

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и В. С. ВОЛКОВ

О СОЕДИНЕНИЯХ РОДИЯ С ТИОМОЧЕВИНОЮ

Со времени ставшей классическою работы Н. С. Курнакова „О сложных металлических основаниях“¹, в которой впервые были изучены соединения платины и палладия с тиомочевиной, прошло слишком 40 лет. С тех пор Л. А. Чугаевым² в 1924 г. было показано что и осмий дает характерное, легко растворимое соединение с тиомочевиной, $[Os_6CSN_2H_4]Cl_3 \cdot H_2O$, отличающееся своей интенсивно-красной окраскою, благодаря чему Л. А. Чугаев предложил пользоваться образованием этого соединения в качестве чувствительной реакции на осмий. И, наконец, Л. Велер и Метц³ в 1927 г. предложили пользоваться соединениями рутения с тиомочевиной в качестве чувствительной реакции на рутений.

Таким образом, из платиновых металлов не изученными в смысле их взаимодействия с тиомочевиной оставались родий и иридий.

В настоящее время мы имеем возможность сообщать о проделанной нами работе, посвященной изучению соединений родия с тиомочевиной.

Наши наблюдения показали, что при действии тиомочевины на хлорородиат натрия удается получить производные, отвечающие триамминовому ряду $[Rh_3CSN_2H_4Cl_3]$, пентамминовому ряду $[Rh_5CSN_2H_4Cl]Cl_2$ и гексамминовому ряду $[Rh_6CSN_2H_4]Cl_2$. Соединений же родия с тиомочевиной, отвечающих тетрамминовому ряду и являющихся повидимому легко растворимыми и мало устойчивыми, изолировать при этом не удалось. Реакция родия с тиомочевиной таким образом подобно тому, как это мы наблюдаем среди его аммиачных соединений, как бы проскакивает от соединений триамминового ряда сразу к соединениям пентамминового ряда, минуя тетрамминовые соединения.

Если к холодному раствору хлорородиата прибавить избыток тиомочевины и смесь нагреть на водяной бане, то через 2–3 минуты появляется красный кристаллический осадок тритиокарбамидхлорида $[Rh_3CSN_2H_4Cl_3]$, под микроскопом представляющий собою прекрасно образованные звездочки темнокрасного цвета. Если же после образования тритиокарба-

1 Н. С. Курнаков, „О сложных металлических основаниях“. СПб., 1893.

2 Л. Чугаев. Bull. soc. chim. de France (4), 23, 377; Zeitschr. f. anorg. Chem., 148, 5.

3 L. Wöhler u. Metz. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem., 138, 1927, 368.

мидхлорида смесь продолжать дальше нагревать в течение 5—10 минут и затем быстро отсосать оставшиеся на дне кристаллы триаммина, то из полученного желтовато-красного фильтрата при охлаждении начинают выпадать прекрасно образованные кристаллы в виде четырехсторонних призм ярко-желтого цвета, анализ которых указывает на то, что эта соль относится к производным пентамминового ряда и по своему составу отвечает формуле $[Rh\ 5\ CSN_2H_4\ Cl]Cl_2$. Более полного выделения этой соли из раствора можно добиться путем прибавления соляной кислоты, в которой соль является практически нерастворимою. Нужно отметить однако, что реакция получения пентатиокарбамидхлорида не всегда идет одинаково гладко и, в зависимости от количества взятой тиомочевины и условий нагревания, — либо останавливается на тритиокарбамидхлориде, либо идет дальше, вплоть до образования гексатиокарбамидхлорида $[Rh\ 6\ CSN_2H_4\ Cl]Cl_3$. Лучших результатов удается достигнуть, если реакцию вести либо в растворе, содержащем около 20% хлористого аммония, либо в слабо солянокислом растворе. В случае применения хлористого аммония, необходимо, после образования трехтиомочевинного соединения, раствор очень быстро, еще горячим отфильтровать. Тогда, уже при самом начале остывания, из фильтрата быстро начинает выделяться объемистый светло-желтый осадок пентатиокарбамида $[Rh\ 5\ CSN_2H_4\ Cl]Cl_2$ практически свободный от кристаллов тритиокарбамида. В случае ведения реакции в присутствии хлористого аммония выделение пентатиокарбамида является практически количественным и из маточного раствора из-под него соляная кислота уже больше ничего не выделяет.

Если же к этому маточному раствору прибавить избыток азотно-аммониевой соли, то очень быстро из него начинают выпадать желтые кристаллы гексатиокарбамидхлоронитрата $[Rh\ 6\ CSN_2H_4\ Cl](NO_3)_2$ в виде гексагональных табличек.

