

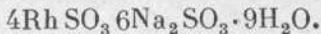
В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и Е. В. ШЕНДЕРЕЦКАЯ

## НОВЫЕ СУЛЬФИТОАММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ

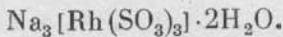
### *Статья I*

Способность родия к образованию с сульфитами и бисульфитами щелочных металлов двойных солей была впервые подмечена Бунзеном [1] (1868).

Бунзен показал, что, при прибавлении сульфита натрия к раствору, содержащему смесь хлорородиевой и хлороиридиевой кислот, уже на ходу выпадает аморфный осадок лимонно-желтого цвета, представляющий собой комплексный сульфит родия. Позднее (в 1890 г.) К. Зейберт и К. Коббе [2] подвергли анализу выделенное Бунзеном сульфито-родиевое соединение и отнесли его к производным двухвалентного родия, приписав ему такой состав:



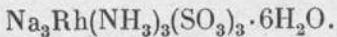
П. Пфейффер [3], редактируя посмертное издание «Новых воззрений» А. Вернера, пытался насилием втиснуть это соединение в рамки координационной теории и приписывал этому соединению, без достаточных к тому оснований, формулу, в которой родий является трехвалентным:



В 1933 г. Г. Рейлен и В. Гюн [4] повторили опыты Р. Бунзена и пришли к заключению, что это соединение является смешанным сульфитосульфатом родия, переменного состава.

Валентность центрального атома родия им с достоверностью установить не удалось: они готовы были считать здесь родий даже двухвалентным.

В 1938 г. В. В. Лебединский и Н. Н. Мясоедов [5] вновь поставили опыты по изучению состава упомянутого выше сульфитного соединения родия. Для получения сульфитной соли родия был взят 33% раствор бисульфита натрия и прилит в избытке к 5% раствору хлорородиата аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$ . В результате прогревания полученной смеси на водяной бане до полного обесцвечивания раствора наблюдалось образование почти чисто-белого цвета аморфного осадка сульфитного соединения родия. Однако установить непосредственно его состав авторам не удалось, так как состав его колебался в зависимости от условий получения. С целью решения вопроса о валентности родия в этом соединении В. В. Лебединский и Н. Н. Мясоедов изучали взаимодействие полученной сульфитной соли родия с аммиаком. В результате этих исследований указанными авторами был выделен триамминтрисульфит родия следующего состава:



Таким образом, вопрос о валентности родия в исходном комплексном сульфите нашел однозначное решение: родий в своих сульфитосолях является трехвалентным.

На основании определения молекулярной электропроводности, а также изучения ряда других производных этого соединения (цинковой и гуанидиновой соли), В. В. Лебединский и Н. Н. Мясоедов показали, что один из ионов натрия находится во внутренней сфере и является связанным с сульфитогруппой. Это свидетельствует о том, что триамминсульфиту родия необходимо приписать следующую координационную формулу:

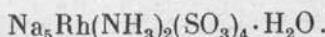


В настоящей работе мы поставили себе задачу продолжить эти исследования и изучить действие сульфита натрия на некоторые аммиачные соединения родия.

Прежде всего, мы подвергли изучению вопрос о возможности замены хлора в триамминхлориде  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  на сульфитогруппы с целью получения соответствующего триамминсульфита и сравнения последнего с триамминсульфитом В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова.

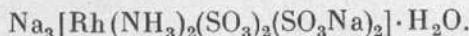
При прибавлении триамминхлорида родия  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  к кипящему насыщенному раствору сульфита натрия наблюдалось сперва растворение триамминхлорида, а затем, при дальнейшем кипячении, происходило образование белого мелкокристаллического осадка.

Анализ последнего показал нам, что вместо ожидаемого триамминсульфита В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова  $\text{Na}_3\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  мы совершенно неожиданно получили диамминтетрасульфит такого состава:



Получение этого соединения указывало нам, что наряду с замещением трех хлоров во внутренней сфере, произошло одновременно также и замещение одного из внутрисферных аммиаков.

