

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и Н. А. БАЛИЦКАЯ

НОВЫЙ РЯД АММИАЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО
ИРИДИЯ

Аммиачные соединения иридия являются в настоящее время довольно широко изученными, благодаря работам W. Palmäer, а также A. Werner и de Vries. Среди этих соединений необходимо указать на полученные в 1895 г. W. Palmäer (1) соединения гексамминового ряда общей формулы $[Ir_6NH_3]X_3$, в которой X соответствует кислотным остаткам: Cl', Br', J', NO₃', [Fe(CN)₆]^{'''} и [IrCl₆]^{''}; на ряду с указанными солями W. Palmäer удалось выделить также и свободное основание $[Ir_6NH_3](OH)_3$.

Первым представителем аммиачных соединений трехвалентного иридия, относящихся к пентамминовому ряду $[Ir_5NH_3X]X_2$, является полученный еще в 1854 г. Клаусом (2) хлорид $[Ir_5NH_3Cl]Cl_2$, подвергшийся более детальному изучению W. Palmäer (1). Последнему, кроме указанного хлорхлорида, удалось получить также целый ряд производных изученного им (правда, в водном растворе) основания $[Ir_5NH_3Cl](OH)_2$. Таковыми производными являются $[Ir_5NH_3Cl]X_2$, где X соответствует ионам: Cl', Br', J', SO₄'', NO₂', NO₃', S₂O₆'', C₂O₄'' [IrCl₆]^{''}. На ряду с производными хлорпентамминового ряда $[Ir_5NH_3Cl]X_2$ W. Palmäer (1) описывает также бром-пентаммины $[Ir_5NH_3Br]X_2$, где остатку X соответствуют Br', NO₂' и SO₄'', затем иод-пентаммин $[Ir_5NH_3I]J_2$, нитрато-пентаммин $[Ir_5NH_3NO_3](NO_3)_2$ и, наконец, целый ряд производных акво-пентамминового ряда $[Ir_5NH_3.H_2O]X_3$, где X соответствует ионам: Cl', Br', J', OH' (в растворе), NO₃' и [IrCl₆]^{''}. Позднее, в 1908 г. A. Werner и de Vries (3) подвергли изучению соединения нитрито-пентамминового ряда $[Ir_5NH_3NO_2]X_2$, где X=Cl', J', SO₄'', NO₂'.

Соединения пентамминового ряда $[Ir_5NH_3X]X_2$ в настоящее время являются наиболее широко изученными.

Далее, тем же W. Palmäer (1), а затем A. Werner и de Vries (3) были изучены также соединения хлортетрамминового ряда $[Ir_4NH_3Cl_2]X$, где X=Cl', Br', J', SO₄'' и [IrCl₆]^{''}. Последними авторами, кроме того, были получены соединения нитритотетрамминового ряда $[Ir_4NH_3(NO_2)_2]X$, где X=Cl', Br', J', SO₄'', NO₂'.

Наконец, те же W. Palmäer (1) и A. Werner и de Vries (3) описывают хлоро- и нитросоединения триамминового ряда $[Ir_3NH_3Cl_3]$ и $[Ir_3NH_3(NO_2)_3]$.

До последнего времени для трехвалентного иридия оставались не изученными лишь соединения диаммиевого и моноамминового ряда. Желая восполнить этот пробел, несколько времени тому назад мы попытались получить для трехвалентного иридия соединения моноамминового ряда, воспользовавшись для этой цели предложенным одним из нас (4) для соединений родия методом, позволяющим, во-первых, точно дозировать количество присоединяемого аммиака и, во-вторых, вести реакцию внедрения аммиака в кислой среде.

Предложенный метод основан на действии уксусноаммониевой соли, которая, как известно, при нагревании расщепляется с образованием свободного аммиака и уксусной кислоты. Нам казалось, что, действуя таким образом аммиаком в уксуснокислой среде на соли трехвалентного иридия, можно будет получить, аналогично родию, соединения иридия, соответствующие моноамминовому ряду. Предпринимая эту работу, мы, кроме того, хотели проследить, в какой мере иридиевый проявляет аналогию с родием в отношении действия на него уксусноаммониевой соли.

