

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и З. М. НОВОЖЕНЮК

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СУЛЬФИТОАММИАЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИРИДИЯ*

В настоящее время имеется сравнительно мало работ, посвященных исследованию комплексных сульфитных соединений иридия. Немногочисленные работы, выполненные иностранными авторами: Бунзеном [1], Бирнбаумом [2], Зейбертом [3], а также нашим соотечественником Клаусом [4] и др. относятся ко второй половине прошлого столетия.

Однако эти работы не только не разъясняют природу и своеобразие сульфитных соединений иридия, но не решают даже и основного вопроса о валентности иридия в указанных соединениях. Даже с появлением координационной теории А. Вернера строение этих соединений в то время не могло быть рациональным образом истолковано из-за наличия аномальных координационных чисел у многих комплексных сульфитных соединений иридия в указанных выше работах.

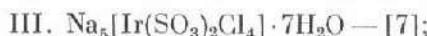
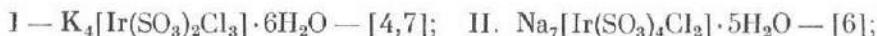
В Советском Союзе начало изучению сульфитных комплексных соединений иридия было положено Н. К. Пшеницыным и С. Е. Красиковым [5], которые впервые получили сульфитокислоту иридия состава $H_2Ir_4(SO_3)_7$. В 1941—1945 гг. появился ряд работ В. В. Лебединского и М. М. Гурина [6—11], посвященных изучению комплексных сульфитных соединений иридия. Ими был отчасти восполнен пробел, который существовал до последнего времени в этой области.

В. В. Лебединский и М. М. Гурин [7, 9, 10] впервые установили, что сульфитогруппа в иридиевых соединениях, часто даже в пределах одной внутренней сферы, может занимать как два, так и одно координационное место. Тем самым было устранено неправильное толкование зарубежными авторами, Бунзеном [1], Бирнбаумом [2] и др., строения комплексных сульфитных соединений иридия и координационного числа центрального атома в них. Кроме того, В. В. Лебединским и М. М. Гуриным было показано, что иридий в сульфитных комплексных соединениях, аналогично родию, трехвалентен.

До настоящего времени достаточно изучены лишь несколько комплексных сульфитохлороиридитов.

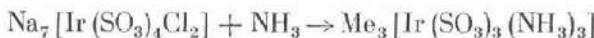
Наиболее доступными для получения являются следующие четыре соединения:

* Доложено на коллоквиуме Отдела химии платины и комплексных соединений ИОНХ АН СССР 13 ноября 1953 г.

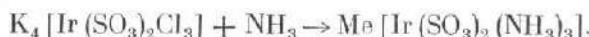


В двух из этих соединений — I и IV — сульфитогруппы в пределах одной внутренней сферы занимают одно и два координационных места.

В. В. Лебединский и М. М. Гурин [6, 7, 9, 11] изучили действие водного аммиака на все указанные выше хлоросульфитосоединения иридия. Они показали, что сульфитогруппа в этих соединениях достаточно прочно связана с центральным атомом, независимо от того, занимает ли эта группа одно или два координационных места. Эта группа вытесняется аммиаком из внутренней сферы комплекса лишь при жестких условиях проведения реакции (высокая концентрация аммиака и длительное нагревание). Отметим интересный факт, заключающийся в том, что во всех случаях, в результате реакции сульфитохлороиридитов с аммиаком, как в работах [6, 7, 11], так и в настоящей работе, всегда образовывались комплексные сульфитотриамминиридиты. Этот факт невольно наводит на мысль о том, что строение внутренней сферы получающихся сульфитотриамминиридитов тесно связано со строением исходных хлоросульфитных соединений иридия и с определенным трансвлиянием сульфитогрупп, входящих во внутреннюю сферу этих соединений. Интересно, что число сульфитогрупп в полученных сульфитоаммиачных соединениях всегда остается или тем же, каким оно было в исходном сульфитохлороиридите, или оказывается меньше только на одну группу SO_3 , независимо от того, занимала ли эта группа в исходном соединении одно или два координационных места. Например:

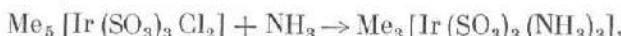


и



Заместить большее чем одну сульфитогруппу на аммиак не удается даже при длительном нагревании и при наличии большого избытка концентрированного аммиака. Число же молекул аммиака, входящих во внутреннюю сферу получающихся соединений, в свою очередь всегда сводится к трем молекулам, независимо от того, вытесняются ли аммиаком из внутренней сферы только атомы хлора или одновременно с ними и сульфитогруппа. Внутрисферный хлор при этом, как показал опыт, как правило, вытесняется полностью.