Определение молекулярной электропроводности, любезно выполненное М. М. Якшиным, показало, что полученное соединение в водном растворе диссоциирует только на четыре иона, откуда мы должны были сделать заключение, что два иона натрия находятся во внутренней сфере и являются, повидимому, связанными с сульфитогруппами. Следовательно, полученному нами диамминтетрасульфиту должна быть приписана такая координационная формула:

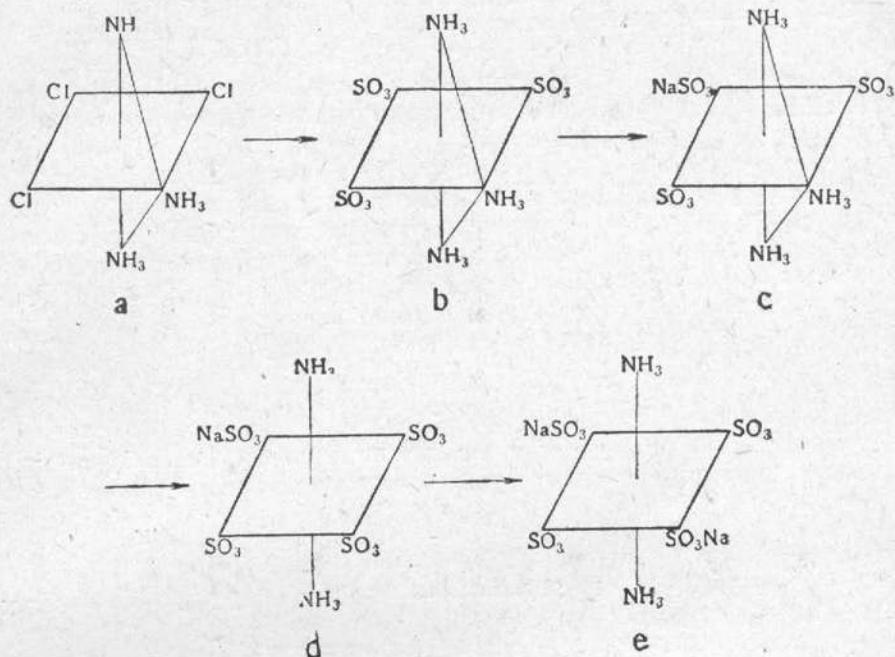


Факт получения указанного соединения является в высшей степени любопытным, так как это еще раз подтверждает высказанное ранее одним из нас положение, что в сульфитокомплексах родия (а также и иридия [8]) наблюдается какая-то закономерность в тенденции внутрисферных сульфитогрупп втягивать во внутреннюю сферу ионы натрия и прочно их удерживать около себя. Далее, факт вытеснения одного, и только одного, аммиака из внутренней сферы показывает, что из трех аммиаков один аммиак находится, повидимому, в несколько отличном от двух других молекул аммиака положении.

Если, возвращаясь к высказанной ранее одним из нас [6] мысли о граневом строении триамминхлорида родия, допустить, что одна из сульфитогрупп, вошедших во внутреннюю сферу и заменивших атомы хлора, притягивает к себе из внешней сферы ион натрия и образует при этом три-

вом строении исходного триамминхлорида. Посмотрим, что было бы, если бы наш исходный триамминхлорид имел не граневое строение и молекулы аммиака в нем были бы расположены по ребру октаэдра (фиг. 3). Как тогда можно было бы себе представить процесс перехода от триамминхлорида к диамминтетрасульфиту?

После замещения всех трех атомов хлора на  $\text{SO}_3$ -группы, одна из  $\text{SO}_3$ -групп должна была бы втянуть в свою орбиту ион натрия и образовать прочную группировку  $\text{SO}_3\text{Na}$ . Опыт показывает, что из трех молекул



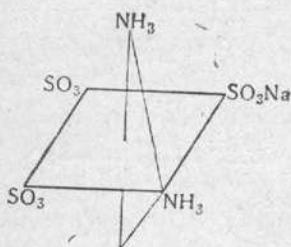
Фиг. 4.