Оказалось, что при действии уксуснокислого аммония на соли трехвалентного иридия в условиях, совершившими аналогичных предложенным для получения моноамминовых соединений родия $\text{Me}_2[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$, удается получить неизвестные до сих пор для трехвалентного иридия соединения моноамминового ряда $\text{Me}_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$, которые по своим свойствам оказываются крайне сходными с аналогичными соединениями родия. Здесь нужно отметить, что, по нашим наблюдениям, иридиевый ион оказался менее легко поддающимся воздействию аммиака, нежели родий. Для последнего при получении соединений моноамминового ряда необходима очень точная дозировка аммиака в виде уксусноаммониевой соли (в противном случае получаются соединения с большим содержанием аммиака во внутренней сфере), тогда как для иридия такой точной дозировки уксусноаммониевой соли вовсе не требуется. Можно взять значительно большие количества последней соли, нежели это требуется по теории, и все же единственным продуктом реакции получается соединение моноамминового ряда : $\text{Me}_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$.

Таким образом, получением аммиачных соединений моноамминового ряда для иридия нами была еще раз доказана та глубокая аналогия, которая существует между двумя металлами — родием и иридием. Эта аналогия любопытным образом выражается также в том, что для обоих металлов, родия и иридия, несмотря на неоднократные попытки, до сих пор не удалось получить аммиачных соединений диамминового ряда $\text{Me}[\text{Rh } 2\text{NH}_3\text{X}_4]$ и $\text{Me}[\text{Ir } 2\text{NH}_3\text{X}_4]$. Этот факт находится в некотором соответствии с отмеченным в 1935 г. В. В. Лебединским (5) наблюдением, что для трехвалентного родия наиболее доступными являются соединения, содержащие во внутренней сфере нечетное число молекул аммиака (моно-, три- и пентааммиачные соединения). Повидимому, это должно быть в известной степени распространено также и на соединения трехвалентного иридия.

АММОНИЙНАЯ СОЛЬ $(\text{NH}_4)_n[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$

Для получения аммонийной соли 1.0 г $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 2.0 г NH_4Cl растворялись в 20 см³ воды при нагревании и к полученному раствору добавлялось 0.72 см³ 20% раствора уксусноаммониевой соли. Смесь подвергалась слабому кипячению на электрической плитке. Через 20—25 мин. на дне начинают появляться кристаллыmonoаммина, количество которых быстро увеличивается. Когда начинает толкать, реакционная смесь спивается с плитки и оставляется охлаждаться.

Полученное соединение образует кристаллы темнооливково-коричневого цвета, которые под микроскопом чрезвычайно сходны с кристаллами аммонийного monoаммина родия $(\text{NH}_4)_2[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$. Осадок промывается 1—2 раза 5% раствором NH_4Cl и затем спиртом. Выход 0.35 г. В сухом состоянии соль представляет собою мелкокристаллический порошок оливкового цвета.

Эта же соль может быть получена также, исходя из хлороиридита аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, причем количество применяемой для реакции уксусноаммониевой соли может значительно превосходить вычислениеное количество ее, необходимое для замещения одного хлора аммиаком. В самом деле, когда мы брали 7.0 г хлороиридита аммония, растворяли их в 100 см³ воды, добавляли 15 г хлористого аммония и к кипящей смеси добавляли 10 см³ 20% раствора уксусноаммониевой соли, то уже через 15 мин. кипячения на дне начинали появляться кристаллы monoаммина. Через 25 мин. кипячение было прекращено, так как начинало сильно толкать, раствор охлажден и полученный осадок отфильтрован, промыт сперва 2 раза 5% раствором хлористого аммония, а затем спиртом. Выход monoаммина достигал 2.94 г.

Маточный раствор, вместе с промывными водами (по без спирта), кипятился еще 30 мин. При этом происходило некоторое упаривание раствора и, вследствие образования на дне тяжелого кристаллического осадка monoаммина, вновь начинало толкать. По охлаждении выпавшие кристаллы monoаммина были отфильтрованы, промыты, как указано выше, и высушены на воздухе. Выход соли оказался равным 1.53 г. Таким образом, всего из 7.0 г хлороиридита было получено 4.47 г monoаммина, что соответствует 73.4% от теоретического.

В другом опыте на 6.0 г хлороиридита аммония было взято 20.0 см³ 20% раствора уксусноаммониевой соли. Выход monoаммина был равен 4.20 г, что соответствует 80.5% от теоретического.

