

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и С. Ф. СИЛИН

НИТРОПИРИДИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ

Еще в 1883 г. Иергенсен (1) подметил, что при действии пиридина на хлорид (или двойные хлориды) родия при нагревании довольно легко происходит присоединение к хлориду родия четырех молекул пиридина с образованием соединения, отвечающего составу $RhCl_3 \cdot 4Py$.¹

Из трех имеющихся в этом соединении атомов хлора только один при растворении в воде переходит в ионное состояние; поэтому это соединение с точки зрения теории А. Вернера следует отнести к соединениям тетраминового ряда и приписать ему следующую координационную формулу $[Rh_4PyCl_2]Cl$.

Из других пиридиновых соединений родия в настоящее время известны: полученное в 1915 г. Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским (2) действием щавелевокалиевой соли на описанное выше тетрапиридиновое соединение родия, соединение $[Rh_3PyC_2O_4Cl]$, отвечающее триаминовому ряду, затем полученный Delépine (3) трипиридинхлорид $[Rh_3PyCl_3]$ и, наконец, полученные им же два ряда изомерных цис- и транс-солей, отвечающих диаминовому ряду: $Me[Rh_2PyX_4]$ и $Me[Rh_2PyX_3Y]$ (где X и Y отвечают хлору и брому).

Таким образом для пиридиновых комплексных соединений родия известными в настоящее время являются лишь соединения тетраминового, триаминового и диаминового рядов. Интересно отметить, что ни монопиридиновых соединений родия $Me_2[RhPyX_5]$, ни столь легко получающихся для амиака соединений пентамиинового ряда $[Rh_5AX]X_2$, а также гексамииновых соединений $[Rh_6A]X_3$, для пиридина до сих пор получено не было: реакция взаимодействия хлоридов родия с пиридином доходит до четырехзамещенного продукта и на этом останавливается.

Нам представлялось интересным изучить способность нитритных соединений родия к взаимодействию с пиридином, чтобы проследить влияние природы стоящих во внутренней сфере кислых групп на силовое поле центрального атома.

¹ Символом Py мы здесь обозначаем молекулу пиридина C_5H_5N .

Delépine (3) в своей работе с хлоропиридиновыми соединениями родия показал, что для хлоридов родия внедрение пиридина во внутреннюю сферу идет довольно легко, причем уже на холода образуются цис- и транс-производные дипиридинового ряда $\text{PyH}[\text{Rh}_2\text{PyCl}_4]$. При нагревании же смеси на водяной бане уже через $1/2$ часа наблюдается образование трипиридинового и тетрапиридинового соединений. Нам удалось показать, что в нитритном ряду реакция внедрения пиридина во внутреннюю сферу идет значительно медленнее и ведет лишь к образованию дипиридиновых соединений. Соединений же, отвечающих тетраминовому ряду, в этих условиях получить вовсе не удается. Действительно, при действии пиридина на гексанитрит родия $\text{Na}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ на холода реакция практически не идет вовсе; дипиридиновое соединение нам удалось получить лишь при довольно продолжительном нагревании реакционной смеси на водяной бане.

Когда мы брали 5%-ный раствор нитрородиата натрия $\text{Na}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ и действовали на него при нагревании на водяной бане примерно 6 молекулами пиридина, то реакция шла довольно медленно и через 1—2 часа главным продуктом ее был дипиридиннитрит $\text{Na}[\text{Rh}_2\text{Py}(\text{NO}_2)_4]$, который мог быть выделен из раствора в виде сравнительно трудно растворимой аммонийной соли $\text{NH}_4[\text{Rh}_2\text{Py}(\text{NO}_2)_4] \cdot 1^{1/2} \text{H}_2\text{O}$. Правда, на ряду с дипиридиновым нитритом в этих условиях всегда образовывалось также очень небольшое количество и трипиридинового соединения $[\text{Rh}_3\text{Py}(\text{NO}_2)_3]$, однако, поскольку последнее является совершенно нерастворимым в воде, оно могло быть легко отделено от дипиридинового соединения простым фильтрованием раствора.