амиака только одна является лабильной. Надо считать, что таковою является именно та молекула, которая находится в трансположении к особой группе  $\text{SO}_3$ , а таковой «особой» группой  $\text{SO}_3$  будет, повидимому, та, которая притянула к себе из внешней сферы ион натрия. После замены одного из аммиаков на  $\text{SO}_3$ -группу вопрос о том, которая из трех  $\text{SO}_3$ -групп присоединит к себе ион  $\text{Na}^+$  уже решается однозначно, а именно это будет та  $\text{SO}_3$ -группа, которая находится в трансположении к первой  $\text{SO}_3\text{Na}$ -группе, так как иначе оставалось бы непонятным, почему во внутреннюю сферу не втягивается третий и четвертый ионы натрия (фиг. 4). Итак в этом случае триамминсульфит В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова должен был иметь строение «по ребру» (фиг. 4, с), а наш диамминтетрасульфит  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  должен иметь симметричное трансстроение (фиг. 4, е).

При допущении расположения молекул аммиака и в исходном триамминхлориде «по ребру», можно, конечно, сделать и другое предположение, а именно, что после замещения всех трех хлоров на  $\text{SO}_3$ -группы и образования триаммин сульфита В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова, ион натрия из внешней сферы притягивается к той  $\text{SO}_3$ -группе, которая будет находиться в трансположении к другой  $\text{SO}_3$ -группе, а не к аммиаку. Тогда триамминсульфит В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова должен был бы иметь несимметричное строение, с положением трех мол-

лекул аммиака «по ребру» и с цисположением двух  $\text{SO}_3$ -групп (фиг. 5).

Но тогда из трех молекул аммиака, стоящих во внутренней сфере, наиболее лабильной окажется та, которая находится в трансположении к группе  $\text{SO}_3$ . Эта молекула при действии избытка  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и должна была бы замещаться на группу  $\text{SO}_3$ . Если в образовавшемся соединении второй ион натрия притянутся той  $\text{SO}_3$ -группой, которая находится

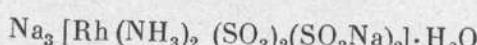


Фиг. 5.

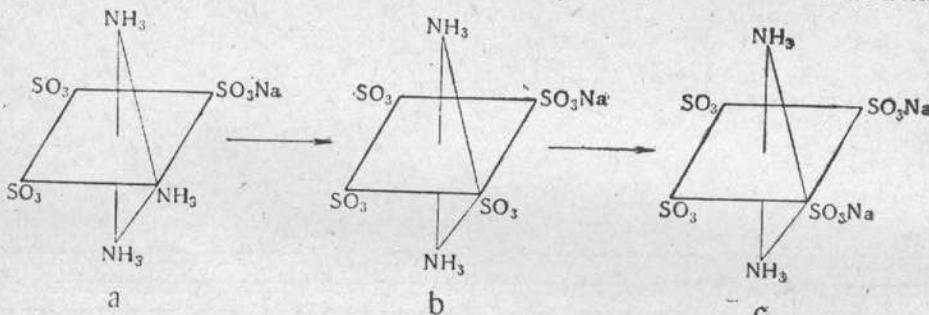
в трансположении к  $\text{SO}_3$ -группе, мы получим несимметричный трансдиамминтетрасульфит (фиг. 6, с), если же второй ион натрия будет притянут  $\text{SO}_3$ -группой, находящейся в трансположении к  $\text{SO}_3\text{Na}$ -группе, то наш диамминтетрасульфит опять будет иметь симметричное трансстроение, обозначенное буквой с (фиг. 4).

Итак, для триаммина В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова, повидимому, возможны следующие три конфигурации (фиг. 7), а для нашего диамминтетрасульфита возможны конфигурации: фиг. 2, фиг. 4, е, фиг. 6, с.