Впрочем, получение гексатиокарбамида легче осуществить несколько иным способом. Если к кипящему раствору хлорородиата натрия прибавлять кипящий же водный раствор тиомочевины в избытке, то образуется темнокрасный раствор, при охлаждении которого, даже после прибавления NH_4Cl или соляной кислоты, не образуется никакого осадка, что указывает на то, что в растворе вовсе не содержится пентатиокарбамида родия. Если же к такому раствору прибавить некоторое количество насыщенного раствора NH_4NO_3 , то из него выпадает объемистый осадок гексатиокарбамидхлоронитрата $[Rh\ 6\ CSN_2H_4\ Cl](NO_3)_2$ с хорошим выходом.

Далее, если тритиокарбамид $[Rh\ 3\ CSN_2H_4\ Cl]Cl$ начать нагревать с избытком тиомочевины, то он, переходя в раствор, превращается частично в пента- и частично в гексатиокарбамид, минуя при этом тетразамещенный продукт.

Это обстоятельство крайне любопытно в том отношении, что и здесь, в тиомочевинных производных родия, мы видим ту же картину, как и в амиачных, а именно, что наиболее легко доступными, как сравнительно

мало растворимые и, повидимому, более устойчивые, являются производные, отвечающие триамминовому и пентамминовому рядам, тогда как из производных с четным числом молекул тиомочевины внутри сферы наиболее доступным и в этом случае оказывается гексазамещенный тиокарбамид родия.

Для определения содержания серы в описываемых здесь тиомочевинных соединениях мы воспользовались методом, применявшимся А. А. Гринбергом для анализа роданидов платины,¹ который заключается в том, что соль спекают со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$, затем растворяют в подкисленной соляной кислотой воде, окисляют нагреванием с перекисью водорода и осаждают серу в виде BaSO_4 .

Тритиокарбамидхлорид родия $[\text{Rh}3\text{CSN}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]$

Если к раствору 1 г $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 10 куб. см воды прибавить 0.4 г тиомочевины,² и смесь нагреть на водяной бане, то через 1—2 мин. цвет раствора меняется, становится темным, кирпичнокрасным, и из него начинают выпадать такого же цвета кристаллы тритиокарбамида. Для полного выделения последнего раствор нагревают еще 2—3 минуты, и полученный осадок отфильтровывают, тщательно промывают сперва водою и затем спиртом. Выход соли достигает 0.36 г, что составляет около 95% теории.

Под микроскопом соль представляет собою прекрасно образованные шестилучевые звездочки темногранатового цвета.

Если для реакции применять большие количества тиомочевины, то, как выше было указано, наряду с тритиомочевинным соединением могут образоваться также и пентазамещенный хлорид $[\text{Rh}5\text{CSN}_2\text{H}_4\text{Cl}] \text{Cl}_2$ и даже гексазамещенный $[\text{Rh}6\text{CSN}_2\text{H}_4] \text{Cl}_3$. Из них в данном случае особенно неприятным является пентатиокарбамил, так как он, как довольно мало растворимый в присутствии ионов хлора, может выпасть вместе с триаммином и таким образом загрязнить последний. Поэтому, во избежание образования пентатиокарбамида необходимо употреблять по возможности небольшой против теории избыток тиомочевины и по образовании кристаллов тритиокарбамида быстро отсосать их от еще совершенно горячего раствора и хорошо промыть водою до получения совершенно бесцветных промывных вод.

Соль $[\text{Rh}3\text{CSN}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]$ является практически совершенно нерастворимо в холодной воде. При кипячении она переходит постепенно в раствор, повидимому подвергаясь при этом гидролизу, так как при охлаждении обратно из раствора не выпадает.

Соль кристаллизуется без воды.

¹ А. А. Гринберг. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 6, 122.

² Количество, на 100% превышающее теоретически потребное для получения тритиокарбамида.

Анализ ее дал следующие результаты:

I.	0.0972 г вещества дали 0.0228 г Rh
II.	0.1371 " " " 0.0326 " Rh и 0.2210 г BaSO ₄
III.	0.1088 " " " 0.1785 " BaSO ₄
IV.	0.1296 " " " 0.1269 " AgCl

Для [Rh 3 CSN₂H₄ Cl₃] (M = 437.62)

вычислено: Rh — 23.51%; S — 21.98%; Cl — 24.30%

I.	23.45	22.51	24.22
II.	23.78	22.14	

Пентатиокарбамидхлорид родия [Rh 5 CSN₂H₄ Cl] Cl₂

С целью получения этой соли реакция действия избытка тиомочевины на хлорородиат ведется в присутствии хлористого аммония, так как последний своими ионами хлора понижает растворимость пентатиокарбамида настолько, что он практически почти напело выпадает из раствора.

