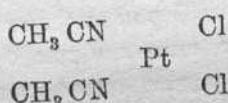


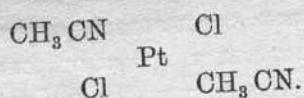
В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и И. А. ФЕДОРОВ

О СОЕДИНЕНИЯХ РОДИЯ С АЦЕТОНИТРИЛОМ

Еще в 1907 г. Гоффман и Бугге<sup>1</sup> показали, что ацетонитрил чрезвычайно легко, уже при обыкновенной температуре, реагирует с солями двухвалентной платины, входя внутрь комплекса и образуя дваацетонитрильное соединение  $[Pt\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_2]$ . Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский<sup>2</sup> показали, что в этих же условиях, наряду с соединением Гоффмана и Бугге, которое оказалось обладающим цис-конфигурацией



в растворе образуется также соединение, обладающее тою же координационной формулой, но которому следует приписать транс-строение



Далее, последними авторами было показано<sup>3</sup> также, что ацетонитрил с двухвалентной платиной в этих же условиях дает не только соединения, отвечающие диамминовому ряду, но и соединения типа Коссы, т. е. отвечающиеmonoамминовому ряду  $\text{Me}[\text{PtCH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_3]$ .

Нам представлялось интересным изучить ацетонитрильные соединения родия с тем, чтобы проследить течение реакции между ацетонитрилом и трехвалентным родием и тем самым изучить влияние природы центрального атома на направление этой реакции.

В качестве исходного вещества мы брали приготовленный нами хлорородиат натрия  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Оказалось, что при действии избытка ацетонитрила на водный раствор хлорородиата, в присутствии хлористого аммония, при обычной температуре образуется соль, отвечающая monoамминовому ряду  $(\text{NH}_4)_2[\text{RhAcCl}_5]$ .<sup>4</sup>

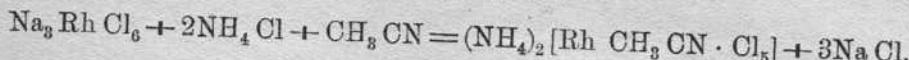
<sup>1</sup> Berg., 40, 1907, 1772.

<sup>2</sup> C. R., 161, 1915, 563.

<sup>3</sup> C. R., 162, 1916, 43.

<sup>4</sup> Здесь символом Ac мы обозначаем молекулу ацетонитрила  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Реакцию образованияmonoацетонитрильного соединения родия можно изобразить следующим равенством:



Таким образом нам удалось показать, что, в отличие от двухвалентной платины, реакция внедрения ацетонитрила во внутреннюю сферу родиевого комплекса не идет так далеко, как это имеет место у платины, и останавливается лишь на монозамещенном производном.

То обстоятельство, что реакция между трехвалентным родием и ацетонитрилом останавливается после замещения одного атома хлора, показывает, что monoацетонитрильное соединение родия отличается своей малой растворимостью в присутствии аммонийных ионов и в то же время является сравнительно устойчивым.

Таким образом на этом соединении мы лишний раз подтверждаем подмеченную одним из нас<sup>1</sup> способность родия, как трехвалентного элемента, в отличие от двухвалентной платины, наиболее легко образовывать соединения, отвечающие нечетному числу заместителей хлора во внутренней сфере комплекса.

Наряду с этим полученный ряд ацетонитрильных соединений родия представляет собою интерес еще и в том отношении, что он является вторым рядом соединений родия, принадлежащим к открытому одним из нас<sup>2</sup> новому — моноамминовому — ряду комплексных соединений родия.

Вопрос о том, возможно ли дальнейшее внедрение ацетонитрила и получение таким образом соединений, отвечающих высшим замещенным, нужно считать в настоящее время открытым, так как несмотря на неоднократные попытки, нам не удалось пойти дальше монозамещенного соединения.

### Аммонийная соль $(\text{NH}_4)_2[\text{Rh CH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Опыт показал, что наибольшего выхода этой соли удается добиться, если к раствору 1 г  $\text{Na}_3\text{Rh Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в 5—7 куб. см воды прибавить 1 г хлористого аммония, по растворении последнего добавить 0.5 кб. см ацетонитрила и полученную смесь оставить стоять при обычной температуре в склянке с притертой пробкой на несколько дней. Уже через 1—2 дня начинает образовываться оранжево-красный осадок аммонийной соли, мало растворимый в присутствии аммонийных ионов, под микроскопом представляющий собою длинные шелковистые иглы, нередко образующие друзы. Иногда кристаллы сразу собираются в плотные

<sup>1</sup> В. В. Лебединский. Об аммиачных соединениях родия. См. стр. 67 настоящего выпуска.

<sup>2</sup> В. В. Лебединский. Новый ряд аммиачных соединений родия. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 11, 1983, 5.