Полученный продукт может быть, подобно monoаммину родия, перекристаллизован из слегка подкисленного соляной кислотою кипящего 5% раствора хлористого аммония.

Аммонийный monoаммин иридия, подобно аналогичной соли родия, может быть перекристаллизован также путем растворения в кипящей разбавленной 1 : 3 соляной кислоте (примерно 20-кратное количество) и осажде-

нием из горячего раствора горячим 30% раствором хлористого аммония (в количестве, необходимом для получения 4—5% раствора). Уже из горячего раствора при прибавлении хлористого аммония начинают выпадать прекрасные, блестящие кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$.

Это наблюдение интересно, между прочим, в том отношении, что оно показывает, насколько прочной оказывается в нашем соединении связь амиака с центральным атомом.

Необходимо также отметить, что иногда моноаммин иридия и родия при первоначальном действии уксусноаммониевой соли на хлороиридит (и хлорородиат) не выпадает из раствора (повидимому, благодаря непрочности связи хлора с центральным ионом и протекающим вследствие этого гидролитическим процессом). В этих случаях достаточно после окончания реакции подкислить горячую реакционную смесь соляной кислотой, чтобы началось выпадение кристаллов моноамина.

Аммонийная соль $(\text{NH}_4)_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$, подобно соответствующей родиевой соли, кристаллизуется без воды.

Анализ ее дал следующие результаты:

- I. 0.1762 г вещества дали 0.0808 г Ir.
- II. 0.1189 г » » 0.2012 г AgCl .
- III. 0.1748 г » » 15.2 cm^3 азота при 20°
и 764 мм давления.

Для $(\text{NH}_4)_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$ ($M = 423.49$).

Вычислено: % Ir = 45.60; % Cl = 41.86; % N = 9.92.
Найдено: % Ir = 45.86; % Cl = 41.86; % N = 9.95.

Определение молекулярной электропроводности при 25°, любезно произведенное С. И. Хорунженковым, показало, что в водном растворе соль распадается на три иона.

Молекулярная электропроводность соли очень медленно уменьшается со временем, что явственно обнаруживается лишь на суточных измерениях, как видно из следующей табл. 1 (стр. 17).

Сопоставляя полученные данные с данными для электропроводности аналогичной родиевой соли $(\text{NH}_4)_2[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$ (4), нужно притти к заключению, что описываемая здесь аммонийная соль иридия $(\text{NH}_4)_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$, повидимому, действительно является в водном растворе более устойчивой, нежели родиевая соль; она оказывается менее подверженной процессу гидролиза, на что указывают, во-первых, несколько более низкие значения μ при разведении в 250, 500 и 1000 и, во-вторых, — величина молекулярной электропроводности, не возрастающая со временем, а, наоборот, заметно поникающаяся.

КАЛИЕВАЯ СОЛЬ $\text{K}_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$

Для получения этой соли 0.8 г аммонийной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$ были растворены при нагревании в 35 cm^3 воды, подкисленной 2.0 cm^3 концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор был отфильтро-

Таблица 1

При $V = 250$		При $V = 500$		При $V = 1000$	
Время с начала растворения соли	μ	Время с начала растворения соли	μ	Время с начала растворения соли	μ
П е р в ы й о п ы т					
11 — 20 мин. 25 час.	248.0 246.5	6 — 39 мин. 6 — 39 " 6 — 39 " 194 часа	260.0 261.5 259.5 254.0 1)	10 — 60 мин. 192 час.	265.5 265.0 250.0
В т о р ы й о п ы т					
15 — 22 мин. 43 час.	249.3 240.0	65 — 80 мин. 24 часа	259.7 247.0	1 час 40 мин. 1 час 50 мин. 23 час. 23.5 час.	263.5 251.0 250.0
Вычисл. $\mu \infty = 236.0$		Вычисл. $\mu \infty = 289.4$		Вычисл. $\mu \infty = 289.3$	

Молекулярная электропроводность при бесконечном разведении $\mu \infty$ вычислялась по формуле Гоша.