Для получения описываемого здесь пентатиокарбамида нами был взят 1 г Na₂RhCl₆ · 12H₂O, затем 1.4 г тиомочевины и 1 г NH₄Cl и все это растворено в 10 куб. см воды. Смесь нагревалась на водяной бане; при этом довольно скоро начинала выпадать красная кристаллическая соль [Rh 3 CSN₂H₄ Cl₃]. Через 5—10 мин. нагревания при постоянном взбалтывании горячая жидкость очень быстро была отфильтрована через воронку Гирша. При этом тритиокарбамид, как нерастворимый, остался на фильтре и из фильтрата сразу же начали выделяться ярко желтые кристаллы пентатиокарбамида в виде объемистого осадка. Под микроскопом соль представляет собою длинные четырехсторонние призмочки светло желтого цвета. Соль очень легко растворяется в холодной воде без заметных признаков разложения и может быть почти количественно выделена из раствора прибавлением соляной кислоты. Однако раствор соли, после длительного стояния, в течение 5—6 дней, становится несколько более темноокрашенным, что указывает на начавшееся разложение. Из такого раствора соляная кислота выделяет соль уже далеко не количественно.

Пентатиокарбамид может хорошо быть очищен путем растворения в холодной воде и последующего осаждения соляной кислотой.

Анализ соли дал следующие результаты:

I.	0.0985 г вещества дали 0.0172 г Rh
II.	0.1020 " " " 0.0177 " "
III.	0.1117 " " " 0.0196 " "
IV.	0.0565 " " " 0.0097 " и 0.1139 г BaSO ₄
V.	0.1226 " " " 0.0904 " AgCl
VI.	0.1567 " " " 0.1157 " "
VII.	0.1081 " " " 0.2144 " BaSO ₄

Для $[Rh\cdot 5CSN_2H_4Cl]Cl_2$ ($M = 589.81$)

вычислено: Rh — 17.44%; S — 27.18%; Cl — 18.08%

найдено:	I. 17.46	27.24	18.24
	II. 17.36	27.67	18.27
	III. 17.56		
	IV. 17.17		

Полученные при определении молекулярной электропроводности при 25° С цифры хорошо укладываются в пределах даваемых Вернером и Миолатти для 3-ионных электролитов, что подтверждает приписываемую хлориду формулу.

$$\begin{array}{ll} V = 250 & 1000 \\ \mu = 239.5 & 246.1 \end{array}$$

Раствор хлорида показывает следующие реакции.

Щавелевокислый аммоний на холода мгновенно образует обильный желтый осадок в виде игольчатых кристаллов, почти количественно выпадающих из раствора.

Роданистый калий медленно образует красивые золотисто-желтые блестки, под микроскопом имеющие вид ромбических табличек.

Перхлорат натрия сразу образует бледно-желтый кристаллический осадок, под микроскопом представляющий собою квадратные таблички.

Хлороплатинит калия на холода мгновенно выделяет объемистый грязно-желтый осадок, имеющий под микроскопом вид вазубранных ромбических табличек грязновато-желто-серого цвета.

Пикрат натрия выделяет моментально мелкокристаллический ярко-желтого цвета осадок под микроскопом, представляющий собою бледно-желтые длинные таблички с концами, срезанными в виде ласточкиного хвоста.

Соляная кислота выделяет из раствора неизмененную соль.

Аммиак на холода выделяет желтый хлопьевидный осадок при нагревании буреющий и нерастворяющийся в HCl ни на холода, ни при кипячении.

Азотная кислота из концентрированного раствора выделяет желтый нитрат, мгновенно растворяющийся в избытке кислоты.

Хромовокалиевая соль мгновенно образует объемистый желтый осадок, имеющий под микроскопом вид тонких игл.

Азотистонатриевая соль очень медленно образует желтые удлиненные кристаллы ромбической формы.

Сернокислый аммоний медленно на холода выделяет желтый осадок в незначительном количестве, имеющий под микроскопом вид вытянутых заостренных игольчатых кристаллов.

Оксалат $[Rh\ 5\ CSN_2H_4 \cdot Cl] C_2O_4$

Эта соль может быть получена обменным разложением между водными растворами хлорида пентатиокарбамида и шавелевоаммониевой соли. Она представляет собою трудно растворимую в холодной воде соль, кристаллизующуюся в виде очень мелких бледно-желтого цвета вытянутых игольчатых кристаллов. Может быть высушена при температуре 110° и при этом не показывает ни малейших следов разложения. Соль кристаллизуется без воды.

При анализе соли были получены следующие результаты:

0.0905 г вещества дали 0.0153 г Rh

0.1769 " " потребовали для титрования (по Фольгарду) 29.6 куб. см раствора $AgNO_3$ (титр 0.9777).

