

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ И Е. В. ШЕНДЕРЕЦКАЯ

## О КОМПЛЕКСНЫХ ХЛОРОНИТРИТАХ РОДИЯ

Как известно, родий по своим химическим свойствам проявляет большую аналогию со стоящим под ним в периодической системе иридием. Близость химических свойств этих металлов, обусловленная одинаковым количеством электронов в двух последних слоях и близостью радиусов ионов при одинаковой их зарядности, заставляет все шире и шире изучать отдельные ряды комплексных соединений этих металлов, с тем, чтобы на основе этого изучения проследить влияние индивидуальной природы центрального иона металла на условия образования, стойкость и физико-химические свойства сходственных соединений.

Среди различных комплексных соединений родия и иридия комплексные нитриты этих металлов, благодаря работам Клауса (1), Гиббса (2), Ланга (3) и, главным образом, Лейдье (4), в настоящее время довольно широко изучены. Однако, несмотря на значительное число работ, посвященных этому вопросу, как показали наши наблюдения, здесь остается, повидимому, еще много недосказанного не только в отношении химических свойств этих соединений, но и самого состава комплексных нитритов родия и иридия. Освещению этого вопроса мы надеемся посвятить в ближайшее время специальную статью.

На ряду с чисто нитритными комплексами родия и иридия для последнего рядом авторов были получены также смешанные хлоронитриты. Впервые вопрос о возможности существования подобного рода соединений иридия был решен положительно благодаря работам указанных выше авторов — Гиббса, Лейдье, Ланга, а также работам Кеннессена (5) и, главным образом, Миолатти и Джильдини (6) и Де-Вриза (7).

Хотя в указанной литературе и описан ряд смешанных нитрохлоридов иридия, однако, основываясь на позднейших работах О. Де-Вриза, а также на работах Н. К. Пшеницына и С. Е. Красикова (8), мы должны признать, что по крайней мере до недавнего времени из смешанных нитрохлоридов иридия с достоверностью известны лишь соединения, отвечающие динитрохлоридам  $\text{Me}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_4]$  и тетранитрохлоридам  $\text{Me}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$ .

В 1933 г. Н. К. Пшеницыным и С. Е. Красиковым (8) была предпринята работа с целью критического пересмотра имевшегося в литературе материала по смешанным комплексным нитрохлоридам иридия, а также изыскания путей изолирования недостающих членов этого ряда соединений. Путем действия соляной кислоты на натриевый гексанитрит трехвалентного иридия Н. К. Пшеницыну и С. Е. Красикову удалось получить еще один из недостающих членов ряда комплексных хлоронитритов иридия, а именно мононитропентахлорид  $\text{Me}_3[\text{Ir NO}_2\text{Cl}_5]$  и охарактеризовать его в виде калиевой соли  $\text{K}_3[\text{Ir NO}_2\text{Cl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и в виде пропионатного пентаминхлорида иридия такого состава:  $[\text{Ir } 5\text{NH}_3\text{Cl}]_3 [\text{Ir NO}_2\text{Cl}_5]_2$ .

В отношении изучения комплексных нитрохлоридов родий до сих пор стоит особняком: до сих пор эти соединения не привлекали к себе внимания ученых. Если иридевые смешанные нитрохлориды, как мы видели,

выше, оказались довольно хорошо изученными, то для родия до сих пор вообще не было получено ни одного представителя ряда смешанных комплексных нитрохлоридов. А между тем эти соединения представляют значительный интерес как для выяснения вопросов прочности связи нитро-групп с центральным ионом металла в зависимости от химической индивидуальности последнего, так и для изучения вопроса о возможности более широкого распространения на комплексы родия существующих для других металлов закономерностей при замещении аммиаком и другими аминами кислых групп во внутренней сфере.

Нам удалось показать, что для родия возможно существование смешанных нитрохлоридов и что получение их может быть осуществлено различными путями. Однако не все возможные пути приводят к желаемой цели — изолированию индивидуальных химических соединений со строго определенным составом. Очень часто наблюдается образование смеси различного рода кристаллических продуктов, разделение которых благодаря их близкой растворимости представляет значительные трудности.

