

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и Е. В. ШЕНДЕРЕЦКАЯ

## НОВЫЙ РЯД АММИАЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ

Координационная теория А. Вернера предусматривает для трехвалентного родия возможность существования следующих аммиачных комплексных соединений с различным содержанием молекул аммиака во внутренней сфере:

1) $\text{Me}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]$	моноаминовый ряд
2) $\text{Me}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$	диаминовый »
3) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]$	триаминовый »
4) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$	тетрааминовый »
5) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$	пентааминовый »
6) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$	гексааминовый »

Аммиачные соединения гексааминового ряда были изучены Иергенсом [1], пентааминового ряда — Клаусом [2] и Иергенсом [3]. Производные же тетрааминового, триаминового и моноаминового рядов были описаны впервые одним из нас [4, 5].

Таким образом, до последнего времени в указанном ряду аммиачных соединений родия отсутствовал один член, а именно, соединения диаминового ряда  $\text{Me}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$ .

В настоящее время нам удалось, наконец, заполнить этот пробел и тем самым доказать возможность реального существования всех предсказанных А. Вернером рядов аммиачных соединений трехвалентного родия.

Причиной тому, что этот ряд соединений так долго оставался не полученным, является, повидимому, исключительно большая растворимость и малая устойчивость солей этого ряда, в особенности соответствующих хлоридов  $\text{Me}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ . Кроме того, трудность изолирования этого класса соединений обусловлена специфичностью реакции взаимодействия аммиака с хлоридами родия, при которой всегда наблюдается стремление к одновременному образованию продуктов с различным количеством молекул аммиака во внутренней сфере комплекса; поэтому изолирование какого-либо одного из этих продуктов в связи с их сравнительно близкой растворимостью представляет значительное затруднение.

Наконец, трудность дозирования аммиака при взаимодействии с хлоридами родия является также одной из причин, почему до сих пор не было получено ни одного представителя этого недостающего ряда аммиачных соединений родия.

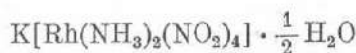
Сравнивая прочность связи центрального иона родия с различными кислотными группами, стоящими во внутренней сфере комплекса, мы видим, что нитрогруппа связана с центральным ионом родия значительно прочнее, нежели ионы хлора. Изучая действие аммиака на комплексные гексанитриты родия  $\text{Me}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ , одним из нас было показано [6], что реакция внедрения молекул аммиака во внутреннюю сферу гексанитрита родия идет медленно, доходит только до трехзамещенного продукта  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  и на этом останавливается; более высоко замещенных аммиаком продуктов для нитросоединений родия получить при прямом действии аммиака не удается.

Исходя из этих наблюдений, мы решили провести опыты по непосредственному действию водного аммиака на впервые изолированный нами [7] смешанный аммонийно-натриевый гексанитрит родия  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  с тем, чтобы исследовать возможность получения соединений диаминового ряда.

Нам удалось показать, что если реакцию действия аммиака на гексанитрит родия прекратить в момент начала образования триамина  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ , то можно, отфильтровав мало растворимый триаминнитрит, иметь в маточном растворе соединения диаминового ряда  $\text{Me}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ . Действительно, нам удалось охарактеризовать этот ряд в виде сравнительно мало растворимых солей, калиевой  $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  и цезиевой  $\text{Cs}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ , а также в виде производного 1-го основания Рейзе  $[\text{Pt}_4\text{NH}_3][\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Калиевая соль диаминнитрита родия



Для получения этой соли 5 г чистого аммонийно-натриевого гексанитрита родия  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  кипятилось 15—20 мин. с 100 мл воды и 3 мл концентрированного аммиака на электрической плитке до полного растворения. Полученный раствор охлаждался, в случае надобности отфильтровывался от выпавших кристаллов триамина  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  и затем к нему прибавлялось 4.5—5 г твердого хлористого калия. Выпавший при этом очень небольшой осадок мало растворимого калийного гексанитрита родия быстро отфильтровывался и раствор оставлялся для кристаллизации. Сравнительно скоро начинали выпадать крупные ромбические, прекрасно образованные кристаллы калиевой соли диаминнитрита родия  $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , обладающие большим лучепреломлением. Через 1—2 дня соль отфильтровывалась, промывалась небольшим количеством ледяной воды и затем спиртом. Выход соли достигал 2.25—2.50 г.