ван и к нему прибавлено 15 см³ насыщенного на холода раствора хлористого калия. Очень скоро начали выпадать кристаллы коричневого цвета, под микроскопом представляющие собою призматические кристаллы со скопленными концами. По охлаждении осадок отфильтровывался, промывался 2 раза ледяной водою и затем спиртом. Выход соли 0.43 г.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

I. 0.1873 г воздушно-сухой соли дали 0.0777 г Ir и 0.2880 г AgCl.
II. 0.1422 г " " 0.0591 г Ir и 0.2198 г AgCl.

Для $K_2[IrNH_3Cl_5]$ ($M = 465.62$)
Вычислено: % Ir = 41.47; Cl = 38.08.
Найдено: I % Ir = 41.48; Cl = 38.03.
II % Ir = 41.55; Cl = 38.23.

РУБИДИЕВАЯ СОЛЬ $Rb_2[IrNH_3Cl_5]$

Для получения рубидиевой соли 0.8 г $(NH_4)_2[IrNH_3Cl_5]$ растворялись в 50 см³ горячей воды, предварительно подкисленной 1.5 см³ концентрированной HCl, и к полученному раствору был прибавлен насыщенный на холода раствор 0.70 г хлорида рубидия. Сразу началось выпадение мелкокристаллической соли оливково-коричневого цвета, под микроскопом представляющей собою короткие призматические или октаэдрические кристаллы.

1) Раствор оставался в маленьком измерительном сосуде. Все остальные суточные измерения производились после стояния растворов в колбочках с притертой пробкой при комнатной температуре (около 16°) в течение указанного в таблице времени. Перед началом определения раствор переливался в сосуд для измерения электропроводности, который затем помещался в термостат с температурой 25°.



Соль отфильтрована, промыта сперва водою, а затем спиртом. Выход 0.62 г. Анализ воздушно-сухой соли дал следующие результаты:

0.1677 г соли дали 0.2150 г AgCl , откуда . . . $\text{Cl} = 31.61\%$.

Теоретически для $\text{Rb}_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$ ($M = 558.30$); $\text{Cl} = 31.72\%$.

ПРОИЗВОДНОЕ 1-ГО ОСНОВАНИЯ РЕЙЗЕ $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$

0.4 г $(\text{NH}_4)_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$ растворяется в 50 см³ горячей воды, подкисленной 1.0 см³ концентрированной HCl. Раствор быстро фильтруется и к горячему фильтрату прибавляется избыток раствора тетраммина платины $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$. Сразу выпадает светлый, зеленоватого цвета осадок, под микроскопом представляющий собою почти аморфное или, во всяком случае, крайне мелкокристаллическое вещество. Осадок отфильтровывается, промывается водою и затем спиртом. Выход 0.35 г.

Анализ воздушно-сухой соли дал следующие результаты:

I. 0.4136 г вещества дали 0.0677 г Pt + Ir и 0.1253 г AgCl .

II. 0.1679 г » » 0.1859 г AgCl .

Для $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$ ($M = 650.77$)

Вычислено: % Pt + Ir = 59.68; % Cl = 27.27.

Найдено: % Pt + Ir = 59.67; I — % Cl = 27.28.

II — % Cl = 27.29.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что действием уксусноаммониевой соли на растворимые хлороидиты удается внедрить во внутреннюю сферу последних молекулы аммиака.

2. Показано, что при действии уксусноаммониевой соли на комплексные хлороидиты внедрение аммиака во внутреннюю сферу идет не так легко и останавливается после замещения одного хлора на аммиак.

3. Получена аммонийная сольmonoаммиевого ряда $(\text{NH}_4)_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$.

4. Показано, что аммонийная придиевая соль $(\text{NH}_4)_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$ в водных растворах менее подвержена гидролизу, нежели аналогичная соль родия.

5. Показано, что в этом комплексе молекула аммиака очень прочно связана с центральным атомом придия.

6. Получена калиевая соль $\text{K}_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$.

7. Получена рубидиевая соль $\text{Rb}_2[\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$.

8. Получено производное 1-го основания Рейзе $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{IrNH}_3\text{Cl}_5]$.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Palmäger. Z. anorg. Ch., 10, 320—386 (1895); 13, 211 (1897); Ber. 22, 15 (1899).
2. C. Claus. J. f. prakt. Ch. 63, 99 (1854).
3. A. Werniger und de Vries. Ann. Ch., 364, 77 (1908).
4. В. В. Лебединский. Новый ряд аммиачных соединений родия. Известия Инст. по изучению платины и др. благородных металлов, 11, 5 (1933).
5. В. В. Лебединский. Известия Инст. по изучению платины и т. д. 12, 67 (1935).
(Поступило в редакцию 25 февраля 1937)