Мы испробовали следующие возможные пути:

1. Действие хлористого аммония на аммонийный гексанитрит родия  $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ . Как известно, при действии хлористого аммония на аммонийный гексанитрит родия наблюдается замена внутрисферных нитро-групп на ионы хлора.<sup>1</sup> Здесь мы варирировали количество молекул хлористого аммония, реагирующего с одной молекулой гексанитрородиата, а также условия реакции — концентрацию, температуру и время нагрева смеси. Наши опыты показали, что в этих условиях трудно получить какую-либо соль определенного состава: всегда получается смесь различного рода кристаллов, трудно поддающихся разделению при помощи кристаллизации.

2. Применение реакции Везе, основанной на взаимодействии комплексных нитритов с комплексными хлоридами. Эта реакция была использована Везе для получения смешанных нитрохлоридов палладия. Применение этого метода дало нам возможность получить мононитрохлорид родия  $\text{Me}_3[\text{Rh NO}_2 \text{Cl}_5]$  (см. ниже).

3. Действие соляной кислоты на комплексные гексанитриты родия. Применяя различные молекулярные количества  $\text{HCl}$ , мы хотели наблюдать последовательное замещение нитрогрупп внутри сферы на хлор и перейти, таким образом, к смешанным нитрохлоридам различного состава. Этот метод дал нам возможность, кроме указанного мононитрохлорида  $\text{Me}_3[\text{Rh NO}_2 \text{Cl}_5]$ , изолировать и тринитрохлорид  $\text{Me}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]$ .

Опыты велись следующим образом. К растворенному в воде натриевому гексанитриту родия прибавлялась соляная кислота в количестве от 1 до 9 мол.  $\text{HCl}$  на 1 атом  $\text{Rh}$ , и смесь нагревалась на водяной бане в течение 2—3 час. до полного удаления окислов азота. К охлажденному раствору прибавлялся хлористый калий, и полученный кристаллический осадок после перекристаллизации подвергался анализу.

Из ряда опытов можно было заметить, что с постепенным увеличением количества взятой соляной кислоты происходит изменение цвета реакционной смеси от бледно-желтого до малинового, что указывало на постепенно увеличивающееся число ионов хлора, входящих во внутреннюю сферу комплекса взамен вытесняемых оттуда нитрогрупп.

При действии 1 мол. соляной кислоты на 1 мол. гексанитрита в указанных выше условиях получить монохлорид нам не удалось: при прибавлении избытка хлористого калия к полученному после окончания реак-

<sup>1</sup> На этом основана возможность количественного определения нитритного азота по методу И. И. Черняева и Л. Ю. Генниг [см. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 11, 45 (1933)].

ции раствору моментально выпадал белый осадок, что указывало на то, что главная масса гексанитрокомплекса осталась неизмененной.

Правда, в слегка окрашенном в желтый цвет маточном растворе, после отфильтровывания калийного гексанитрата  $K_3[Rh(NO_2)_6]$  и выпаривания фильтрата на воздухе без нагревания, через 2—3 дня на дне начинают образовываться в очень незначительном количестве мелкие бледно-желтые кристаллы. Однако анализ этих кристаллов показал, что здесь мы все же не имели достаточно чистого продукта.

Против нашего ожидания, при действии 2 мол.  $HCl$  на 1 мол. натриевого гексанитрата родия, наряду с непрореагировавшим гексанитрите, главным продуктом реакции оказался тринитрохлорид  $Me_3[Rh(NO_2)_3Cl_3]$ , который мы охарактеризовали в виде сравнительно мало растворимой калиевой соли  $K_3[Rh(NO_2)_3Cl_3]$ .

Из других продуктов, которые нам удалось выделить этим путем, отметим мононитропентахлорид родия  $K_3[Rh NO_2 Cl_5]$ , сравнительно легко получаемый при действии на натриевый гексанитрит шестью и более молекулами соляной кислоты. Любопытно, что при действии большого избытка  $HCl$  (до 9 мол.) на гексанитрит родия при нагревании на водяной бане в течение 2—3 час. все же не удается полностью заменить внутри сферы все шесть нитрогрупп на ионы хлора.

Это показывает, что и у родия, так же как и у платины и иридия, наблюдается исключительно прочная связь последней нитрогруппы с центральным ионом комплексообразователя.