Для того, чтобы ближе подойти к решению вопроса о строении полученного нами диамминтетрасульфита родия

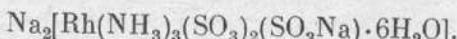


и к вопросу о конфигурации триамминсульфита В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова, мы решили прежде всего изучить действие аммиака на наш

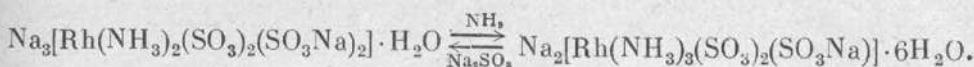


Фиг. 6.

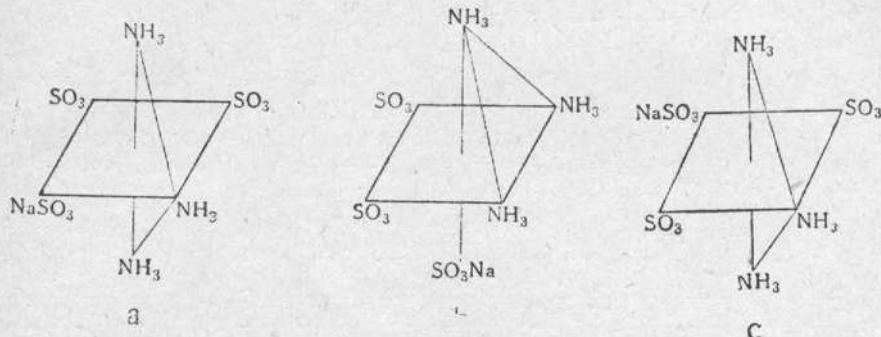
диаммин с тем, чтобы от него перейти к триаммину и сравнить свойства этого триамминсульфита с триамминсульфитом В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова. С другой стороны, мы решили, действием сульфита натрия на триамминсульфит В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова, попытаться получить наш диамминтетрасульфит. Оказалось, что, если действовать на наш диамминтетрасульфит избытком аммиака при нагревании, то он переходит в раствор, и из такого раствора путем выпаривания могут быть получены типичные ромбические кристаллы триамминсульфита В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова. Анализ этих кристаллов подтверждает приписываемую ему формулу



Наконец, если на триамминсульфит В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова действовать сульфитом натрия, то наблюдается вытеснение одной молекулы аммиака из внутренней сферы и образование диамминтетрасульфита:

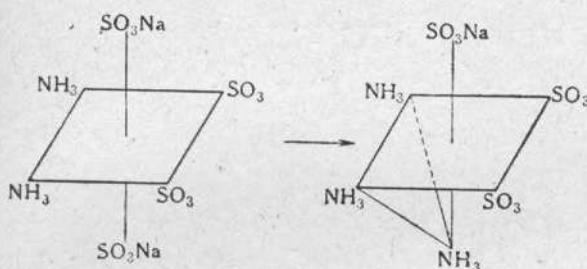


Если диамминтетрасульфит обладает цисстроением, фиг. 8, то переход от диамминтетрасульфита к триамминсульфиту В. В. Лебединского и

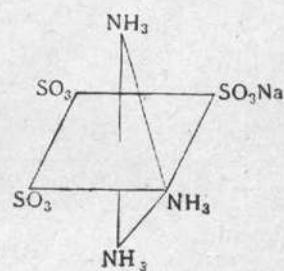


Фиг. 7.

Н. Н. Мясоедова должен осуществляться именно за счет повышенного трансвлияния  $\text{SO}_3\text{Na}$ -группы путем замещения одной из этих групп мо-



Фиг. 8.



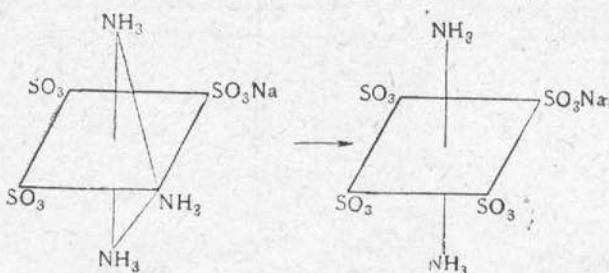
Фиг. 9.

