

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и П. В. СИМАНОВСКИЙ

О СОЕДИНЕНИЯХ ИРИДИЯ С АЦЕТОНИТРИЛОМ

В 1935 г. одним из нас было показано (1), что при действии ацетонитрила на растворимые двойные хлориды родия происходит замещение одного из хлоров родиевого комплекса на ацетонитрил с образованием соединений состава $Me_2[RhAcCl_5]$, где Me отвечает NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ и $[Pt_4NH_3]^{++}$.

Здесь символом «Ac» мы обозначаем молекулу ацетонитрила: CH_3CN .

В настоящее время нам удалось показать, что действием ацетонитрила на хлороиридид аммония $(NH_4)_3[IrCl_6]$, в присутствии хлористого аммония, можно получить аналогичные родиевым соединения трехвалентного иридия, отвечающие формуле $Me_2[IrAcCl_5]$. Внедрение ацетонитрила во внутреннюю сферу иридиевого комплекса происходит, однако, несколько труднее, нежели это наблюдалось для родия, а именно, в то время как моноацетонитрильное соединение родия $(NH_4)_2[RhAcCl_5] \cdot H_2O$ выпадает уже при обычной температуре при стоянии реакционной смеси в течение 1—2 дней, — соответствующее соединение иридия при обычной температуре, даже при длительном стоянии, вовсе не образуется. Для получения иридиевого комплекса $(NH_4)_2[IrAcCl_5]$ реакционную смесь необходимо нагревать до кипения по крайней мере в течение 4—5 мин. При охлаждении из раствора начинает выпадать телесного цвета аммонийная соль состава $(NH_4)_2[IrAcCl_5] \cdot H_2O$.

Интересно отметить, что, несмотря на избыток ацетонитрила и длительное кипячение, не удастся внедрить во внутреннюю сферу иридиевого комплекса более одной молекулы ацетонитрила подобно тому, как это наблюдалось одним из нас для аналогичных соединений родия. Это обстоятельство вновь заставляет выдвинуть вопрос о неравноценности координатных осей у трехвалентных родия и иридия. В связи с этим, после замещения одного из менее прочно связанных ионов хлора, другой ион хлора, стоящий на той же координатной оси, оказывается в одинаковой мере прочно связанным с центральным ионом металла и, благодаря этому, становится в равные условия с остальными ионами хлора, в смысле их неспособности уступать свои места молекулам ацетонитрила.

Некоторые подтверждения высказанному здесь предположению можно видеть также в действии воды на хлороиридид и хлорородиат, в результате которого замещается только один ион хлора из шести и образуются аква-соли состава: $Me_2[RhCl_5H_2O]$ и $Me_2[IrCl_5H_2O]$.

Для моноацетонитрильного соединения трехвалентного иридия, кроме указанной выше аммонийной соли $(NH_4)_2[IrAcCl_5] \cdot H_2O$, нами были получены соответствующие калиевая соль $K_2[IrAcCl_5] \cdot 2H_2O$, гуанидиновая соль $(C.NH(NH_2)_2.H)_2[IrAcCl_5]$ и производное 1-го основания Рейзе $[Pt_4NH_3][IrAcCl_5]$.

АММОНИЙНАЯ СОЛЬ $(NH_4)_2[IrCH_3CNCl_5] \cdot H_2O$

Аммонийная соль получается при кипячении в течение 5 мин. смеси, содержащей 1 г $(NH_4)_3[IrCl_6] \cdot H_2O$, 2 г хлористого аммония, 10 см³ воды

и 1.1 см³ ацетонитрила, что отвечает 1 молекуле ацетонитрила на 1 атом иридия. При охлаждении выпадает объемистый розово-телесного цвета осадок, под микроскопом представляющий собою длинные призматические кристаллы. Осадок отфильтровывается и промывается насыщенным раствором хлористого аммония и затем спиртом. Выход соли составляет 0.76 г, что отвечает около 80% теории.