Полное замещение всех шести нитрогрупп на хлор внутри сферы и получение гексахлорородиата  $Me_3[RhCl_6]$  нам удавалось лишь при длительном, в течение нескольких часов, кипячении с большим избытком соляной кислоты и последующем выпаривании реакционной смеси на водяной бане досуха.

Любопытно также отметить, что для родиевых нитритов, в отличие от соответствующих соединений иридия, оказываются более доступными соединения, в которых внутри сферы находится нечетное число нитрогрупп — одна или три:  $Me_3[RhNO_2Cl_5]$  и  $Me_3[Rh(NO_2)_3Cl_3]$ . В то же время для иридия, как мы видели выше, наряду с пятизамещенным продуктом  $Me_3[Ir NO_2 Cl_5]$ , сравнительно легко могут быть изолированы также и соединения с четным числом нитрогрупп во внутренней сфере, а именно  $Me_3[Ir (NO_2)_2Cl_4]$  и  $Me_3[Ir (NO_2)_4Cl_2]$ .

Необходимо отметить также, что до сих пор ни в ряду родиевых смешанных нитрохлоридов, ни в ряду иридьевых не удалось изолировать соединения, где во внутренней сфере фигурировал бы только один хлор наряду с пятью нитрогруппами  $Me^I_3[Me^{III}(NO_2)_3Cl]$ . Последнее обстоятельство заставляет предполагать, что после того, как симметрия молекулы несколько нарушена благодаря вхождению в нее хотя бы одного атома хлора, молекула перестает быть устойчивой и дальнейшее внедрение ионов хлора и переход к тринитрохлориду  $Me_3[Rh(NO_2)_3Cl_3]$  становится для нее уже необходимым.

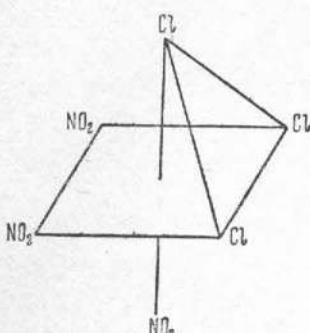
Нам оставалось далее выяснить вопрос о том, в каком порядке идет замещение нитрогрупп на ионы хлора при образовании тринитрохлорида родия: является ли полученный тринитрохлорид граневым (фиг. 1), или в нем хлоры расположены по ребру (фиг. 2).

Вопрос может быть до известной степени решен путем дальнейшего изучения свойств полученного тринитрата и его отношения к аммиаку или другим аминам.

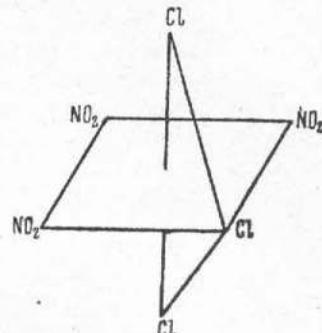
С этой целью нами были поставлены опыты для исследования действия аммиака на полученный тринитрохлорид родия.

При действии аммиака все три иона хлора оказались способными легко замещаться на аммиак с образованием триамминнитрата  $[Rh(NO_2)_3(NH_3)_3]$ ,

что указывало на то, что здесь, повидимому, мы имеем дело с граневым триамином (фиг. 3), так как только это предположение объясняет ту легкость, с какой все три атома хлора уступают свои места молекулам

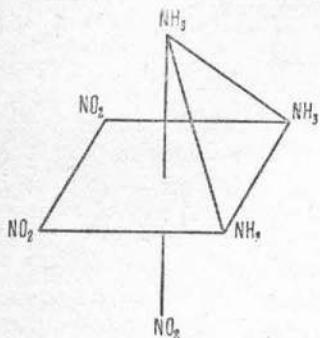


Фиг. 1

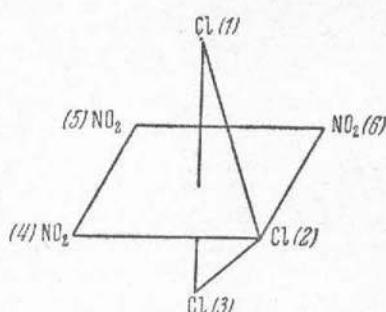


Фиг. 2

аммиака. В самом деле, если бы мы имели другой изомер, в котором ионы хлора расположены по ребру октаэдра (фиг. 4), то можно было бы предположить, что в отношении способности к замещению на аммиак хлор (2),