лекулой аммиака. В результате этого взаимодействия должен получиться опять граневый триамминсульфит В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова (фиг. 8). Если бы диамминтетрасульфит имел симметричное трансстроение (фиг. 4), то переход к триамминсульфиту В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова возможен был бы, повидимому, только в направлении обратном тому, которое указано в схеме (фиг. 4). В этом случае триамминсульфит В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова должен был бы иметь строение «по ребру» (фиг. 4, с). Однако это строение внутренней сферы молекулы триамминсульфита должно быть, повидимому, исключено по той причине, что при его допущении остается непонятным, почему при действии на него избытка аммиака не происходит замещения на аммиак еще одной из кислых групп  $\text{SO}_3$ , стоящих друг к другу в трансположении, и почему при этом не образуется тетраммин.

По тем же соображениям, повидимому, должна быть исключена для триаммина и конфигурация с несимметричным трансстроением (фиг. 6, с), а также симметричная трансконфигурация (фиг. 4, е) нашего диамминтетрасульфита. Совершенно аналогичные рассуждения заставляют нас сделать вывод о граневом строении исходного триамминхлорида.

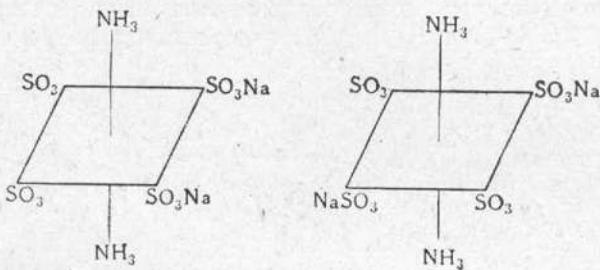
Наконец, если бы триамминсульфит В. В. Лебединского и Н. Н. Мя-

соедова имел такое строение (фиг. 9), то, при действии сульфита натрия, в нем должен был бы заместиться аммиак, стоящий против группы  $\text{SO}_3$ . Казалось бы, что это, прежде всего, говорило бы против нашего допущения о более сильном трансвлиянии  $\text{SO}_3\text{Na}$ -группы (фиг. 10).



Фиг. 10.

Далее при решении вопроса о том, которая из  $\text{SO}_3$ -групп притягивает к себе ион  $\text{Na}^+$ , возможны были два решения: ион  $\text{Na}^+$  становится либо в цис-, либо в трансположение к группе  $\text{SO}_3\text{Na}$ . Тогда возможны два изомера (фиг. 11).



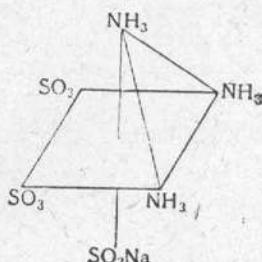
Фиг. 11.

Однако получение обоих этих изомеров в наших условиях является мало вероятным, так как при действии избытка аммиака они должны были бы легко перейти в тетраммин, а этого мы не наблюдаем. Последнее обстоятельство говорит, таким образом, против строения «по ребру» триаммина В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова и в то же время говорит в пользу нашего допущения о более сильном трансвлиянии  $\text{SO}_3\text{Na}$ -группы по сравнению с  $\text{SO}_3$ -группой.

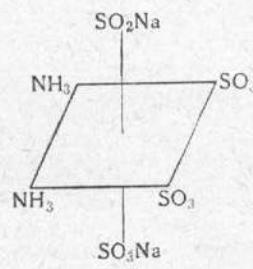
Итак, если остановку реакции внедрения аммиака во внутреннюю сферу комплекса на трехзамещенном продукте (триамминсульфите В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова) можно принять как указание на отсутствие во внутренней сфере двух кислых групп, находящихся в трансположении друг к другу, то можно сделать заключение, что из всех возможных конфигураций, для триамминсульфита В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова наиболее вероятной является конфигурация с граневым расположением молекул аммиака (фиг. 12). Что же касается строения полученного нами диамминтетрасульфита, то для него также остается, повидимому, единственную допустимую цисконфигурацию, представленная фиг. 13.

