

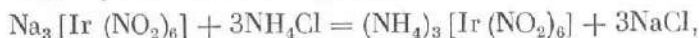
В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и Е. В. ШЕНДЕРЕЦКАЯ

О КОМПЛЕКСНЫХ ГЕКСАНИТРИТАХ ИРИДИЯ, РОДИЯ И КОБАЛЬТА

Комплексные нитриты родия и иридия с давних пор привлекали к себе внимание ученых, среди которых следует отметить таких, как Гиббс, Клаус, Лендье и др.

Гиббс [1] один из первых обратил внимание на комплексные гексанитриты родия и иридия и использовал их свойства для аналитического разделения этих металлов.

В литературе описаны гексанитриты родия и иридия общей формулы $Me^I[Me^{III}(NO_2)_6]$. Однако выделение их в чистом виде и, в частности, например, получение чистых аммонийных солей $(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$ и $(NH_4)_3[Ir(NO_2)_6]$ встречает известные трудности. Получение этих солей в чистом виде путем обменного разложения



повидимому, возможно только из предварительно выделенного натриевого гексанитрита $Na_3[Ir(NO_2)_6]$. Из раствора, полученного путем обработки нитритом натрия хлорида иридия, осаждение хлористым аммонием дает недостаточно чистый продукт. На это обстоятельство впервые обратил внимание Гиббс [1], пытавшийся получить чистый аммонийный гексанитрит иридия. Он пишет, что этим путем он получил довольно легко растворимую в воде желтовато-зеленую соль, которая «не имела определенного состава».

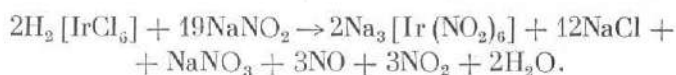
Лендье [2], получивший впервые в чистом состоянии аммонийные гексанитрокомплексные соединения родия и иридия, предлагает для этой цели исходить из серноокислых солей родия и иридия, а не из хлоридов. После переведения сульфатов в комплексные натриевые нитриты $Na_3[Me(NO_2)_6]$ он рекомендует осаждать раствор последних сульфатом аммония, указывая на то, что если исходить из хлоридов и осаждать полученный нитритный раствор хлористым аммонием, то образуются недостаточно чистые соли («образуются осадки типа лаков, содержащие хлор и не имеющие постоянного состава»).

Феррари и Колла [3], изучавшие структуру кристаллов комплексных гексанитритов родия и иридия, пишут: «В связи с подмеченным Лендье фактом трудности замещения хлора NO_2 -группами, а также принимая во внимание наши наблюдения при подготовке редионитритов, мы стремились избежать введения иона хлора при приготовлении иридионитритов аммония, калия, рубидия, цезия и таллия и получали их, исходя из нитрита трехвалентного иридия и избытка соответствующего нитрита».

Из литературных данных неясна причина трудности полного замещения внутрисферных хлоров нитрогруппами. Пример сравнительно легкого получения плато- и палладонитритов $\text{Me}^I[\text{Me}^{II}(\text{NO}_2)_4]$ из соединений хлорорядя заставил нас предположить, что в этом кроется какое-то недоразумение. В самом деле, «координационная цепкость» нитрогруппы, прочность ее связи с центральным ионом комплексообразователя и ее повышенное трансвлияние по сравнению с внутрисферным хлором заставляли предположить, что получение из хлоросоединений недостаточно чистых гексанитрокомплексов родия и иридия обусловлено не только присутствием ионов хлора, но и недостаточно внимательным проведением процесса получения этих солей и их анализа.

Мы получили аммонийный гексанитрит иридия, исходя из хлоросоединений иридия, и проанализировали его на металл. Наш металл оказался «грязным»: он содержал громадное количество какой-то примеси. Это вынудило нас провести вторично его очистку. Однако и после этой операции металл, полученный при прокаливании навески соли с концентрированной серной кислотой и восстановленный в токе водорода, весил значительно больше, чем предусматривалось теорией для соли состава $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$.