Фиг. 3



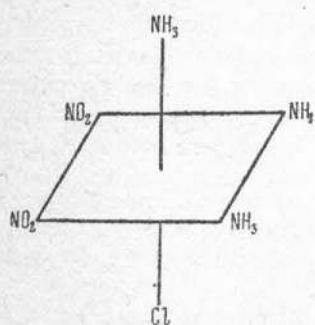
Фиг. 4

как лежащий против обладающей сильным транс-влиянием нитрогруппы, должен был бы легче замещаться на аммиак, чем два других иона хлора, и мы были бы вправе ожидать образования тринитродихлораммиачного комплекса родия  $\text{Me}_3[\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_2]$ .

Однако опыт показывает, что при действии аммиака на тринитрохлорид родия этот промежуточный монозамещенный продукт уловить не удается.

С другой стороны, если бы действительно мы имели здесь дело с изомером, в котором все три иона хлора расположены по ребру, то при энергичном воздействии избытка аммиака на такой тринитрохлорид мы должны были бы наблюдать замену на аммиак тех ионов хлора, которые расположены в транс-положении к кислым заместителям, т. е. Cl(1) и Cl(2) (фиг. 4).

Третий же хлор Cl(3), против которого после вхождения аммиака внутрь сферы не было бы уже кислого заместителя, должен был бы обладать большей устойчивостью, чем группа  $\text{NO}_2$  (6), лежащая в транс-положении к группе  $\text{NO}_2$  (4), и мы вправе были бы ожидать образования триамина строения, показанного на фиг. 5.



Фиг. 5

В этом триамине, наряду с двумя нитрогруппами, внутри сферы должен был бы оставаться еще один хлор, т. е. мы должны были бы получить смешанный динитрохлоридтриамин  $[Rh\ 3NH_3\ (NO_2)_2Cl]$ . А этого на самом деле нет: при действии избытка аммиака на тринитрохлорид мы получаем триаминнитрит родия  $[Rh\ 3NH_3\ (NO_2)_3]$ .

Поэтому мы позволяем себе высказать предположение, что полученные нами тринитрохлорид родия  $Mg_3[Rh\ (NO_2)_3Cl_3]$  и его аммиачное производное  $[Rh\ 3NH_3\ (NO_2)_3]$  имеют граневое строение, т. е. что все три нитрогруппы в них находятся на одной грани октаэдра.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### ТРИНИТРОХЛОРОРОДИАТ КАЛИЯ $K_3[Rh\ (NO_2)_3Cl_3]$

Для получения тринитрохлорида родия наиболее целесообразен, по нашим наблюдениям, следующий метод.

1.0 г  $Na_3[Rh\ (NO_2)_6]$  растворяется в 10.0 мл воды, к раствору добавляется конц. соляная кислота в количестве, отвечающем  $2-2\frac{1}{2}$  мол.  $HCl$  на каждый атом родия, и смесь в колбочке Эрленмейера, покрытой часовым стеклом, нагревается на водяной бане в течение 2—3 час. до полного исчезновения запаха окислов азота. К охлажденному раствору прибавляют 0.5 г  $KCl$  и смесь оставляют кристаллизоваться до другого дня. На другой день выпавшие кристаллы отсасываются, и кристаллический осадок подвергают перекристаллизации из воды.

Полученная соль представляет собой желтого цвета кристаллы в виде удлиненных призм, легко растворимых в воде.

Анализ этой соли дал следующие результаты:

I.	0.1180	г воздушно-сухой соли	дали	0.0265	г Rh	и	0.1092	г AgCl	
II.	0.1047	»	»	0.0232	» Rh	и	0.0957	» AgCl	
III.	0.1246	»	»	0.0279	» Rh				
IV.	0.1118	»	»	0.1036	» AgCl				
V.	0.1008	»	»	15.9	мл $N_2$	при $19.5^\circ C$	и	753	мм
VI.	0.1151	»	»	17.65	мл $N_2$	» $18.5^\circ C$	и	748.5	мм
VII.	0.1268	»	»	20.5	» $N_2$	» $25^\circ C$	и	722	мм [по методу Чарльзона и Геннинга (9)]
VIII.	0.1531	»	»	0.0852	г $K_2SO_4$				

Соль кристаллизуется без воды.