Необходимо отметить, также тот факт, что в одних случаях при этом происходит размыкание цикла SO_3 -группы, например:



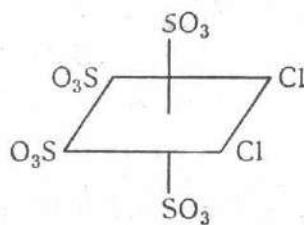
а в других — этот цикл не затрагивается, что кажется особенно интересным, но пока не находит удовлетворительного объяснения.

Например:

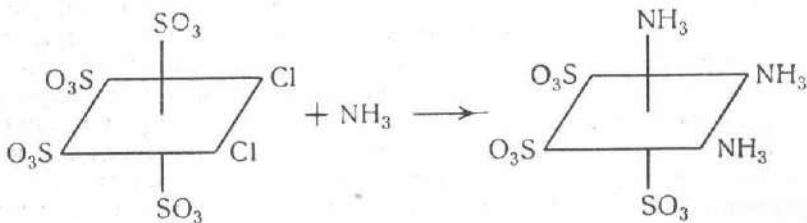


Повидимому, связанные с центральным атомом внутрисферные хлоры оказываются более лабильными, чем SO_3 -группа.

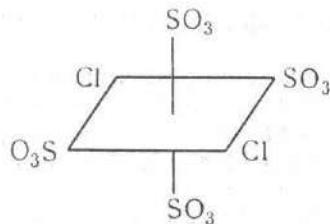
Изложенное можно иллюстрировать следующими примерами. Соединению $\text{Na}_7[\text{Ir}(\text{SO}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ В. В. Лебединский и М. М. Гурин приписывали пис-конфигурацию [6]:



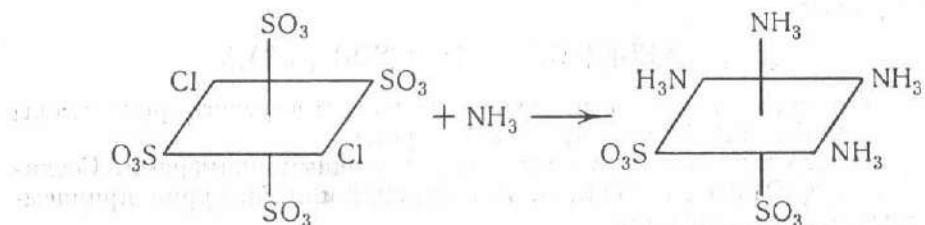
Свое предположение о цис-строении этого соединения указанные авторы обосновали следующими рассуждениями. Поскольку при действии аммиака на исходный тетрасульфитодихлороиридит получается трисульфитотриаммин, постольку исходному сульфитохлороиридиту, повидимому, следует приписать цис-строение, так как только при таком расположении кислотных радикалов во внутренней сфере и при наличии повышенного трансвлияния SO_3 -группы можно ожидать образования трисульфитотриамминиридия грапевого строения



В подтверждение своего предположения авторы указывали, что если бы исходный тетрасульфитодихлороиридит имел транс-конфигурацию



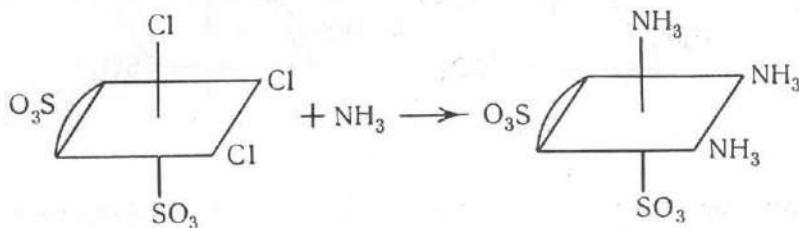
то реакция с аммиаком, вероятно, попала бы по другому направлению. А именно, если учесть, что при действии аммиака на хлоросульфитоиридиты все внутрисферные хлоры оказываются, как правило, замещенными на молекулы аммиака, а две уже имеющиеся одинаковые координаты SO_3-SO_3 лабильны и, следовательно, реакционноспособны, то нужно было бы ожидать внедрения четырех молекул аммиака с образованием дисульфитотетрамминиридита:



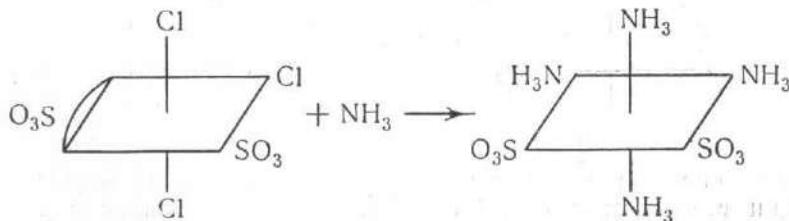
Но так как дисульфитотетрамминиридит практически не получается, то это строение исходного тетрасульфитодихлориридита, повидимому, менее вероятно.