Анализ полученной калиевой соли дал следующие результаты:

0.2412 г воздушно-сухой соли при 100°	потеряли в весе	0.0062 г
0.1232 »	»	» 0.0030 »
0.1594 »	»	» 0.0040 »
0.2052 »	»	» 0.0050 »
0.2071 »	»	» 0.0058 »
0.1088 »	дали	0.0304 г Rh
0.1186 »	»	0.0319 » Rh
0.1106 »	»	0.0255 » $\text{K}_2\text{SO}_4$
0.1188 »	»	0.0258 » $\text{K}_2\text{SO}_4$
0.1117 »	»	0.0251 » $\text{K}_2\text{SO}_4$
0.1483 »	»	29.9 мл $\text{N}_2$ при 18° и 753 мм
0.0971 »	»	19.8 » $\text{N}_2$ » 21° » 742 »
0.1170 »	»	23.5 » $\text{N}_2$ » 19° » 761 »
0.1387 »	»	36.1 » $\text{N}_2$ » 24° » 745 » (по Черняеву)
0.1300 »	»	34.9 » $\text{N}_2$ » 20° » 758 » (по Черняеву)

Для  $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

( $M = 369.12$ ):

Вычислено %: $\text{H}_2\text{O}$ — 2.44; Rh — 27.88; K — 10.60; $\text{N}_{\text{нитр}}$ — 15.18; $\text{N}_{\text{общ}}$ — 22.77
Найдено %: $\text{H}_2\text{O}$ I — 2.57; Rh I — 27.93; K I — 10.34; $\text{N}_{\text{нитр}}$ I — 14.965; $\text{N}_{\text{общ}}$ I — 22.95
II — 2.44 II — 28.12 II — 9.74 II — 15.58 II — 23.11
III — 2.51 III — 10.16 III — 22.98
IV — 2.44
V — 2.80

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

$\nu$ . . . . .	250	500	1 000	2 000
$\mu$ . . . . .	97.9	107.1	110.4	118.2

Эти данные подтверждают справедливость приписываемой полученной калиевой соли координационной формулы  $K[Rh(NH_3)_2(NO_2)_4] \cdot \frac{1}{2} H_2O$ , так как хорошо укладываются в пределах величин молекулярной электропроводности для электролитов, диссоциирующих в водном растворе на два иона.

Кристаллографические измерения, любезно выполненные по нашей просьбе Э. Е. Буровой, дали следующие результаты.

Соль кристаллизуется в триклинной сингонии. Вид симметрии пинакоидальный (см. фиг. 1). Оптические константы кристаллов следующие:  $N_g - 1.716$ ,  $N_m - 1.690$ ,  $N_p - 1.612$ ;  $2V = -62^\circ$ .



Фиг. 1.

### Цезиевая соль диаминнитрата родия



Цезиевая соль может быть получена аналогично калиевой соли кипячением гексанитрата родия с разбавленным аммиаком до полного растворения и осаждением полученного раствора, после его охлаждения и фильтрования, раствором хлористого цезия.

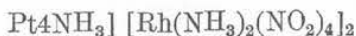
Цезиевая соль выпадает в более мелких, нежели калиевая соль, кристаллах. Она значительно менее растворима, чем калиевая соль.