Для  $K_3[Rh\ (NO_2)_3Cl_3]$  ( $M = 464.62$ ):

Вычислено %	...	Rh	22.15	Cl	22.89	N	9.4	K	25.25
Найдено	...	I	22.46	I	22.84	I	9.11	»	24.99
		II	22.15	II	22.63	II	8.85		
		III	22.38	III	22.89	III	9.04		

Определение молекулярной электропроводности этой соли при  $25^\circ$ , любезно произведением М. М. Якшиным, дало следующие результаты:

$$\begin{array}{lll} v = 250 & 500 & 1000 \\ \mu = 398 & 425 & 440 \end{array}$$

Полученные данные хорошо согласуются с данными Вернера и Миолатти для электропроводности соединений, диссоциирующих с образованием четырех ионов.

#### ТРИАМИННИТРИТ РОДИЯ $[Rh\ 3NH_3\ (NO_2)_3]$

Если к раствору 1.0 г тринитрохлорида  $K_3[Rh\ (NO_2)_3Cl_3]$  в 20 мл воды прибавить 4—5 мл конц. раствора аммиака и смесь кипятить в течение 25 мин., то наблюдается образование бесцветных табличчатых кристаллов триаминнитрита  $[Rh\ 3NH_3\ (NO_2)_3]$ , количество которых увеличивается при охлаждении смеси.

Отфильтрованный и промытый холодной водой, а затем спиртом сухой осадок триамина весит в среднем 0.4 г, что отвечает примерно 64% теоретического выхода.

Анализ полученного триаминнитрита дал следующие результаты:

I. 0.1529 г	воздушно-сухой соли	дали 0.0536 г Rh
II. 0.1068 "	" "	0.0374 г Rh

При высушивании при 90° соль не изменяет веса.

Для  $[Rh\ 3NH_3(NO_2)_3]$  ( $M = 292.03$ ):

Вычислено % . . . . .	Rh — 35.24	N — 28.78
Найдено . . . . .	Rh — 35.09	
	» — 35.02	

Триаминнитрит практически нерастворим в холодной воде.

#### МОНОНИТРОХЛОРОРОДИАТ КАЛИЯ $K_3[Rh\ NO_2Cl_5]$

2.0 г гексанитрородиата натрия  $Na_3[Rh(NO_2)_6]$  растворяют в 20 мл воды и к полученному раствору прибавляют конц. HCl уд. веса 1.19 в количестве, отвечающем 9 мол. HCl на 1 грамм-атом Rh. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2—3 час. до полного исчезновения запаха окислов азота. Полученный гранатово-красный раствор охлаждают и к нему прибавляют 2.0 г твердого KCl. На другой день выпавшие кристаллы отсасываются и перекристаллизовываются из воды.

Под микроскопом соль представляет собой гранатово-красного цвета удлиненные призматические кристаллы.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

I. 0.1300 г	воздушно-сухой соли	дали 0.0305 г Rh и 0.2116 г AgCl
II. 0.1950 "	" "	» 0.0456 » Rh
III. 0.1421 "	" "	» 0.3114 » AgCl
IV. 0.1476 "	" "	» 0.2396 » AgCl
V. 0.1578 "	" "	» 0.2517 » AgCl
VI. 0.1238 "	" "	6.8 мл $N_2$ при 22°C и 749 мм [по методу Черняева и Генниг]
VII. 0.2233 "	" "	11.3 мл $N_2$ при 18°C и 748 мм
VIII. 0.1848 "	" "	10.4 мл $N_2$ » 19°C и 727 мм

Соль кристаллизуется без воды.

Для  $K_3[Rh\ NO_2Cl_5]$  ( $M = 443.56$ ):

Вычислено % . . . . .	Rh — 23.21	Cl — 39.96	N — 3.43
Найдено . . . . .	I — 23.46	I — 40.23	I — 3.11
	II — 23.38	II — 40.16	II — 2.92
	III — 40.15	III — 3.15	

IV — 39.89

Определение молекулярной электропроводности при 25°C, любезно произведенное М. М. Якшиным, дало следующие результаты:

v = 250	500	1000
$\mu = 386.6$	413.3	441.6
Спустя 48 час. $\mu =$	—653.3	756.6

Эти цифры показывают, что соль при диссоциации распадается на 4 иона и что она в сильной степени подвержена гидролизу, в результате которого через 48 час. в растворе образуется уже 5 ионов.