При действии аммиака на сульфитохлороиридит $K_4[Ir(SO_3)_2Cl_3]$ был получен также дисульфитотриамминиридит, состав которого выражается формулой $K[Ir(SO_3)_2(NH_3)_3]$ [7]. Во внутренней сфере этого соединения имеется две сульфитогруппы с различными структурными функциями — одна сульфитогруппа в нем занимает одно, а другая — два координационных места, образуя цикл.

Строение исходного сульфитохлороиридита $K_4[Ir(SO_3)_2Cl_3]$ изучали В. В. Лебединский и М. М. Гурин [7] на основе реакции его аммиаком. Они полагали, что если в этом соединении имеющиеся три внутрисферных хлора расположены по граням, то при действии на него аммиака должен был бы получиться трисульфитотриамминиридит также граневого строения, в котором сульфитоцикл не затрагивается, а именно:



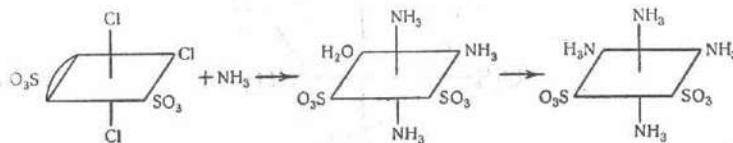
Если же рассматривать хлоросульфитоиридит $K_4[Ir(SO_3)_2Cl_3]$ как изомер, в котором хлоры расположены по ребру, то при действии на него аммиака можно было бы ожидать, что во внутреннюю сферу вошло бы больше, чем три молекулы аммиака, с одновременным размыканием сульфитоцикла*.

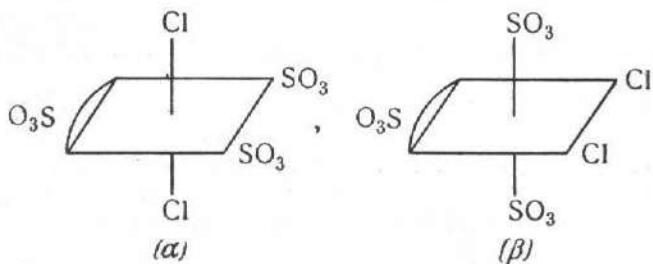


Получается не тетраммин, а триаммин $Me[Ir(SO_3)_2(NH_3)_3]$ (см. стр. 67), поэтому допущение о расположении хлоров по ребру в исходном сульфитохлороиридите, повидимому, должно быть отвергнуто и ему следует принять строение с граневым расположением внутрисферных хлоров.

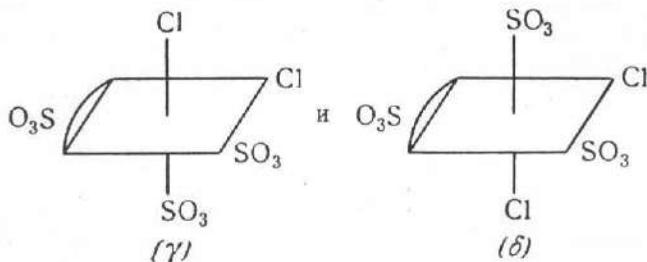
М. М. Гурин [11] считает, что сульфитохлороиридит $(NH_4)_5[Ir(SO_3)_2Cl_2]$ может иметь четыре изомера:

* Механизм размыкания сульфитоцикла и входление новой молекулы аммиака, нам кажется, можно было бы представить следующим образом: сначала цикл размыкается по месту кислородной связи, а затем освобождающееся место временно замещается молекулой воды, которая в дальнейшем уступает свое место молекуле аммиака:

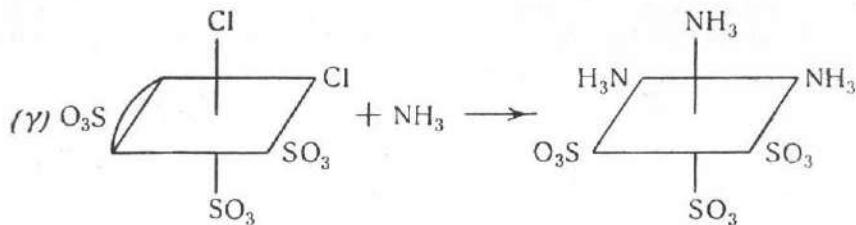




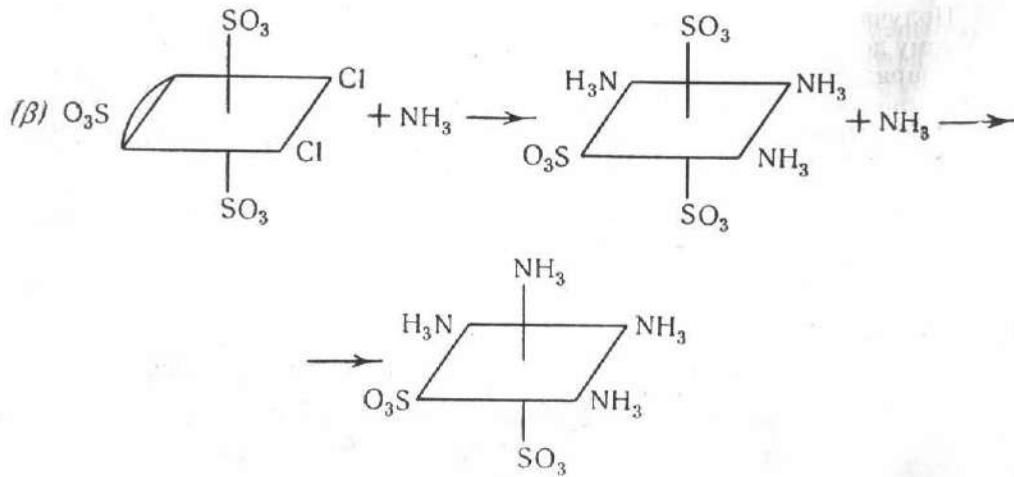
На основе изучения реакции с аммиаком этот трисульфитодихлоририд должен иметь строение χ [11]:

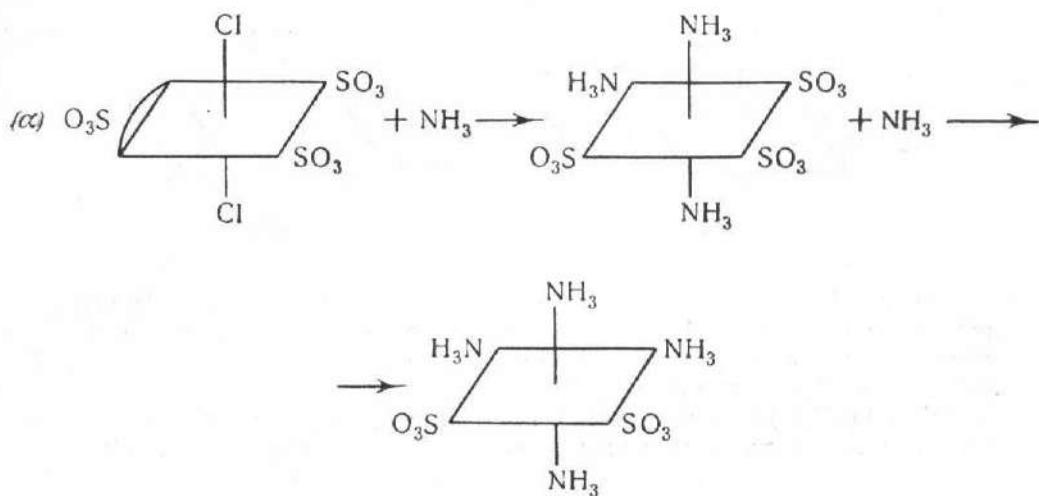


Кроме того, нам кажется, что М. М. Гурин совершенно справедливо предполагает, что в результате реакции этого изомера с аммиаком получается именно граневый триаммин $\text{Me}[\text{Ir}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3]$ с разомкнутым сульфитоциклом

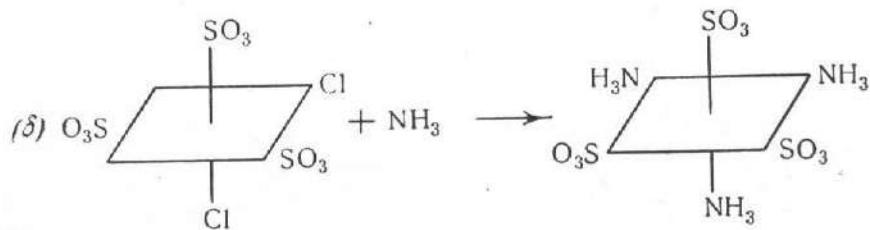


Другие изомеры этого же сульфитохлороиридита $\text{Me}_5[\text{Ir}(\text{SO}_3)_3\text{Cl}_2]$ в реакции с аммиаком могли бы вести себя следующим образом:





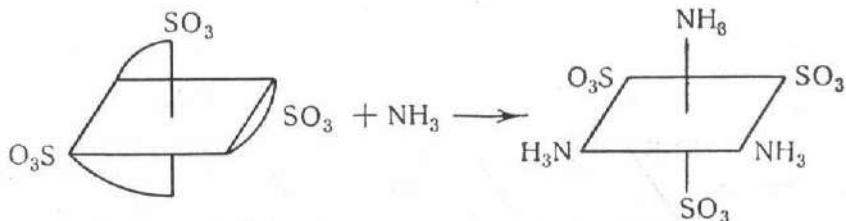
Однако фактически при этой реакции сульфитотетрамминиридиты не получаются, поэтому α - и β -строение исходного дихлоротрисульфитоиридита представляется мало вероятным. Наконец, изомер δ при реакции с аммиаком должен дать трисульфитотриамминиридит, повидимому, гравевого строения



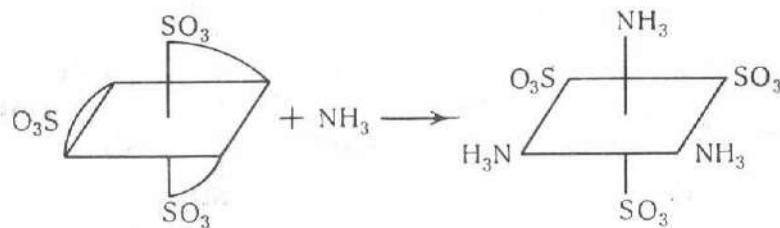
Итак, реакция с аммиаком для рассмотренных сульфитохлороиридитов останавливается на внедрении трех молекул аммиака в соединении $\text{Me}_4[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_3]$ сульфито-цикл не затрагивается, а в случае $\text{Me}_5[\text{Ir}(\text{SO}_3)_3\text{Cl}_2]$ она протекает с размыканием цикла.

Бирнбаум в 1865 г., действуя аммиаком на $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{SO}_3)_3]\text{H}_2$, получил также сульфитотриамминиридит состава $\text{Me}_3[\text{Ir}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3]$.

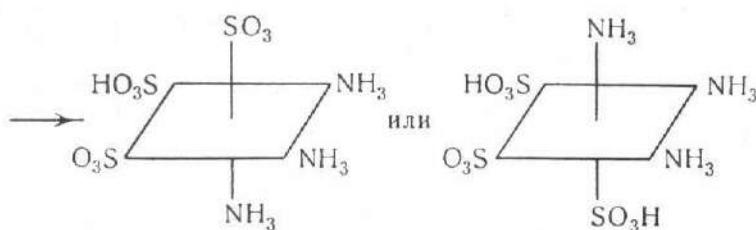
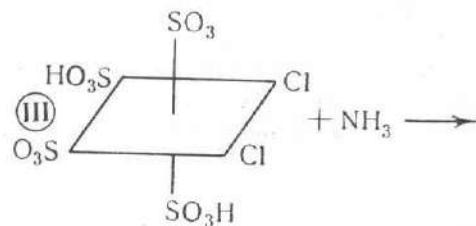
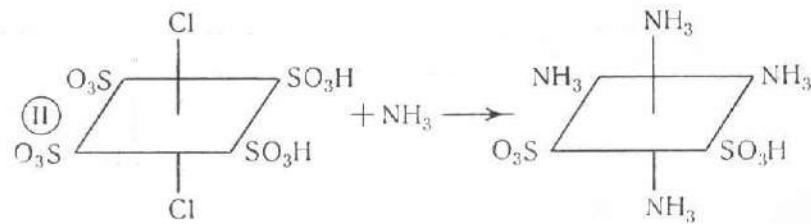
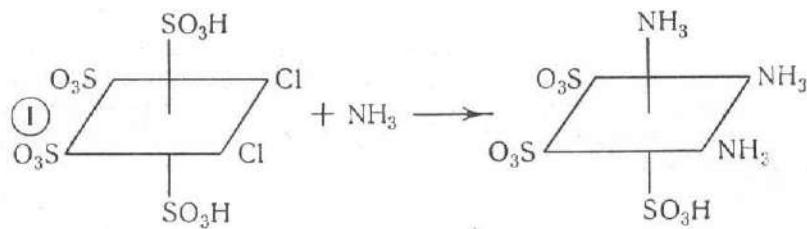
Получение этого соединения, повидимому, можно представить следующими двумя схемами*:

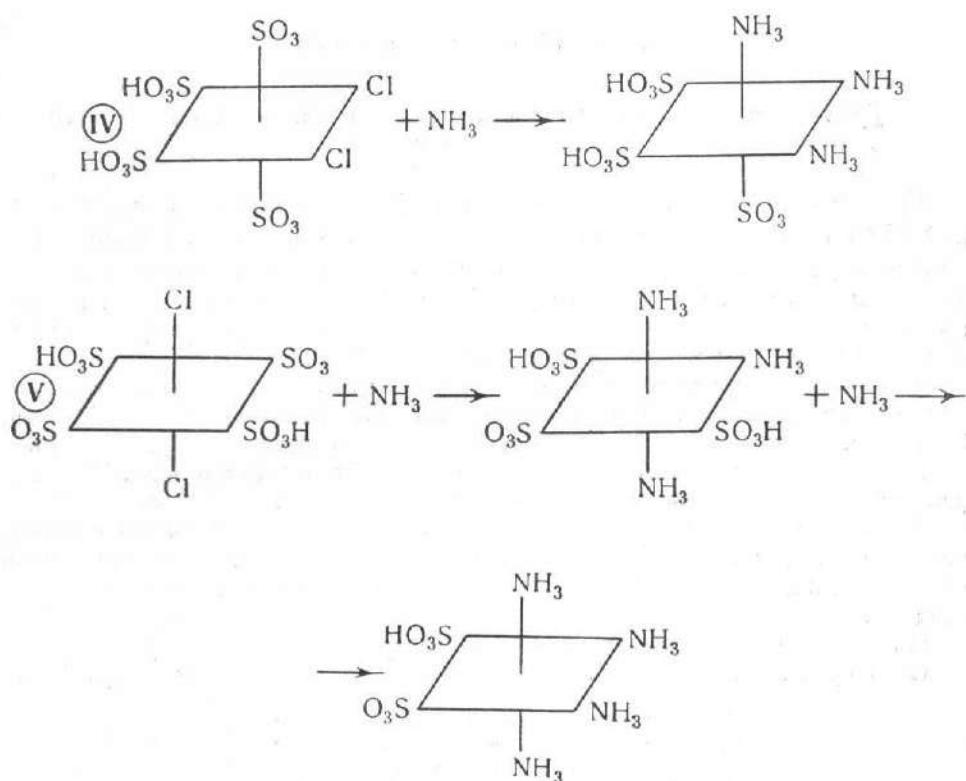


* Условно мы признали асимметрическое замыкание цикла SO_3 -группы, т. е. присоединение с одной стороны за счет серы, а с другой — за счет кислорода.



Мы получили сульфитотриаммин состава $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{H})(\text{NH}_3)_3]$, исходя из сульфитохлороиридита $\text{K}_5[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2]$. Кроме того, нами синтезирован сульфитотриаммин $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3]$, ранее полученный В. В. Лебединским и М. М. Гуриным. Исходный хлоросульфитоиридит $\text{K}_5[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2]$ может иметь пять изомерных форм и в связи с этим его реакция с аммиаком может быть представлена пятью схемами:





Из рассмотренного материала видно, что из пяти теоретически возможных изомерных форм для полученного нами хлоросульфитоиридита $K_5[Ir(SO_3)(SO_3H)_2Cl_2]$ наиболее вероятным следует признать строение I и III, так как только в этих двух случаях при наличии повышенного трансвлияния SO_3 -группы реакция с аммиаком может остановиться на выделенном нами в свободном состоянии трехзамещенном продукте $K_2[Ir(SO_3)_2SO_3H(NH_3)_3]$. Во всех же остальных случаях реакция должна была бы привести либо к триаммину другого состава $Me[Ir(SO_3)(SO_3H)(NH_3)_3]$ (см. IV), либо к получению сульфитотетрамминиридитов. Сульфитотетрамминиридиты при этой реакции не образуются, а образующийся триаммин имеет вполне определенный состав $K_2[Ir(SO_3)_2SO_3H(NH_3)_3]$, следовательно, нашему хлоросульфитоиридиту $K_5[Ir(SO_3)(SO_3H)_2Cl_2]$ следует приписать строение I или III. В настоящее время мы затрудняемся сказать, какому из этих изомеров следует отдать предпочтение, но склонны думать, что полученный нами триаммин $K_2[Ir(SO_3)_2SO_3H(NH_3)_3]$ при учете повышенного трансвлияния SO_3 -группы должен иметь граневое строение.

Высказанное предположение о граневом строении получающихся сульфитотетрамминиридитов верно лишь при условии отсутствия во всех случаях каких-либо перегруппировок во внутренней сфере в процессе образования аммиачных производных сульфитных и хлоросульфитных соединений иридия.