Таким образом, мы приходим к заключению, что поскольку, при действии аммиака на диамминтетрасульфит  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , происходит образование триамминсульфита В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова с граневым строением за счет отщепления одной группы  $\text{SO}_3\text{Na}$  и замены ее на аммиак, поскольку становится очевидным, что вы-

ставленное нами выше положение о повышенном трансвлиянии  $\text{SO}_3\text{Na}$ -группы по сравнению с таковым для  $\text{SO}_3$ -группы можно считать справедливым. В самом деле, повидимому, независимо от того, какую конфигурацию мы не приняли бы для нашего диамминтетрасульфита, (цик)



Фиг. 12.



Фиг. 13.

или (транс), в обоих случаях отходит одна и та же группа  $\text{SO}_3\text{Na}$ , находящаяся в трансположении к другой такой же группе.

В заключение мы хотели бы отметить еще одну интересную особенность изучаемых нами сульфитоаммиачных соединений родия. Эта особенность заключается в отщеплении молекул аммиака одновременно с отщеплением  $\text{SO}_3$ - и  $\text{SO}_3\text{Na}$ -групп при действии соляной кислоты на сульфитоаммиачные соединения родия. Еще В. В. Лебединский и Н. Н. Мясоедов [4] подметили, что при действии соляной кислоты при нагревании на полученный ими триамминсульфит происходит образование гексахлорида родия, что указывает не только на заменяемость хлорами групп  $\text{SO}_3$  и  $\text{SO}_3\text{Na}$ , но и на одновременное вытеснение всех трех молекул аммиака из внутренней сферы. Та же картина наблюдалась нами при действии соляной кислоты и на диамминтетрасульфит.

Повидимому, такая непрочная связь молекул аммиака с центральным ионом комплексообразователя, при наличии во внутренней сфере сульфитогрупп, является довольно закономерной и, по всей вероятности, может быть объяснена сильным трансвлиянием этих групп, ведущим к значительному ослаблению связи молекул аммиака с центральным ионом комплексообразователя. Эта закономерность, повидимому, является общее и для других платиновых металлов и, в частности, для самой платины. Действительно, этим, вероятно, и нужно объяснить неудавшуюся попытку И. И. Черняева и А. М. Рубинштейна [3] перейти от триамминсульфита Стромгольма  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3]$  к триамминхлориду Клеве  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}] \text{Cl}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ:

#### 1. Диамминтетрасульфит родия $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Для получения описываемого здесь диамминтетрасульфита нами был взят триамминхлорид родия  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  и свежеприготовленный нейтральный сульфит натрия.

Реакция получения диамминтетрасульфита протекает в следующих условиях: к нагретому до кипения свежеприготовленному 16% раствору сульфита натрия прибавляется маленькими порциями триамминхлорид родия. Примерно к 180 мл 16% раствора сульфита натрия было прибавлено 0.7 г триамминхлорида родия. Триамминхлорид прибавлялся к кипящему раствору сульфита натрия до тех пор, пока не появлялась белая, едва заметная, муть. После этого прибавление триамминхлорида прекра-

щалось, и раствор кипятился до тех пор, пока на дне не появлялся белый тяжелый осадок. Было подмечено, что при продолжительном кипячении образуются более крупные кристаллы (призматической формы), и реакция проходит полнее. После охлаждения осадок отфильтровывается, промывается водою, затем спиртом и высушивается на воздухе. Выход 1.0 г.

Под микроскопом диамминтетрасульфит представляет собою мелко-кристаллическую соль, имеющую форму плоских продолговатых палочек. Соль очень мало растворима в воде.