Специально поставленное исследование показало полное отсутствие хлора в этой соли. При дальнейшем исследовании полученного в результате анализа металла оказалось, что он содержит примесь сульфида натрия, образовавшегося из сульфата во время восстановления металла в токе водорода. Сульфат же натрия образовался за счет сочетания с серной кислотой иона натрия, входившего в состав полученной нами соли. Следовательно, при действии хлористого аммония на раствор гексанитрита иридия, содержащего примесь значительного количества ионов натрия, возможно образование смешанного аммонийно-натриевого гексанитрита иридия. Избыток же ионов натрия мог образоваться у нас, так же как и у наших предшественников, вследствие того, что мы исходили из растворов хлорида иридия или, вернее, из его комплексной хлорокислоты $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, реакция которой с нитритом натрия должна быть изображена, по видимому, следующей схемой:



Анализ полученной соли подтвердил высказанное предположение: оказалось, что соль является смешанным аммонийно-натриевым гексанитритом иридия и имеет состав $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$.

Таким образом, мы показали, что причиной невозможности получения чисто аммонийного гексанитрита $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ из хлоросолей иридия, по видимому, является присутствие избытка хлористого натрия, образовавшегося в результате реакции взаимодействия достаточно кислых растворов хлорида иридия с нитритом натрия.

Такую же картину наблюдали мы и для родия: оказалось, что из раствора хлорида родия или, вернее, из раствора хлорородиевой кислоты получается не аммонийный гексанитрит состава $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, как это предполагали прежние исследователи, а смешанный аммонийно-натриевый гексанитрит $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$.

Обе полученные нами смешанные соли $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ в литературе до сих пор описаны не были.

В целях сравнения свойств иридия и родия со стоящим над ними в периодической системе кобальтом мы обратились к литературе, чтобы выяснить вопрос о возможности существования аналогичного аммонийно-

натриевого гексанитрита и для кобальта $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Однако нам не удалось найти в литературе указания на то, что такая соль для кобальта была кем-либо получена.

Когда мы добавили раствор хлористого аммония к раствору натриевого гексанитрита кобальта, полученного обычным путем из нитрата двухвалентного кобальта при действии на него NaNO_2 в уксуснокислой среде, мы получили совершенно аналогичный описанным выше родиевому и иридиевому гексанитридам — смешанный аммонийно-натриевый гексанитрит кобальта состава $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Кристаллографические исследования полученных нами аммонийно-натриевых гексанитритов родия и иридия, проведенные по нашей просьбе проф. Г. Б. Бокием и Э. Е. Буровой, показали, что аммонийно-натриевый гексанитрит родия $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ принадлежит к большой изоморфной группе $\text{A}_2\text{B}[\text{Me}(\text{NO}_2)_6]$, является оптически изотропным ($n = 1,68$), относится к кубической сингонии и кристаллизуется в форме октаэдров. Аналогичная иридиевая соль $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ образует кристаллы в форме игл, которые в скрещенных николях под микроскопом имеют яркие интерференционные цвета, что указывает на оптическую анизотропность соли. Следовательно, иридиевая соль $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ не изоструктурна родиевой соли $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Структура аммонийно-натриевого гексанитрита родия $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ была изучена рентгенографически проф. Г. Б. Бокием и Л. А. Поповой [4]. Исследование показало, что расстояние $\text{Na} - \text{O}$ равно 2,93 Å, а расстояние $\text{NH}_4 - \text{O}$ равно 3,17 Å. С кристаллографической точки зрения, по мнению указанных авторов, сравнивавших структуру $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ с $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, существование как $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, так и $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ одинаково возможно.