друзы, напоминающие бородавки; это особенно заметно, когда соль получается при меньшем, чем указано выше, количестве ацетонитрила. Осадок отфильтровывается через воронку Гирша, промывается на фильтре сперва насыщенным раствором хлористого или азотнокислого аммония и затем спиртом. Выход соли составляет 0.34—0.35 г, что отвечает примерно 55% теории.

Соль является довольно хорошо растворима в холодной воде (около 5.2%), меньше растворима в растворе хлористого аммония и практически нерастворима в спирту.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

0.8983 г	воздушно-сухого вещества при 100° С	потеряли в весе 0.0448 г
0.1448 "	вещества, высшенного при 100° С,	дали 0.0419 г Rh и 0.2899 г AgCl
0.0811 "	" " "	0.0284 " Rh и 0.1622 г AgCl
0.0842 "	" " "	0.0242 " Rh
0.1589 "	" " "	16.7 кб. см N <sub>2</sub> при 24° С и 765 мм
0.1626 "	" " "	17.4 " " N <sub>2</sub> при 14° С и 757 мм.

Для  $(\text{NH}_4)_2[\text{Rh CH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 375.83$ )

Вычислено: H<sub>2</sub>O — 4.80%; Найдено: H<sub>2</sub>O — 4.98%

Для безводной соли вычислено:	Rh — 28.82%	Cl — 49.62%	N — 11.76%
" " "	найдено: I — 28.90	49.52	11.75 "
	II — 28.74	49.48	12.40 "
	III — 28.86		

Определение электропроводности, любезно произведенное С. И. Хорунженковым, дало при 25° С следующие результаты:

$$\begin{array}{ll} v = 500 & 1000 \\ \mu = 251 & 258 \end{array}$$

Эти данные хорошо укладываются в пределы, даваемые А. Вернером и Миолатти<sup>1</sup> для электролитов, диссоциирующих в водном растворе на два обычных иона и один комплексный.

Водный раствор соли дает путем реакции обменного разложения с ионами Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, [Pt4NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> и др. осадки соответствующих мало растворимых солей. Калиевая соль является довольно хорошо растворима.

Рубидиевая соль Rb<sub>2</sub>[Rh CH<sub>3</sub>CN · Cl<sub>5</sub>]H<sub>2</sub>O

При действии хлористого рубидия на водный раствор аммонийной солиmonoакетонитрильного производного родия, благодаря реакции обменного разложения, образуется соответствующая рубидиевая соль. Соль, благодаря своей малой растворимости, выпадает в осадок сразу же

<sup>1</sup> Zeit. f. phisik. Chem., 12, 35; 14, 506; 21, 231; 38, 331.

при прибавлении водного раствора хлористого рубидия в виде мелко-кристаллического осадка кирпичнокрасного цвета. Под микроскопом соль представляет собою игольчатые, сросшиеся в виде метелок, кристаллы. Соль является очень мало растворимою: растворимость ее при 18° С равняется приблизительно 1%. Анализ соли дал следующие результаты:

0.2851 г	воздушно-сухого вещества при 100° С	потеряли в весе	0.0106 г
0.0979 г	вещества, высушенного при 100° С,	дали	0.0204 г Rh
0.1233 "	" " "	" "	0.0261 " Rh
0.1784 "	" " "	" "	0.2608 " AgCl.

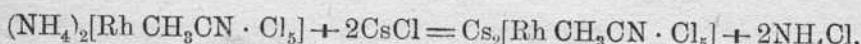
Для  $\text{Rb}_2[\text{Rh CH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 510.25$ )

вычислено:  $\text{H}_2\text{O} — 3.53\%$ ; найдено:  $\text{H}_2\text{O} — 3.71\%$

Для безводной соли вычислено:	Rh — 20.95%	Cl — 36.02%
" " " найдено:	I — 20.85 "	36.16 "
" " " "	II — 21.17	—

### Цезиевая соль $\text{Cs}_2[\text{Rh CH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$

При прибавлении раствора хлористого цезия к водному раствору аммонийной соли протекает реакция обменного разложения:



в результате которой цезиевая соль, благодаря своей чрезвычайно малой растворимости, сразу выпадает в виде мелкокристаллического осадка светлокирпичного цвета, под микроскопом представляющего собою длинные иглы, по виду похожие на кристаллы рубидиевой соли. Растворимость полученной соли значительно меньше растворимости рубидиевой соли. Цезиевая соль еще легче подвергается гидролизу. Соль также кристаллизируется с одной молекулой воды. Однако она еще легче разлагается при нагревании: уже при 150° С соль начинает чернеть.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

0.2220 г	воздушно-сухого вещества при 100° С	потеряли в весе	0.0074 г
0.2146 "	вещества высушенного при 110° С	дали	0.0379 г Rh
0.2125 "	" " "	" "	0.0369 " Rh
0.1638 "	" " "	" "	0.2012 " Ag Cl.