Если же взять очень большой избыток пиридина, как это делали в последующих опытах, и вести реакцию при длительном ($1-1^{1/2}$ часа) нагревании на водяной бане, то весь гексанитрит практически нацело превращается в пера растворимый трипиридиннитрит $[\text{Rh}_3\text{Py}(\text{NO}_2)_3]$, и реакция дальше не идет, несмотря на крайне длительное, до 18—20 час., нагревание реакционной смеси на водяной бане. Этот факт исключительно трудного внедрения пиридина во внутреннюю сферу нитритного комплекса является очень примечательным и резко отличает нитропроизводные родия от соответствующих хлоридов, в ряду которых замещение внутрисферного хлора, как указано выше, протекает сравнительно очень легко и легко дает производное тетраминового ряда $[\text{Rh}_4\text{PyCl}_2]\text{Cl}$. Чтобы удостовериться в этом упорном нежелании четвертой нитрогруппы уступить свое место пиридину, мы нагревали трипиридиннитрит $[\text{Rh}_3\text{Py}(\text{NO}_2)_3]$ с очень большим избытком пиридина в запаянных трубках при $130-145^\circ$ в течение 8 час. так, как это делал Delépine для хлорида родия. Однако, даже и в этом случае трипиридиннитрит не переходил в более высоко замещенные пиридином продукты. Эта остановка реакции для нитрита на трехзамещенном продукте не может быть объяснена малой растворимостью трипиридин-

нитрита (в горячей воде трипиридиннитрит является заметно растворимым) и должна быть отнесена, повидимому, за счет исключительной прочности связи нитрогрупп с центральным атомом металла. В отношении прочности связи центрального атома с внутрисферными кислотными заместителями двойной нитрит родия скорее может быть поставлен рядом с двойными хлоридами иридия (3), нежели со своими хлоридами.

Аммонийная соль родий-дипиридиннитрита



Для получения аммонийной соли 1 г гексанитрита натрия $\text{Na}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ растворялся в 20 см³ воды и к раствору прибавлялось 0.55 см³ пиридина, что отвечало примерно 6 молекулам пиридина на 1 атом родия. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 1 часа и затем охлаждалась. Выпавшее небольшое количество кристаллов трипиридиннитрита $[\text{Rh}_3\text{Py}(\text{NO}_2)_3]$ отфильтровывалось, и к фильтрату прибавлялся равный объем насыщенного раствора хлористого аммония. В результате очень быстро выпадал объемистый белый осадок, под микроскопом представляющий собою кристаллы в виде тонких длинных призм. Однако кроме этих кристаллов, которые составляли главную массу осадка, под микроскопом наблюдалась небольшая примесь кристаллов в виде звездочек, часто сросшихся в шарообразные друзы. Осадок отфильтровывался, промывался сперва 12.5%-ным раствором хлористого аммония, затем 2.5%-ным раствором его и наконец спиртом.

При повторении этого опыта с новыми количествами гексанитрита всегда получались аналогичные результаты. Выход соли достигал 70—72% теории.

С целью очистки полученное таким образом вещество подвергалось перекристаллизации, для чего 2.5 г соли растворялись в 10 см³ холодной воды. Часть осадка при этом растворялась, однако большая часть оставалась нерастворимой и была отфильтрована. Полученный фильтрат обрабатывался избытком хлористого аммония (20 см³ насыщенного раствора), от прибавления которого выпадало белое кристаллическое вещество, под микроскопом не представляющее, однако, однородного продукта. Поэтому эта порция осадка была отброшена.¹

Оставшееся нерастворимым в первых 10 см³ воды вещество было растворено в 55 см³ воды, раствор отфильтрован и к нему прибавлено 30 см³ на-

¹ Можно было думать, что эта наиболее растворимая часть соли является изомерной той соли, которая остается при этом в остатке и которая была в дальнейшем получена нами в чистом виде при перекристаллизации остальной части вещества. Однако, этот вопрос по причине неудовлетворительности полученных при анализе цифр пока нами окончательно не разрешен, и решение его должно составить предмет наших дальнейших изысканий в этом направлении.

сыщенного раствора хлористого аммония. Получился совершенно однородный продукт в виде тонких длинных бесцветных призм. Осадок был отфильтрован, промыт 5%-ным раствором хлористого аммония и затем спиртом.

Выход вещества 1.41 г.