В аммонийном гексанитриде кобальта $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ три иона аммония являются кристаллографически неравноценными: два иона NH_4 окружены двенадцатью кислородными атомами из двенадцати групп NO_2 , а третий ион NH_4 окружен двенадцатью кислородными атомами из шести групп NO_2 . Расстояние $(\text{NH}_4)_{11} - \text{O}$ равно 3,05 Å, а расстояние $(\text{NH}_4)_1 - \text{O}$ равно 3,24 Å, что указывает на различный размер пустот в упаковке из комплексных ионов $[\text{Me}(\text{NO}_2)_6]^{3+}$. «Вполне естественно, — пишет дальше Г. Б. Бокий, — что меньший по размеру ион Na (для NH_4 радиус равен 1,45 Å, а для $\text{Na} - 0,98$ Å) располагается в этой же меньшей по размеру пустоте, и невероятно предположить возможность существования подобной же структуры для соединения $\text{NH}_4\text{Na}_2[\text{Me}(\text{NO}_2)_6]$. В этом случае два меньших по размеру иона Na должны были бы расположиться в больших пустотах, а больший по размеру ион NH_4 — в меньшей пустоте. Такая структура устойчивой быть не может».

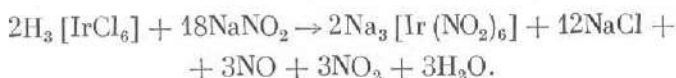
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аммонийно-натриевый гексанитрит иридия $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$

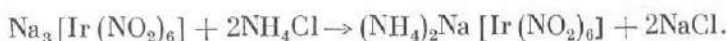
Эта соль получается из хлоридов трех- или четырехвалентного иридия или, вернее, из соответствующих им комплексных хлорокислот $\text{H}_3[\text{IrCl}_6]$ или $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$. Если в качестве исходного продукта берется соединение $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, то при действии нитрита натрия в первую очередь происходит восстановление иридия до трехвалентного состояния. Указанный процесс может быть изображен следующей схемой:



Этот процесс протекает уже на холоду. При нагревании происходит дальнейший процесс—превращение комплексной хлороиридной кислоты в легко растворимый в воде натриевый гексанитрит иридия. Реакция может быть изображена следующей схемой:



Если к полученному таким образом раствору натриевого гексанитрита иридия, содержащему избыток ионов натрия, прибавить избыток хлористого аммония, то из раствора выпадает смешанный аммонийно-натриевый гексанитрит иридия



Эта соль представляет собой крайне мелкий кристаллический порошок почти белого цвета (со слабым зеленовато-желтым оттенком), мало растворимый в воде и практически не растворимый в спирте.

Анализ полученной таким образом соли дал следующие результаты:

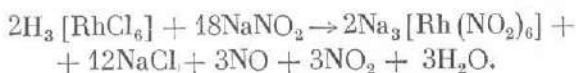
0,1551 г соли дали	0,0570 г Ir	и	0,0183 г Na ₂ SO ₄
0,1582 г » »	0,0560 г Ir	»	0,0209 г Na ₂ SO ₄
0,1417 г » »	0,0407 г Ir	»	0,0125 г Na ₂ SO ₄
0,1325 г » »	0,0483 г Ir		
0,0966 г » »	17,8 мл N ₂	при t—21° и p—745 мм	

Найдено: Ir—36,75; 36,55; 36,43; 36,45%; Na—3,8; 4,41%; N—21,00%

Вычислено для (NH₄)₂Na[Ir(NO₂)₆]: M=528,16; Ir—36,56%; Na—4,35%; N—21,21%

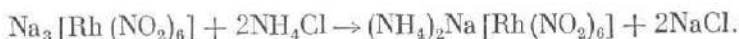
2. Аммонийно-натриевый гексанитрит родия (NH₄)₂Na[Rh(NO₂)₆]

Если раствор хлорида родия или хлорородиевой кислоты H₃[RhCl₆] кипятить с некоторым против теории избытком нитрита натрия, то родий может быть переведен в легко растворимый в воде натриевый гексанитрит родия Na₃[Rh(NO₂)₆]. Реакция протекает, повидимому, по следующей схеме:



Если после этого к полученному раствору натриевого гексанитрита родия Na₃[Rh(NO₂)₆], содержащему избыток ионов натрия, образовавшихся в условиях реакции, прибавить раствор хлористого аммония, то в осадок выпадает мелкокристаллический продукт, мало растворимый в холодной воде и спирте.

