными в одинаковой мере.

Поэтому трудно ожидать, чтобы после замещения аммиаком второго хлора реакция остановилась бы и таким образом образовался бы цис-аммин  $\text{NH}_4[\text{Rh}_2\text{NH}_3\text{Cl}_4]$ . И действительно, опыт показывает, что реак-

ция как бы раздваивается и идет в сторону одновременного образования соединений с нечетным числом аммиаков внутри сферы — в сторону образования соединенийmonoамминового и триамминового ряда.

Поэтому, даже если в растворе присутствуют хотя бы и точно две молекулы аммиака на каждый атом родия, то все же оказывается, что за счет оставшейся неизменною некоторой части молекул monoаммина, другая часть молекул monoаммина успевает заместить оба указанные атомы хлора и перейти таким образом к устойчивому граневому триаммину.



Фиг. 2.

### Триамминхлорид родия $[Rh3NH_3Cl_3]$

Неоднократно производившиеся мною попытки дальнейшего постепенного внедрения аммиака во внутреннюю сферу комплекса с целью получения триаммина  $[Rh3NH_3Cl_3]$  долгое время не давали положительных результатов, повидимому благодаря имеющим место гидролитическим процессам. Не только водный аммиак и углекислый аммоний, но и уксуснокислый аммоний в количествах, отвечающих примерно 3 молекулам аммиака на 1 атом родия, не давали при взаимодействии с хлорородиатом однородного продукта. Во всех случаях всегда сперва образовывались кристаллы monoаммина, которые при дальнейшем нагревании частично или целиком исчезали и вместо них появлялась смесь различной формы кристаллов — ромбических табличек, гексагональных табличек, призматических кристаллов и т. п. Иногда эти кристаллы образовывали звездчатые сростки, сростки в виде метелочек и т. п. Произведенные анализы различных препаратов подтверждали, что получаемые при этом продукты не представляют собою химического индивидуума (в различных препаратах было найдено родия: 40.14%, 38.84%, 39.11%).

Правда, если пользоваться уксуснокислым аммонием и брать его в количестве, точно отвечающем 3 молекулам аммиака на один атом родия, то удается получить продукт, который, после перекристаллизации из очень большого количества слегка подкисленной соляной кислотою кипящей воды, является более однородным и при анализе дает цифры, близко подходящие к теоретически вычисленным для триаммина. Однако при этом получаются ничтожные выходы конечного продукта.

## ОБ АММИАЧНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ РОДИЯ

## Анализ некристаллизованного вещества:

I.	1.1210 г вещества дали 0.0370 г Rh
II.	0.0739 " " 0.0289 "
III.	0.1066 " " 0.0416 " и 0.1782 г AgCl
IV.	0.1274 " " 0.0497 "
V.	0.1270 " " 0.0495 "

Для  $[Rh_3NH_8Cl_3]$  ( $M = 260.38$ )

вычислено:	Rh — 39.52%	Cl — 40.90%
найдено:	I. 38.84 "	—
	II. 39.11 "	—
	III. 39.02 "	41.31 "
	IV. 39.00 "	—
	V. 38.98 "	—

## После кристаллизации:

I.	0.1076 г вещества дали 0.0423 г Rh
II.	0.1095 " " 0.0432 " "
III.	0.1025 " " 0.0401 " "
IV.	0.1159 " " 0.0455 " "

Найдено: Rh I.	39.31%	Вычислено Rh — 36.52%
II.	39.45 "	
III.	39.12 "	
IV.	39.26 "	

Очень хорошие результаты в смысле чистоты получающегося продукта и в смысле выхода были получены мною совместно с А. С. Селезневой, когда мы изменили условия действия уксусноаммониевой соли на хлорородиат и повели эту реакцию в уксусной кислоте.

К раствору, содержащему 2 г  $Na_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$  в 20 куб. см воды, мы прибавляли 4 г хлористого аммония, нагревали почти до кипения и затем прибавляли 4.0 куб. см 20% раствора уксусноаммониевой соли, что отвечало примерно 3.2 молекулам  $NH_3$  на 1 атом родия,<sup>1</sup> и сразу же 0.5 куб. см ледяной уксусной кислоты. При дальнейшем нагревании реакционной смеси на электрической плите до слабого кипения красный цвет раствора быстро изменялся в ярко желтый и в скором времени на дне начал образовываться желтый кристаллический осадок, количество которого при охлаждении заметно увеличивалось. Под микроскопом осадок представлял собою однородные кристаллы в виде светло желтых ромбических табличек.

Полученная соль совершенно нерастворима в холодной воде и крайне мало растворима в кипящей воде. Растворимость соли при 25°C отвечает 0.05%.