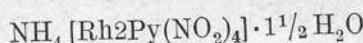
Анализ полученного вещества (в воздушно-сухом виде) дал следующие результаты:

- 1) 0.1678 г дали 0.0350 г Rh
- 2) 0.1438 » » 0.0300 » »
- 3) 0.1269 » » 0.0269 » »
- 4) 0.1022 » » 0.0211 » »
- 5) 0.1031 » » 0.0214 » »
- 6) 0.1075 » » 21.10 см³ N₂ при $t = 11^\circ$ и $p = 758.5$ мм [опред. по методу И. И. Черняева и Л. Ю. Геннинг (4)]
- 7) 0.0936 г дали 18.90 см³ N₂ при $t = 20^\circ$ и $p = 761$ мм (опред. по И. И. Черняеву)
- 8) 0.0938 » » 18.80 » N₂ при $t = 20^\circ$ и $p = 761$ мм (опред. по И. И. Черняеву)

Определение кристаллизационной воды оказалось затруднительным, так как при нагревании до 100—110° соль разрушается, повидимому, вследствие одновременного присутствия в ней нитрогруппы и иона аммония.

При сушении же над серной кислотою она, наоборот, крайне неохотно теряет воду, причем потеря воды в этих условиях не достигает даже и одной молекулы.

Тем не менее, хорошо сходящиеся результаты определения родия и нитритного азота дают, как нам кажется, право считать, что здесь мы имеем дело с аммонийной солью такого состава:



При анализах этой аммонийной соли ($M=490.205$) найдено (в %):

	Rh	N ₂
Среднее	20.86	11.56
Теор.	20.86	11.29
	21.20	11.42
	20.64	—
	20.76	—
<hr/>		
Среднее	20.86	11.46
Теор.	20.99	11.43

Определение молекулярной электропроводности при 25°C дало следующие результаты:

V	μ
250	77.8
1000	86.44
2000	91.6

Полученные цифры хорошо укладываются в рамки, указанные Вернером и Миолатти (5) для двухионного электролита.

Платотетраминидипиридиннитрит родия



1 г аммонийной соли $\text{NH}_4[\text{Rh}2\text{Py}(\text{NO}_2)_4] \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ растворялся в 30 см³ воды, раствор фильтровался и к нему прибавлялся раствор 0.36 г хлорида 1 основания Рейзе в 20 см³ воды. Сразу образовывался кристаллический осадок, под микроскопом представляющий собой тонкие, часто сросшиеся вместе, ромбические пластинки. Осадок отфильтровывался, промывался на фильтре 3 раза водою и затем спиртом. Выход соли 0.85 г. Полученная соль при нагревании до 110° не теряет в весе. Анализ ее дал следующие результаты.

Анализ {теор. для $[\text{Pt}4\text{NH}_3] [\text{Rh}2\text{Py}(\text{NO}_2)_4]$ }, ($M = 1153.43$):

- 1) 0.1089 г дали 0.0376 г Rh + Pt, т. е. 34.53%; теор. 34.77 %
- 2) 0.1198 » » 0.0417 » » 34.81 ; » 34.77
- 3) 0.1407 » » 24.5 см³ N₂, при $t = 25^\circ$ и $p = 758$ мм (определ. по И. И. Черняеву и Геннинг), т. е. 9.64%; теор. 9.72 %
- 4) 0.1136 г дали 20.0 см³ N₂, при $t = 25^\circ$ и $p = 754$ мм (определ. по И. И. Черняеву), т. е. 9.69 %

Гуанидиновая соль C · NH(NH₂)₂ · H[Rh2Py(NO₂)₄]

При получении гуанидиновой соли мы исходили из соответствующей аммонийной соли, для чего 1 г последней растворялся в 30 см³ воды, полученный раствор фильтровался, и к нему приливался раствор 0.36 г азотно-кислого гуанидина в 20 см³ воды. При этом довольно быстро наблюдалось образование снежно-белых блестящих кристаллов, которые под микроскопом имели вид тонких пластинок в форме параллелограмма, а также несколько более удлиненной формы кристаллов. Полученное вещество было отфильтровано, промыто трижды холодной водою и затем спиртом. Выход соли достигал 0.60—0.65 г. Соль при высушивании при 110° не теряла в весе.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