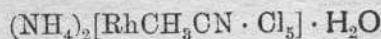
Для  $\text{Cs}_2[\text{Rh CH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 604.85$ )

вычислено:  $\text{H}_2\text{O} — 2.98\%$ ; найдено:  $\text{H}_2\text{O} — 3.33\%$

Для безводной соли вычислено:	Rh — 17.53%	Cl — 30.21%
" " " найдено:	I — 17.70 "	30.41 "
" " " "	II — 17.85 "	—

Серебряная соль  $\text{Ag}_2[\text{Rh CH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Если к раствору аммонийной соли



прибавить раствора азотносеребряной соли, то тотчас же выпадает аморфный светлокирпичного цвета осадок, совершенно нерастворимый в воде. Осадок очень трудно фильтруется, забивая поры фильтра, благодаря чему его трудно отмыть от маточного раствора и получить соль в достаточно чистом виде.

При кипячении с водою соль разлагается с выделением белого осадка хлористого серебра (растворимого в водном аммиаке) и образованием светло желтого раствора. Сама соль в водном аммиаке нерастворима. При попытке определения воды путем высушивания при повышенной температуре, соль уже при 90—100° С начинает разрушаться. Поэтому сушить ее приходится над серной кислотою при обычной температуре. Однако соль над серной кислотою не отдает своей кристаллизационной воды.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

I 0.2926 г	вещества дали	0.0527 г Rh
II 0.1829 „	„	0.0385 „
III 0.2561 „	„	5.8 кб. см влажного азота при 26° С и при 764 мм давл.

Для  $\text{Ag}_2[\text{Rh CH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 536.99$ )

вычислено:	Rh — 18.53%	N — 2.52%
найдено:	I — 18.50 „	2.53 „
„	II — 18.01 „	

Производное первого основания Рейзе  
 $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{Rh CH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_5]$ .

Если к раствору аммонийной соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{Rh CH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_5]$  прибавлять по каплям раствор хлорида первого основания Рейзе  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ , то очень быстро получается кирпично красный, практически нерастворимый в воде осадок. При рассмотривании под микроскопом соль не показывает ясно кристаллической формы. Если смеси растворов дать стоять несколько дольше, то вместе с солью кирпично красного цвета выпадает более легкая соль розового цвета. Однако вследствие почти полной нерастворимости обеих этих солей, получить розовую соль в совершенно чистом виде, без примеси кирпично красной соли, не удается.

Анализ кирпично-красной соли дал следующие результаты:

I 0.8954 г вещества дали 0.2020 г Rh + Pt и 0.4887 г AgCl  
 II 0.4104, " " 0.2094, Rh + Pt и 0.5056, AgCl  
 III на титрование 0.1058 г соли по методу А. А. Гринберга и Б. В. Птицына<sup>1</sup>шло 7.03 кб. см раствора KMnO<sub>4</sub>, титр которого отвечает 0.005005 г Pt.

Для [Pt4NH<sub>3</sub>] [Rh CH<sub>3</sub>CN · Cl]<sub>5</sub> (M = 584.56)

вычислено:	Pt — 33.89%	Rh — 50.99%	Cl — 80.83%
найдено:	33.42	I — 51.09 ,	80.57 ,
		II — 51.02 ,	80.47 ,

Дальнейшей задачей, которую мы себе поставили, является изыскание возможностей внедрения большего количества молекул ацетонитрила во внутреннюю сферу родиевого комплекса, а также изучение действия аммиака на ацетонитрильные соединения родия, с одной стороны, и действие ацетонитрила на аммиачные производные родия, с другой, с целью получения смешанных ацетонитрильно-аммиачных соединений родия.

#### РЕЗЮМЕ

1. Показано, что при действии ацетонитрила на хлорородиат легко происходит замещение хлора ацетонитрилом и внедрение последнего во внутреннюю среду комплекса.

2. Показано, что в отличие от двухвалентной платины (дающей дваацетонитрильное соединение) внедрение ацетонитрила во внутреннюю сферу родиевого комплекса останавливается на моновзамещенном производном.

3. Получен ряд солей моноацетонитрильного производного родия, отвечающих общей формуле Me<sub>2</sub>[Rh · CH<sub>3</sub>CN · Cl]<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O.

Из лаб. неорган. и аналит. химии  
 2-го Лен. медп. инст. и лаборатории  
 Платинового института Академии Наук СССР.

(Поступило в редакцию 4 февраля 1934 г.)

<sup>1</sup> Доклады Академии Наук СССР, № 5, 1933, 14. Нов. серия.