<sup>1</sup> Содержание аммиака в растворе уксусноаммониевой соли предварительно определялось путем отгонки и титрования.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

I.	0.0897 г вещества дали 0.0352 г Rh
II.	0.1050 " " 0.0415 " " и 0.1734 г AgCl
III.	0.1129 " " — 0.1855 " "
IV.	0.0967 " " 0.0880 " " и 0.1583 " "
V.	0.1062 " " 0.0419 " " —
VI.	0.1261 " " — 0.2093 " "
VII.	0.0808 " " 11.3 куб. см влажного азота при 16.2° С и 758 мм давления.

Для  $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$  ( $M = 260.38$ )

вычислено:	Rh — 39.52%	Cl — 40.90%	N — 16.13%
найдено:	I. 39.25	—	
	II. 39.52	40.85	
	III. —	40.74	
	IV. 39.80	40.50	
	V. 39.45	—	
	VI. —	41.06	
	VII. —	—	16.05
<hr/>		<hr/>	
Средн... 39.38%		Средн... 40.79%	Средн... 16.05%

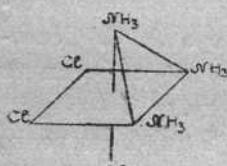
Таким образом создание кислой среды оказалось крайне благоприятным моментом при синтезе триаммина, давшим возможность полу-

чить однородный продукт с достаточно хорошим выходом (до 70% теории). Играя, повидимому, роль агента, угнетающего диссоциацию уксусноаммониевой соли с образованием бесполезных для настоящей реакции аммонийных ионов, уксусная кислота в то же самое время способствует уменьшению гидролитических процессов, ведущих к образованию акво- или гидроксо-соединений.

Здесь интересно также отметить то обстоятельство, что присутствие значительных количеств уксусной кислоты отнюдь не послужило препятствием к отщеплению аммиака от уксусноаммониевой соли и внедрению его во внутреннюю сферу комплекса.

Нужно думать, что в этих условиях образуется граневый триаммин так как триаммин, в котором все три молекулы аммиака находятся на одном ребре октаэдра, как это видно из приводимой ниже схемы, согласно правилу транс-влияния, может образоваться только из транс-диаммина, образование которого из моноамина, благодаря закономерности Пейроне, трудно ожидать.

Таким образом полученный нами триамминхлорид  $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$  заполнил один из тех пробелов, которые существовали до сих пор в ряду хлороаммиачных соединений родия.



Фиг. 3.

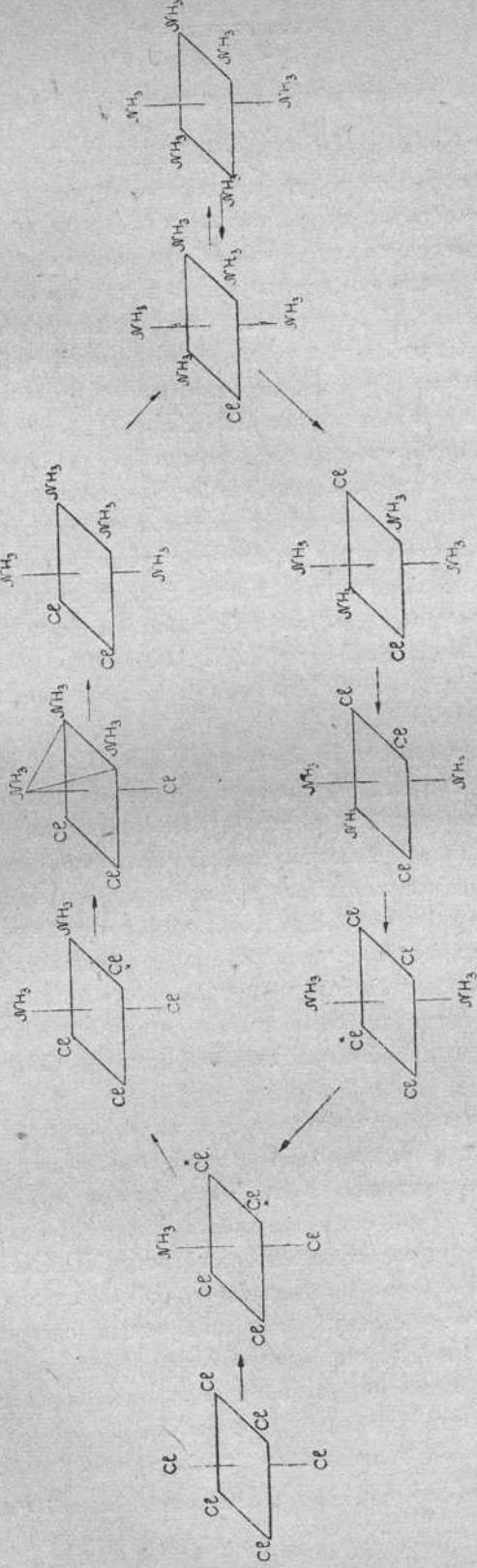
I

III

IV

V

VI



Фиг. 4.