- 1) 0.1742 г вещества дали 0.0339 г Rh, т. е. 20.61%; теор. 20.41 %
- 2) 0.1045 » » 0.0213 » » 20.38 ; » 20.41
- 3) 0.1180 » » 22.9 см³ N₂ при $t = 20^\circ$ и $p = 761$ мм (определ. по И. И. Черняеву), т. е. 11.06%; теор. 11.11 %
- 4) 0.1160 вещества дали 22.4 см³, т. е. 11.01% N₂ при $t = 20^\circ$ и $p = 758$ мм (определ. по И. И. Черняеву); теор. 11.11%

Соль сравнительно очень мало растворима; поэтому определение ее молекулярной электропроводности могло быть произведено лишь при

разведении 500, 1000, 1500 и 2000. Результаты определения электропроводности при 25° оказались следующими:

V	μ
500	84.40
1000	86.45
1500	89.64
2000	90.18

Полученные цифры указывают на то, что наша соль в водном растворе действительно распадается на два иона.

Родий-трипиридиннитрит [Rh₃P_y(NO₂)₃]

Для получения этого соединения 1.5 г натриевого гексанитрита родия Na₃Rh(NO₂)₆ растворялись в 30 см³ воды, и к полученному раствору добавлялось 10 см³ чистого пиридина. Смесь нагревалась на водяной бане. Приблизительно через 1 час наблюдалось появление первых блестящих, довольно крупных игольчатых кристаллов, сросшихся в виде звездочек, окрашенных в слегка желтоватый цвет. Через 1 ч. 30 м. заметного увеличения количества кристаллов не наблюдалось. Горячий раствор фильтровался, и полученные кристаллы тщательно промывались горячей водою и затем спиртом. Выход около 70% от взятого количества гексанитрита.

Под микроскопом кристаллы представляют собою правильно образованные ромбические таблички, в большинстве случаев сросшиеся в виде звездочек. Цвет трипиридиннитрита почти чисто белый, со слабым желтоватым оттенком. Вещество практически совершенно нерастворимо ни в холодной, ни в горячей воде, ни в спирту. При высушивании при 100° вещество не изменяет своего веса.

Анализ его дал следующие результаты:

- 1) 0.1186 г дали 0.0252 г Rh, т. е. 21.25%; теор. 21.52%
- 2) 0.1078 » 0.0231 » » 21.43
- 3) 0.1395 » 0.0300 » » 21.51

Определение нитритного азота по методу И. И. Черняева и Л. Ю. Генниг дало следующие результаты (при $t=25^\circ$ и $p=750$ мм):

- 1) 0.1047 г дали 16.90 см³ N₂, т. е. 8.84%; теор. 8.79 %
- 2) 0.1223 » 19.70 » » 8.82 » » 8.79

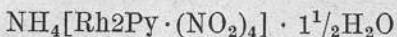
ВЫВОДЫ

1. Показано что пиридин вытесняет нитрогруппы из гексанитрита Na₃Rh(NO₂)₆, становясь на их место.

2. Показано, что в нитритном ряду родия реакция внедрения пиридина во внутреннюю сферу комплекса идет значительно медленнее, чем в соответствующем ряду хлоридов.

3. Показано, что реакция взаимодействия пиридина с нитритом родия останавливается на трехзамещенном продукте, в отличие от ряда хлоросолей родия, которые дают тетразамещенный продукт.

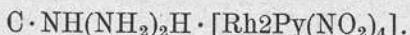
4. Получена аммонийная соль дипиридиннитрита родия



и изучены ее свойства.

5. Получено производное первого основания Рейзе для дипиридиннитрита родия $[\text{Pt}_4\text{NH}_3][\text{Rh}_2\text{Py}(\text{NO}_2)_4]_2$.

6. Получена соответствующая гуанидиновая соль



7. Получен трипиридиннитрит родия $[\text{Rh}_3\text{Py}(\text{NO}_2)_3]$.

Из Лаборатории неорганической химии 2-го Ленинградского Медицинского Института и Института Общей и Неорганической химии Академии Наук СССР.

Поступило в редакцию

13 апреля 1936.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. prakt. Ch. [2], **27** (1883), 433
2. Журн. Рус. физ.-хим. об.-ва, **48** (1913), 1955
3. Bull. Soc. Chim. de France, **19** (1923), 477
4. Изв. Платин. Инст. Акад. Наук СССР. Вып. **11**, стр. 45
5. Zeit. f. physik. Chem., **12**, 35; **14**, 506; **31**, 231; **38**, 331