Анализ воздушно-сухой соли дал следующие результаты:

1. 0.1066 г соли дали 0.0187 г Rh и 0.1660 г BaSO<sub>4</sub>
2. 0.1210 » » 0.0212 » Rh
3. 0.1190 » » 0.0212 » Rh
4. 0.1055 » » 0.06135 » Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>
5. 0.1144 » » 0.0200 » Rh и 0.1811 г Ba SO<sub>4</sub>
6. 0.12035 » » 0.0205 » Rh и 0.19005 г Ba SO<sub>4</sub>
7. 0.11785 » » 0.0210 » Rh и 0.0704 г Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>
8. 0.1011 г при температуре 16° и 747 мм давления дали 4.1 мл N<sub>2</sub>
9. 0.1409 » » 16° » 752.5 мм » » 6 » N<sub>2</sub>
10. 0.36075 » » 100°C теряют в весе 0.00995 H<sub>2</sub>O

Для Na<sub>3</sub>[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O ( $M = 589.86$ )

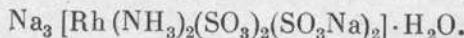
Вычислено % . . .	Rh 17.43	S 21.69	N 4.74	Na 19.48	H <sub>2</sub> O 3.05
Найдено % . . .	17.54	21.38	4.70	19.34	2.77
	17.47	21.73	5.00	18.82	
	17.03	21.68			
	17.53				
	17.52				
	17.81				

Отношение . . . Rh:S:N:Na:H<sub>2</sub>O = 1:3.97:2.4.88:0.9

Определение молекулярной электропроводности при 25°C раствора диамминтетрасульфита родия было любезно произведено М. М. Якиным и дало следующие результаты:

$\nu$ , л/М	$\mu\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$	$\nu$ , л/М	$\mu\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$
1000	388.10	8000	484.80
2000	397.60	16000	551.04
2500	397.25	20000	593.20
4000	434.40	32000	639.00
5000	440.25	40000	598.00

Эти данные говорят за то, что здесь мы имеем дело с четырехионным электролитом и что нашему диамминтетрасульфиту мы действительно должны приписать следующую координационную формулу:



Испытание раствора, стоявшего в течение 30 часов при комнатной температуре, изменения электропроводности не показало. Выдерживание в термостате при 25° в течение 5 часов также не дало изменения величины молекулярной электропроводности.

При разбавлении 16 000 л/М в растворе уже содержится, повидимому, пять ионов, а при разбавлении 32 000—40 000 л/М — шесть ионов. С разбавлением, как мы видим из таблицы,  $\mu$  возрастает, что указывает на миграцию четвертого и пятого иона натрия во внешнюю сферу.

Следует отметить следующие свойства диамминтетрасульфита родия:

1. Диамминтетрасульфит родия растворяется в кипящем амиаке, и при охлаждении из полученного раствора выпадает триамминсульфит родия  $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соль В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова).

2. При нагревании с концентрированной соляной кислотой соль растворяется с образованием вишнево-красного раствора гексахлорородиата, что указывает на отщепление всех внутрисферных аддендов и замену их на хлор.

3. Диамминтетрасульфит растворяется в растворе тиомочевины: при кипячении этого раствора образуется осадок кирпично-коричневого цвета.

## 2. Взаимодействие триамминтрисульфита родия (Соли В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова) $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с сульфитом натрия

Для исследования реакции взаимодействия триамминтрисульфита родия  $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с сульфитом натрия был взят насыщенный раствор сульфита натрия и к нему при кипячении прибавлялся маленьими порциями триамминсульфит родия до начала появления белой мутти. Дальнейшее кипячение раствора продолжалось до появления довольно большого количества кристаллов белой соли. Полученная соль отфильтровывалась и промывалась водою и спиртом. Под микроскопом эта соль представляет собою кристаллы, совершенно тождественные с кристаллами диамминтетрасульфита родия.

Анализ воздушно-сухой соли, полученной при действии сульфита натрия на триамминсульфит родия, дал следующие результаты:

0.1067 г соли дали 0.0184 г Rh и 0.1690 г  $\text{BaSO}_4$

Для  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Вычислено % . . . . . Rh 17.43 S 21.69

Найдено % . . . . . Rh 17.24 S 21.73

Из этих опытов видно, что при взаимодействии триамминтрисульфита родия В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова с сульфитом натрия наблюдается вытеснение одной молекулы аммиака из внутренней сферы и замена его на  $\text{SO}_3\text{Na}$ -группу, в результате чего получается диамминтетрасульфит  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , аналогичный таковому же, полученному нами из триамминхлорида  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .

## 3. Взаимодействие диамминтетрасульфита родия $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с аммиаком

Для исследования реакции взаимодействия диамминтетрасульфита родия  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  с аммиаком был взят 25% раствор аммиака, к которому, при кипячении, маленькими порциями прибавлялся диамминтетрасульфит родия пока он не перестанет растворяться. Полученный раствор быстро отфильтровывался и охлаждался. При охлаждении из раствора выпадал белый кристаллический осадок. По своей кристаллической форме он оказался тождественным с соединением В. В. Лебединского и Н. Н. Мясоедова (острые ромбические кристаллы).

Анализ воздушно-сухой соли дал следующие результаты:

0.1011 г соли дали 0.0180 г Rh

0.1357 » » » 0.0245 г Rh и 0.1629 г  $\text{BaSO}_4$

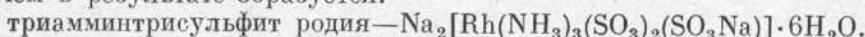
Для  $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $M=751.28$ )

Вычислено % . . . . . Rh 18.01 S 16.84

Найдено % . . . . . Rh 17.81

18.06 S 16.40

Таким образом, эти опыты показали, что в диамминтетрасульфите родия под действием аммиака замещается только одна  $\text{SO}_3\text{Na}$ -группа, причем в результате образуется:



### ВЫВОДЫ

1. Показано, что при действии сульфита натрия на триамминхлорид родия  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  происходит не только замещение всех хлоров на  $\text{SO}_3$ -группы, но что при этом замещается также один аммиак на группу  $\text{SO}_3$ .

2. Показано, что при этом образуется диамминтетрасульфит состава  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

3. Указанное соединение выделено в свободном состоянии и проанализировано.

4. Высказано предположение о повышенном трансвлиянии  $\text{SO}_3\text{Na}$ -групп по сравнению с  $\text{SO}_3$ -группами.

5. Показано, что аналогичный диамминтетрасульфит родия состава  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  получается при действии сульфита натрия на триамминтрисульфит Лебединского и Мясоедова.

6. Показано, что при действии аммиака на диамминтетрасульфит родия  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  снова получается триамминсульфит Лебединского и Мясоедова.

7. Высказано предположение о единственно возможном «граневом» строении триамминсульфита Лебединского и Мясоедова (фиг. 7, б).

8. Высказано предположение о «граневом» строении родиевого триамминхлорида Лебединского.

9. Высказано предположение о единственном возможном цисстроении диамминтетрасульфита родия (фиг. 13).

10. Показано, что при действии соляной кислоты на диамминтетрасульфит родия наблюдается вытеснение из внутренней сферы не только  $\text{SO}_3$ - и  $\text{SO}_3\text{Na}$ -групп, но и обеих молекул аммиака с образованием гексахлорида родия, аналогично тому, как это наблюдалось В. В. Лебединским и Н. Н. Мясоедовым на их триамминсульфите.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Bunsen B. Lieb. Ann. d. Chemie, **146**, 265 (1868).
2. Seubert K. u. Cobbe R. Ber., **23**, 2556 (1890).
3. Вернер А. (Пфейффер П.). Новые взгляды в области неорганической химии, стр. 124 (1936).
4. Reihlen H. u. Hühn W. Z. anorg. allg. Chem., **214**, 189 (1933).
5. Лебединский В. В. и Мясоедов Н. Н. Изв. Сектора платины АН СССР, **16**, 65 (1939).
6. Лебединский В. В. и Шендерецкая Е. В. Изв. Сектора платины АН СССР, **18**, 19 (1945).
7. Лебединский В. В. и Гурин М. М. ДАН СССР, XXXIII, № 3 (1941).
8. Черняев И. И. и Рубинштейн А. М. Изв. Инст. по изучению платины, **12**, 115 (1935).