#### МОНОНИТРОХЛОРОРОДИАТ АММОНИЯ $(NH_4)_3[Rh\ NO_2Cl_5]$

Для получения этой соли мы воспользовались реакцией Везе и провели ее в следующих условиях. На 5 молей хлорородиата натрия  $Na_3[RhCl_6]$ , находящихся в водном растворе, мы действовали 1 молем

гексанитрита натрия  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ . Опыт был проведен в следующих условиях: 6.7 г  $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 1.0 г  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  растворялись в 20 мл воды, и смесь кипятилась на электрической плитке в течение нескольких часов (по мере упаривания вода добавлялась до прежнего уровня). Полученный раствор гранатово-красного цвета по охлаждении обрабатывался 2.3 г твердого  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Выпавший осадок в количестве 1.37 г перекристаллизовывался из воды и после высушивания на воздухе подвергался анализу.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

I.	0.1209 г	воздушно-сухой	соли	дали	0.0327 г	Rh
II.	0.1180 "	"	"	"	0.0318 "	Rh
III.	0.1453 "	"	"	"	0.2710 "	$\text{AgCl}$
IV.	0.1155 "	"	"	"	0.2162 "	$\text{AgCl}$
V.	0.1289 "	"	"	"	17.2 мл $\text{N}_2$ при 17°C и 738 мм	
VI.	0.1298 "	"	"	"	6.7 мл $\text{N}_2$ при 14°C и 774 "	

(по методу Черняева и Генниг).

Соль кристаллизуется без воды.

Для  $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh NO}_2 \text{Cl}_5]$  ( $M = 380.31$ ):

Вычислено %	Rh — 27.06	Cl — 46.61	$\text{N}_{\text{общ}} — 14.76$	$\text{N}_{\text{нитр}} — 3.68$
Найдено . . .	I — 27.09	I — 46.12	$\text{N}_{\text{общ}} — 15.25$	$\text{N}_{\text{нитр}} — 3.80$

II — 26.94 II — 46.30

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что для родия возможно образование аналогичных принию смешанных комплексных нитрохлоридов  $\text{Me}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_x \text{Cl}_y]$ .

2. Показано, что наиболее удобными методами для получения подобного рода соединений родия являются реакция соляной кислоты на гексанитрородиаты, а также реакция гексахлорородиата на гексанитрородиаты (реакция Везе).

3. Получен тринитрохлорородиат калия состава  $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3 \text{Cl}_3]$ .

4. Показано, что при действии аммиака на тринитрохлорородиат калия происходит замещение трех ионов хлора на три молекулы аммиака.

5. В связи с этим высказано предположение, что в молекуле тринитрохлорородиата нитрогруппы расположены на одной грани октаэдра.

6. Получен триамминитрит родия  $[\text{Rh } 3\text{NH}_3 (\text{NO}_2)_3]$ .

7. Получен мононитрохлорородиат аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh NO}_2 \text{Cl}_5]$ .

8. Подмечена для родия большая доступностьmono- и тринитрохлоридов в отличие от иридия, для которого наиболее доступны нитрохлориды с четным числом нитрогрупп во внутренней сфере комплекса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Claus C. J. f. prakt. Chem. [1], 80, 282, 309 (1860).
2. Gibbs W. J. f. prakt. Chem. [1], 91, 223 (1864); 94, 10 (1865). Ber., 4, 280 (1871).
3. Lang J. f. prakt. Chem. [1], 86, 295 (1862).
4. Leidié E. Ann. chim. [7], 26, 279 (1902); С. р., 132, 1582 (1902). Bull. Soc. Chim. [3], 27, 936 (1902).
5. Queppessen. Bull. Soc. Chim. [3], 33, 1308 (1905).
6. Miolatti u. Gialdini. Gazz. chim. ital. [2], 32, 513 (1902).
7. De Vriez O. Inaugural Dissertation. Leiden, 1908. Lieb. Ann., 364, 77 (1909).
8. Шеницын Н. К. и Красиков С. Е. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 11, 13 (1933).
9. Черняев И. И. и Генниг Л. Ю. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 11, 45 (1933).

Поступило в редакцию 25 января 1940 г.