Вопрос о том, обладают ли группы SO_3 и SO_3H в иридиевых комплексных соединениях одинаковым или различным трансвлиянием, пока нами не рассматривается ввиду недостаточности экспериментального материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Действие пиросульфита калия на комплексные хлориды иридия

Для получения комплексного сульфохлороиридита $K_5[Ir(SO_3)_2(SO_3H)_2Cl_2]$ в качестве исходного продукта можно брать хлороиридит или хлороиридат калия или аммония. Мы пользовались для этой цели хлороиридатом аммония. Один грамм $(NH_4)_2[IrCl_6]$ нагревали на водяной бане с 10 мл свежеприготовленного насыщенного раствора пиросульфита калия. Уже на холода при перемешивании смеси начиналась реакция восстановления четырехвалентного иридия в трехвалентный с образованием оливково-зеленого раствора. Смесь нагревали на водяной бане в течение 2—3 час., при этом из образовавшегося желтого раствора выпадал ярко-желтый кристаллический осадок, почти не растворимый в воде. К концу реакции раствор над осадком почти обесцвечивался.

Выпавшие кристаллы представляют собою тонкие призмы с заостренными концами. Осадок отфильтровывали, хорошо промывали сначала горячей, а затем холодной водой и, наконец, спиртом и высушивали на воздухе.

Кристаллооптический анализ показал, что полученная соль однородна. Соль сушили при 100—105° до постоянного веса и анализировали.

0,0892 г безводной соли дали 0,0225 г Ir
0,0685 г » » » 0,0172 г Ir
0,0968 г » » » 0,1137 г BaSO ₄
0,0926 г » » » 0,1130 г BaSO ₄
0,0752 г » » » 0,0275 г AgCl
0,0832 г » » » 0,0298 г AgCl
0,1065 г » » » 0,0365 г AgCl
0,0994 г » » » 0,0546 г K ₂ SO ₄
0,1227 г » » » 0,0701 г K ₂ SO ₄

Найдено: Ir — 25,23; 25,11%; S — 16,14; 16,76%; Cl — 9,04; 8,86; 8,47%; K — 24,65; 25,64%.

Вычислено для $K_5[Ir(SO_3)_2(SO_3H)_2Cl_2]$: Ir — 24,70%, S — 16,41%; Cl — 9,07%; K — 25,01%.

Для определения кристаллизационной воды было взято 1,4096 г вещества, которое при 100—105° потеряло в весе 0,1940 г, что отвечает шести молекулам кристаллизационной воды.

Найдено: H₂O — 12,92%
Вычислено для $K_5[Ir(SO_3)_2(SO_3H)_2Cl_2] \cdot 6H_2O$: H₂O — 12,13%

2. Действие аммиака на $K_5[Ir(SO_3)_2(SO_3H)_2Cl_2] \cdot 6H_2O$

Два грамма ярко-желтой кристаллической соли $K_5[Ir(SO_3)_2(SO_3H)_2Cl_2] \cdot 6H_2O$ обрабатывали избытком концентрированного аммиака на водяной бане при частом встряхивании. Соль очень медленно растворялась; через 12—16 час. примерно $\frac{1}{4}$ от взятого количества соли оставалась еще нерасторвленной. Нерасторвившуюся соль отфильтровывали, и раствор упаривали до небольшого объема на водяной бане с периодической добавкой аммиака до слабого запаха. При охлаждении из раствора выпадали очень красивые бесцветные блестящие ромбоздрические кристаллы. При лежании на воздухе кристаллы тускнели вследствие выветривания. Соль довольно

легко растворяется в воде. Анализ воздушно-сухого вещества из различных синтезов дал следующие результаты:

0,0965 г вещества дали	0,0269 г Ir
0,0940 г » »	0,0261 г Ir
0,0903 г » »	0,0265 г Ir
0,0933 г » »	0,0992 г BaSO ₄
0,0936 г » »	0,0919 г BaSO ₄
0,0965 г » »	0,0254 г K ₂ SO ₄
0,0774 г » »	0,0206 г K ₂ SO ₄
0,00754 г » »	0,43 мл N ₂ при $p=733$ мм и $t=20^\circ$
0,00520 г » »	0,30 мл N ₂ при $p=765$ мм и $t=21^\circ$
0,00768 г » »	0,38 мл N ₂ при $p=733$ мм и $t=22^\circ$
0,1889 г » »	0,0334 H ₂ O при 100—105°

Найдено: Ir — 27,88; 27,76; 28,31%; S — 13,57; 13,48; 14,39%; K — 11,80, 11,95%; N — 6,18; 6,42; 6,23%; H₂O — 17,68%.

Вычислено для K₂[Ir(SO₃)₂(SO₃H)(NH₃)₃]·7H₂O*: Ir — 28,00%; S — 13,94%; K — 11,34%; N — 6,09%; H₂O — 18,23%.

Кристаллы полученных нами триамминов K₂[Ir(SO₃)₂SO₃H(NH₃)₃]₁, Na₃[Ir(SO₃)₃(NH₃)₃] под микроскопом имеют вид вытянутых ромбов и могут быть выращены довольно крупными (2—3 мм). Последнее обстоятельство дало возможность Э. Е. Буровой по нашей просьбе произвести кристаллографические измерения этих кристаллов.