## Хлортетрамминнитрат родия $[Rh_4NH_3Cl_2]NO_3 \cdot H_2O$ .

Получение хлортетрамминхлорида  $[Rh_4NH_3Cl_2]Cl$  действием аммиака на растворы хлоридов родия представляет собою крайне трудную задачу благодаря тому, что здесь, так же как и при попытках получения диамминхлорида, всегда наблюдается образование смеси различных продуктов, из которых очень трудно выделить в чистом виде хорошо растворимый и сравнительно мало прочный тетрамминхлорид. Аммиак, даже взятый в точных количествах, крайне неравномерно действует на отдельные молекулы хлорида родия, превращая одни из них в триаммин  $[Rh_3NH_3Cl_2]$ , другие в пентаммин  $[Rh_5NH_3Cl]Cl_2$  и лишь небольшую часть из них переводя в легко растворимый тетраммин  $[Rh_4NH_3Cl_2]Cl$ .

Наша задача сводилась к тому, чтобы, видоизменяя условия реакции, направить ее в сторону наибольших выходов тетраммина.

После длительных опытов, в которых различным образом вариировались относительные количества реагирующих веществ, концентрация растворов, последовательность их прибавления, температура и длительность нагревания, мне, совместно с З. В. Александровой, удалось выработать наиболее удобный способ получения тетраммина, который в основном сводится к следующему:

К раствору, содержащему 1 грамм  $Na_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$  в 10 куб. см воды, прибавляется 2 г  $NH_4Cl$ , смесь нагревается до кипения и к кипящей смеси прибавляется 20% раствор уксусноаммониевой соли, в количестве, точно отвечающем 4 молекулам аммиака на 1 атом родия. Смесь нагревается (при слабом кипении) до начала появления на дне желтых кристаллов, которые обычно под микроскопом не являются однородными. Произведенные анализы полученного таким образом продукта подтверждают то, что здесь получается недостаточно чистый тетрамминхлорид  $[Rh_4NH_3Cl_2]Cl$ . Простая кристаллизация из чистой воды или из воды, слабо подкисленной соляной кислотою, не приводит к желаемым результатам.

С целью изолирования чистого тетраммина, полученный нами осадок растворялся в возможно малом количестве горячей воды, раствор в случае надобности отфильтровывался и из него путем прибавления 15%-го раствора азотноаммонийной соли осаждался хлортетрамминнитрат, содержащий одну молекулу кристаллизационной воды  $[Rh_4NH_3Cl_2]NO_3 \cdot H_2O$ .

Под микроскопом соль представляет собою звездчатые и крестообразные таблички, часто с зазубренными краями. Выход соли ничтожно мал — не более 0.1 г на 1.0 г исходного хлорородиата.

Соль довольно хорошо растворима в воде и сравнительно мало растворима в растворах, содержащих ионы  $NO_3^-$ .

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

- 1) 0.2587 г вещества потеряли при высушивании при  $110^\circ$  0.0143 г  $H_2O$
- 2) 0.4171 " " " " " " 0.0244 "  $H_2O$

## ОБ АММИАЧНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ РОДИЯ

3) 0.0959 г вещества дали 0.0322 г Rh			
4) 0.0976 "	"	0.0330	"
5) 0.1095 "	"	0.0366	"
6) 0.1287 "	"	0.0430	"
7) 0.0907 "	"	0.0944	AgCl
8) 0.1099 "	"	0.1052	"
9) 0.1278 "	"	26.3	кб см N <sub>2</sub> при 19° С и 760 мм
10) 0.1199 "	"	23.7	" " " 20 " " 754 "

Для [Rh4NH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] NO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (M = 321.99)

вычислено: H<sub>2</sub>O — 5.60%

найдено: I. 5.53

II. 5.85

Для высущенной соли [Rh<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] NO<sub>3</sub> (M = 303.97)

вычислено: Rh — 33.89% Cl — 23.30% N — 23.00%

найдено: I. 33.58 I. 23.80 23.0

II. 33.81 II. 23.67 22.83

III. 33.45

IV. 33.41

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставляя между собою все приведенные выше данные относительно аммиачных хлоридов родия, мы приходим к заключению, что аммиачные хлориды родия, содержащие нечетное число аммиаков внутри сферы (моноаммины Me<sub>2</sub>[RhNH<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub>], триаммины [Rh<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>] и пентаммины [Rh<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>Cl]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> являются наиболее доступными благодаря своей малой растворимости и большей стойкости по сравнению с соединениями, содержащими четное число молекул аммиака внутри сферы. Из соединений, содержащих четное количество аммиаков внутри сферы, наиболее просто получается гексаммин [Rh<sub>6</sub>NH<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>], менее легко — тетраммин [Rh<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl и, наконец, диаммин Me[Rh<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>] представляет собою наиболее трудно получаемое соединение. Сопоставляя свойства аммиачных хлоридов родия с другими аммиачными его производными, необходимо прежде всего отметить удивительную аналогию между аммиачными хлоридами и иодидами родия в смысле иллюстрации подмеченной здесь закономерности.