Образование смешанного аммонийно-натриевого гексанитрита родия может быть изображено следующей схемой:



Анализ полученного продукта дал следующие результаты:

0,2000 г воздушно-сухой соли дали	0,0466 г Rh	и	0,0300 г Na ₂ SO ₄
0,4447 г » » » »	0,0338 г Rh	»	0,0220 г Na ₂ SO ₄
0,0993 г » » » »	22,6 мл N ₂	при t—26° и p—750 мм	

Найдено: Rh—23,30; 23,35%; Na—4,85%; 4,92%; N—25,65%

Вычислено для (NH₄)₂Na[Rh(NO₂)₆]: M=437,96; Rh—23,49%; Na—5,25%; N—25,71%

3. Аммонийно-натриевый гексанитрит кобальта $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

Если полученный обычным методом, путем окисления воздухом смеси раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с NaNO_2 в присутствии уксусной кислоты, раствор натриевого гексанитрита кобальта $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ обработать избытком хлористого аммония, то из раствора выпадает мелкокристаллический желтый осадок, мало растворимый в холодной воде и почти не растворимый в растворе хлористого аммония и спирта.

Анализ полученного таким образом вещества дал следующие результаты:

0,1079 г	воздушно-сухой соли дали	0,0218 г	Co_2O_3^*
0,1021 г	»	»	»
0,0530 г	»	»	»
0,5112 г	»	»	»
0,4278 г	»	»	»
		0,0204 г	Co_2O_3
		13,4 мл	N_2 при $t = -20^\circ$ и $p = 742$ мм
		0,0888 г	Na_2SO_4
		0,0709 г	Na_2SO_4

Найдено: Co — 14,82; 14,66%; N — 28,75%; Na — 5,62; 5,36%

Вычислено для $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$: M = 396,06; Co — 14,95%; Na — 5,83%; N — 28,44%

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при действии хлористого аммония на раствор натриевого гексанитрита иридия $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, содержащего примесь NaCl , выпадает не аммонийный гексанитрит иридия $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, а смешанный аммонийно-натриевый гексанитрит состава $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, до сих пор не описанный в литературе.

$(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ выделен в чистом состоянии.

2. Показано, что в аналогичных условиях хлористый аммоний осаждают смешанный аммонийно-натриевый гексанитрит родия $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, также не описанный до сих пор в литературе.

$(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ выделен в чистом виде.

3. Показано, что из раствора натриевого гексанитрита кобальта $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ хлористый аммоний осаждают аналогичный смешанный аммонийно-натриевый гексанитрит состава $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, до сих пор не описанный в литературе.

$(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ выделен в чистом состоянии.

4. Выказано предположение, что причиной невозможности получения чисто аммонийных гексанитритов иридия и родия, $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, если исходить из соответствующих хлоридов иридия и родия, является присутствие избытка ионов натрия. В результате этого возможно образование смешанных аммонийно-натриевых гексанитритов $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Me}(\text{NO}_2)_6]$.

Поступило в редакцию
16 ноября 1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Gibbs. Ber., 1863, 4, 291.
2. E. Leidie. C. r., 1902, 134, 1582.
3. A. Ferrarì e C. Colla. Rend. Accad. Lincei, 1933 (6a), 17; Gazz. Chim. Ital., 1933, 63, 507.
4. Г. Б. Бокый и Л. А. Попова. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 2, 89.

* Кобальт осаждался уксуснокислым раствором α -нитрозо- β -нафтаола и полученный осадок прокаливался.