Результаты исследования показали, что кристаллы обеих солей однородны, изоморфны и относятся к гексагональной сингонии (фиг. 1).

Оптические константы кристаллов тоже очень близки.

Для K₂[Ir(SO₃)₂SO₃H(NH₃)₃]·7H₂O: $Nm = 1,568$; $Np = 1,546$;
 $2V = -0^\circ$

Для Na₃[Ir(SO₃)₃(NH₃)₃]·7H₂O: $Nm = 1,573$; $Np = 1,541$; $2V = -0^\circ$.

Кристаллы представляют собой комбинацию двух ромбоэдров, один из которых наблюдается только в виде узких полосок. Отношение осей для соли натрия $a : c = 1 : 3,192$, а для соли калия — $a : c = 1 : 3,270$.

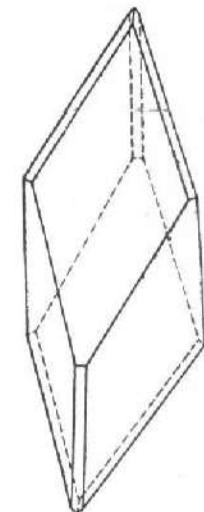
Измерение молекулярной электропроводности растворов обоих сульфитотриамминиридитов показало, что они распадаются соответственно на три и четыре иона и что, следовательно, их состав отвечает указанным выше координационным формулам.

Величина молекулярной электропроводности для K₂[Ir(SO₃)₂SO₃H(NH₃)₃]·7H₂O не выходит за рамки, даваемые Вернером и Миолати для трехионного электролита.

Так, измерение молекулярной электропроводности при 25° дало следующие результаты:

1000	2000	4000	800 л/моль
250,5	259,3	275,1	315,0 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

Поэтому можно сделать заключение, что водород в соединении K₂[Ir(SO₃)₂SO₃H(NH₃)₃] находится во внутренней сфере и достаточноочноочно связан с SO₃-группой. То же самое нужно, повидимому, сказать и об исходном хлоросульфитоиридите K₅[Ir(SO₃)₂(SO₃H)₂Cl₂], хотя непосредственно (в связи с ничтожной его растворимостью) методом молекулярной электропроводности нам это доказать не удалось.



Фиг. 1. Вид кристаллов

* Следует отметить трудную удалаемость воды при 100—105°.

ВЫВОДЫ

1. Замечено, что при взаимодействии комплексных сульфитохлороиридитов с аммиаком реакция всегда останавливается на образовании сульфитотриамминиридитов. Это обстоятельство позволяет предполагать, что исходные сульфитохлороиридиты имеют такое геометрическое строение, из которого, как неизбежное следствие, вытекает необходимость образования только сульфитотриамминиридитов.

2. Впервые получен сульфитохлороиридит состава $K_5[Ir(SO_3)_2(SO_3H)_2Cl_2] \cdot 6H_2O$ при взаимодействии пиросульфита калия с хлороиридатом аммония.

3. Показано, что при действии аммиака на сульфитохлороиридит $K_5[Ir(SO_3)_2(SO_3H)_2Cl_2] \cdot 6H_2O$ также получается триаммин, состав которого отвечает формуле $K_2[Ir(SO_3)_2(SO_3H)(NH_3)_3] \cdot 7H_2O$.

4. Исходя из возможности приложения закономерности трансвлияния И. И. Черняева к комплексным сульфитным и хлоросульфитным соединениям иридия высказано предположение, что образующиеся сульфитотриамминиридиты имеют граневое строение.

Поступило в редакцию
14 ноября 1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Bunsen. Lieb. Ann., 1868, **146**, 265.
2. C. Вігльвайт. Вег., 1879, **12**, 1544.
3. K. Senvert. Вег., 1878, **11**, 1761.
4. C. Claus. J. pract. Chem., 1847, **42**, 359.
5. Н. К. Шеницын и С. Е. Красиков. Изв. Сектора платины АН СССР, 1937, вып. 14, 19.
6. В. В. Лебединский и М. М. Гурин. ДАН СССР, 1941, **33**, 241.
7. В. В. Лебединский и М. М. Гурин. ДАН СССР, 1942, **36**, 23.
8. В. В. Лебединский и М. М. Гурин. ДАН СССР, 1943, **38**, 138.
9. В. В. Лебединский и М. М. Гурин. ДАН СССР, 1943, **40**, 368.
10. М. М. Гурин. ДАН СССР, 1944, **44**, 108.
11. М. М. Гурин. ДАН СССР, 1945, **50**, 217.
12. C. Вігльвайт. Lieb. Ann., 1865, **136**, 177.