Еще в 1915 году мною совместно с Л. А. Чугаевым было показано,<sup>1</sup> что при кипячении свеже-осажденного иодистого родия с аммиаком в присутствии избытка иодистого калия, очень легко может быть получен триамминиодид родия [Rh<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>J<sub>3</sub>], отличающийся своею исключительно малой растворимостью и в то же время — своей устойчивостью по отношению к соляной кислоте и другим химическим реагентам.

Дальнейшее изучение этой реакции мною совместно с Р. И. Меламед показало, что при применении более концентрированных растворов

<sup>1</sup> ЖРФХО, 48, 1915, 1956.

хлорородиата, и в присутствии значительных количеств КJ, действуя большим избытком аммиака, можно получить продукт, содержащий большие молекул аммиака во внутренней сфере, нежели триаммин, который мы сперва готовы были принять за тетраммин; однако, цифры, получающиеся после перекристаллизации полученного продукта, говорили, что мы имели в руках не тетраммин  $[Rh_4NH_3Cl_2]Cl$ , а подпентамминиодид родия  $[Rh_5NH_3J]J_2$ .

Если 1 г хлорородиата натрия  $Na_2RhCl_6 \cdot 12H_2O$  растворить в 20 куб. см воды, прибавить 5—10 г иодистого калия и смесь кипятить в течение 3—5 минут, то образуется хорошо свернувшийся черный осадок иодистого родия. Если затем быстро прибавить 30—40 куб. см крепкого горячего аммиака и смесь продолжать кипятить, то очень быстро, через 1—2 минуты, черный осадок иодистого родия растворяется, цвет раствора резко меняется, становясь желтым, и из раствора начинает выпадать желтый кристаллический осадок.

Под микроскопом осадок представляет собою неправильно образованные плоские кристаллы с зазубренными краями в виде елочек. Осадок может быть после отфильтровывания промыт небольшим количеством воды и затем спиртом.

Анализ, полученной таким образом соли показывает, что соль кристаллизуется без воды. Цифры процентного содержания родия и иода указывали на то, что мы имели в руках недостаточно чистый пентаммин. Однако, проделанный после перекристаллизации соли из большого количества кипящей воды анализ показал нам, что в этих условиях мы получили иодпентамминиодид  $[Rh_5NH_3J]J_2$ .<sup>1</sup> После перекристаллизации соль выпадает в виде призм с заостренными краями.

Анализ перекристаллизованной соли дал следующие результаты:

I.	0.0978 г соли дали 0.0177 г Rh и 0.1208 г AgJ.
II.	0.1362 " " 15.2 куб. см N <sub>2</sub> при 17° С и 752 мм.
III.	0.1898 " " 20.2 " " " 18° С и 755 "
IV.	0.1092 " " 11.6 " " " 17°5С и 762 "

Для  $[Rh_5NH_3J]J_2$  (M = 568.83)

вычислено: Rh — 18.09%;	J — 66.93%;	N — 12.30%;
найдено: 18.10	66.74	13.0 12.39 12.51

Мои наблюдения последнего времени над нитрито-аммачными соединениями родия показывают, что и здесь мы точно так же имеем подтверждение подмеченной закономерности, а именно, что соединения с не-

<sup>1</sup> До сих пор иодпентамминиодид, согласно данным Иергансена (Journ. f. prakt. Chem., 27, 1883, 469), получался из соответствующего пентаммин-хлорида путем замены его хлоров на иод.

четным числом аммиаков внутри сферы являются менее растворимыми и более устойчивыми, нежели соединения с четным числом аммиаков.

До сих пор из нитрито-аммиачных соединений родия были известны лишь отвечающие пентамминовому ряду ксантородиевые соединения  $[Rh_5NH_3NO_2]X_2$ , отличающиеся своею малой растворимостью и стойкостью по отношению к кислотам и щелочам.

В настоящее время мне удалось получить триамминнитрит  $[Rh_3NH_3(NO_2)_3]$ , который отличается своей крайне малой растворимостью и исключительной стойкостью. При кипячении с кислотами, он лишь заменяет свою  $NO_2$ -группу на соответствующий кислотный остаток и крайне прочно удерживает все три молекулы аммиака, находящиеся во внутренней сфере комплекса.

Попытки изолирования производных диамминового и тетрамминового ряда среди нитритных соединений родия пока не привели к желаемым результатам.

Описанию нитрито-аммиачных соединений родия будет посвящена специальная статья.

(Поступило в Редакцию 7 февраля 1934).

---