Анализ полученной цезиевой соли дал следующие результаты.\*

0.1136 г соли дали	0.0258 г Rh
0.1124 » » »	0.0442 » $Cs_2SO_4$
0.1293 » » »	27.7 мл $N_2$ при 23° и 751 мм (по Черняеву)

Для $Cs[Rh(NH_3)_2(NO_2)_4]$		$(M = 459.09)$ :	
Вычислено %	Rh — 22.41	Cs — 28.58	$N_{нитр}$ — 12.20
Найдено %	Rh — 22.71	Cs — 28.88	$N_{нитр}$ — 12.20

### Производное 1-го основания Рейзе



Эта соль получается аналогично соответствующей калиевой соли. Раствор, полученный после кипячения аммонийно-натриевого гексанитрата родия  $(NH_4)_2Na[Rh(NO_2)_6]$  с водным аммиаком и отфильтровывания выпавшего при охлаждении триаминнитрата  $[Rh_3NH_3(NO_2)_3]$ , обрабатывается избытком хлорида 1-го основания Рейзе. При этом довольно быстро выпадает белый кристаллический осадок, под микроскопом представляющий

\* Часть анализов выполнена студенткой ЛХТИ Тихоновой.

собою неправильные шестигранные таблички. Соль может быть перекристаллизована из горячей воды.

Анализ полученной соли дал следующие результаты (соль кристаллизуется без воды):

0.1033 г соли дали	0.0458 г	Pt + Rh
0.1036 » » »	0.0451 »	Pt + Rh
0.1087 » » »	0.0479 »	Pt + Rh
0.1113 » » »	0.0493 »	Pt + Rh
0.0723 » » »	14.9 мм	N <sub>2</sub> при 24° и 751 мм
0.0833 » » »	17.2 »	N <sub>2</sub> » 21° и 749 »
0.1157 » » »	25.0 »	N <sub>2</sub> » 20.6° и 749 мм (по Черняеву)
0.1046 » » »	22.6 »	N <sub>2</sub> » 22.5° и 745.6 мм (по Черняеву)

Для [Pt<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>] [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (M = 905.37)

Вычислено %	Pt + Rh	— 44.30	N <sub>общ</sub>	— 24.75	N <sub>нитр</sub>	— 12.38
Найдено %	Pt + Rh	I — 44.12	N <sub>общ</sub>	I — 23.39	N <sub>нитр</sub>	I — 12.37
		II — 43.45		II — 23.57		II — 12.54
		III — 44.10				
		IV — 44.29				

### ВЫВОДЫ

- Показана возможность существования аммиачных соединений родия, отвечающих диаминовому ряду  $Me[Rh(NH_3)_2X_4]$ .
- Получена калиевая соль диаминнитрита родия состава  $K[Rh(NH_3)_2(NO_2)_4] \cdot \frac{1}{2}H_2O$ .
- Получена цезиевая соль диаминнитрита родия состава  $Cs[Rh(NH_3)_2(NO_2)_4]$ .
- Получено производное 1-го основания Рейзе  $[Pt_4NH_3][Rh(NH_3)_2(NO_2)_4]_2$ .
- Полученные соединения заполняют существовавший до сих пор пробел в ряду аммиачных соединений родия.

### ЛИТЕРАТУРА

- Jörgensen S. M., J. prakt. Chem. [2], 44, 50 (1891).
- Claus C., Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat, 1854. [Русский перевод — см. Изв. Инст. по изучению платины АН СССР, вып. 6, 365 (1928).]
- Jörgensen S. M., J. prakt. Chem. [2], 25, 347 (1882); 27, 450 (1883); 34, 398 (1886).
- Лебединский В. В. Новый ряд аммиачных соединений родия. Изв. Инст. по изучению платины АН СССР, вып. 41, стр. 5.
- Лебединский В. В. Об аммиачных соединениях родия. Изв. Инст. по изучению платины АН СССР, вып. 12, стр. 67 (1935).
- Лебединский В. В. *Loco cit.*
- Лебединский В. В. и Шендерецкая Е. В. О комплексных хлоронитритах родия. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 17, 89 (1940).