Для $[Rh\ 5\ CSN_2H_4\ Cl] C_2O_4$ ($M = 606.91$)

вычислено: Rh — 16.95%; Cl — 5.84%

найдено: 16.85 5.80

Гексатиокарбамидхлоронитрат родия $[Rh\ 6CSN_2H_4] \frac{Cl}{(NO_3)_2}$

Если в отличие от предыдущих опытов, раствор 1 г $Na_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$, в 10 куб. см воды содержащий 1 г NH_4Cl и 1.4 г. тиомочевины, нагревать не на водяной бане, а кипятить на электрической плитке, то, как и в предыдущих случаях, сперва выпадают красные кристаллы тритиокарбамида родия, количество которых постепенно уменьшается по мере кипения. Если через 8—10 минут раствор быстро отфильтровать от оставшейся нерастворимой красной соли, то из него при охлаждении начинают выпадать желтые кристаллы пентатиокарбамидного соединения родия, которое после окончания кристаллизации может быть отфильтровано. Если теперь к оставшемуся маточному раствору прибавить насыщенный раствор нитрата аммония, то из него сразу выпадают прекрасные блестящие кристаллы гексатиокарбамидхлоронитрата родия $[Rh\ 6CSN_2H_4] \frac{Cl}{(NO_3)_2}$ в виде хорошо образованных шестиугольных табличек. Эта же соль может быть получена несколько иначе, а именно если взять раствор 1 г тиомочевины в 10 куб. см воды, содержащий 2 г хлористого аммония, нагреть его до кипения на электрической плитке и к кипящему раствору прибавлять небольшими порциями 0.2 г тритиокарбамидахлорида родия, то первые порции прибавляемой соли очень быстро при этом растворяются, образуя коричнево-красного цвета раствор. По мере дальнейшего прибавления тритиомочевинного соединения родия к кипящему раствору, процесс растворения соли все более и более замедляется. Когда при довольно длительном кипячении уже не будет наблюдаться заметного растворения прибавляемой соли, раствору дают охладиться, отфильтровывают выпавший осадок смеси три- и пента-

тиомочевинных соединений родия и к фильтрату прибавляют насыщенный раствор азотноаммониевой соли. При этом моментально выпадает объемистый блестящий золотистый кристаллический осадок гексатиокарбамидахлоронитрата родия $[Rh\ 6CSN_2H_4]Cl(NO_3)_2$.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

I.	0.1119 г вещества дали	0.0158 г Rh
II.	0.1105 "	0.0156 "
III.	0.2329 "	0.0426 "
IV.	0.1029 "	0.0145 "
V.	0.1092 "	0.0156 " и 0.0280 г AgCl
VI.	0.1001 "	0.0207 " AgCl
VII.	0.1366 "	0.2659 " BaSO ₄
VIII.	0.1278 "	0.2492 "
IX.	0.1018 "	0.1980 "
X.	0.1702 "	0.3825 "
XI.	0.1280 "	31.2 куб. см влажн. азота при 21° C и 748 мм

Для $[Rh\ 6CSN_2H_4]Cl(NO_3)_2$ (M = 719.04)

вычислено:	Rh — 14.31%; Cl — 4.93%;	S — 26.76%; N — 27.28%;
найдено:	I 14.15 " 5.21 "	26.74 " 27.17 "
	II 14.11 " 5.12 "	26.78 "
	III 14.52 "	26.61 "
	IV 14.09 "	26.83 "
	V 14.28 "	

Раствор соли показывает следующие реакции.

Щавелевоаммониевая соль — на холода образует моментально обильный осадок бледно-желтого цвета, под микроскопом представляющий собою призматические кристаллы, сросшиеся пучками.

Перхлорат натрия — не дает осадка.

Сульфат аммония — не дает осадка,

Роданистый калий — не дает осадка.

Пикрат натрия — дает обильный кристаллический осадок желтого цвета, под микроскопом имеющий вид очень вытянутых ромбических табличек.

Хлороплатинит калия сразу образует обильный желтый кристаллический осадок, под микроскопом имеющий вид ромбических кристаллов.

Азотная кислота разбавленная дает кристаллический осадок, повидимому, неизмененной соли.

РЕЗЮМЕ

1. Показано, что хлориды родия дают соединения с тиомочевиной.
2. Показано, что подобно аммиачным соединениям родия, наиболее легко доступными являются соединения, содержащие нечетное число заместителей внутри сферы.
3. Из соединений с четным числом заместителей оказался гексазамещенный продукт.
4. Получен тритиокарбамид хлорид родия $[Rh\ 3\ CSN_2H_4\ Cl_3]$.
5. Получены хлорид и оксалат пентатиокарбамида родия $[Rh\ 5\ CSN_2H_4\ Cl]\ Cl_2$ и $[Rh\ 5\ CSN_2H_4\ Cl]\ C_2O_4$.
6. Получен гексатиокарбамид-хлоронитрат родия $[Rh\ 6\ CSN_2H_4] \underset{(NO_3)_2}{Cl}$.

(Поступило в Редакцию 15 марта 1934 г.)