Анализ полученной воздушно-сухой соли дал следующие результаты:

| | | | | | |
|----|----------|------------|-------------------------|-------|-------------------------------------|
| 1. | 0.7066 г | при 100° | потеряли в весе | | 0.0478 г |
| 2. | 0.2460 » | » | » | » | 0.0097 » |
| 3. | 0.2730 » | » | » | » | 0.0109 » |
| 4. | 0.1152 » | » | » | » | 0.0048 » |
| 5. | 0.1848 » | дали | | | 0.0446 » Ir |
| 6. | 0.1314 » | в.-с. соли | при 18° С и 745 мм дали | | 0.2858 » AgCl |
| 7. | 0.1055 » | « | » 21° С и 757 » | » | 10.4 см ³ N ₂ |
| 8. | 0.2209 » | » | » 21° С и 759 » | » | 8.8 » » |
| 9. | | | | | 17.9 » » |

Для $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCH}_3\text{CNCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 465.51$):

| | | | | |
|-------------|-------------------------|------------|------------|------------|
| Вычислено % | H ₂ O — 3.87 | Ir — 41.46 | Cl — 38.09 | N — 9.02 |
| Найдено | I — 3.93 | 41.41 | 38.23 | I — 8.96 |
| | II — 3.94 | | | II — 9.34 |
| | III — 3.99 | | | III — 9.64 |
| | IV — 4.16 | | | |

| | | | | |
|----|----------|---------------------|-------|----------------------------|
| 1. | 0.1064 г | безводной соли дали | | 0.0462 г Ir |
| 2. | 0.1131 » | » | » | 0.0492 » » |
| 3. | 0.1174 » | » | » | 0.5060 » » и 0.1880 г AgCl |
| 4. | 0.1475 » | » | » | 0.2376 » AgCl |
| 5. | 0.1160 » | » | » | 0.1867 » » |

Для $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCH}_3\text{CNCl}_5]$ ($M = 447.59$):

| | | |
|-------------|-------------|-------------|
| Вычислено % | Ir — 43.15 | Cl — 39.62 |
| Найдено | I — 43.10 | I — 39.68 |
| | II — 43.42 | II — 39.85 |
| | III — 43.45 | III — 39.82 |

Определение молекулярной электропроводности было любезно произведено М. М. Якиным и дало следующие результаты (при 25°):

| | | | |
|---------------|-------|-------|-------|
| $\nu = 250$ | 500 | 1000 | 2000 |
| $\mu = 244.0$ | 254.9 | 259.5 | 264.0 |

Полученные результаты хорошо укладываются в пределы, даваемые А. Вернером, Миолатти и Герти (2), для соединений, диссоциирующих на три иона, из которых один комплексный, что говорит за правильность приписываемой нашей соли координационной формулы: $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCH}_3\text{CNCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Соль легко растворима в холодной воде; в присутствии аммонийных солей растворимость соли очень невелика. При кипячении водного раствора соль, подобно соответствующей родиевой соли, подвергается гидролизу и обратно не может быть выделена из раствора прибавлением аммонийных ионов.

Раствор аммонийной соли дает кристаллические осадки с солями калия, рубидия и цезия, с раствором гуанидиннитрата, а также с хлоридом 1-го основания Рейзе.

КАЛИЕВАЯ СОЛЬ $\text{K}_2[\text{IrCH}_3\text{CNCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Опыт показал, что наибольший выход калиевой соли можно получить, если к раствору 1.0 г аммонийной соли в 15.0 см³ холодной воды добавить раствор 3.5 г ацетата калия в 5.0 см³ холодной воды. При сливании растворов очень быстро начинает выпадать кристаллический осадок телесного цвета.

Под микроскопом соль представляет собою кристаллы, очень сходные с кристаллами соответствующей аммонийной соли.

Через 5—10 минут соль отфильтровывается, осадок промывается 1—2 раза ледяной водой и затем спиртом. Выход соли достигает 0.78—0.80 г, что отвечает примерно 70% теории.

Калиевая соль $K_2[IrCH_3CNCl_5] \cdot 2H_2O$ очень легко растворима в холодной воде и нерастворима в спирту. В присутствии избытка ионов калия соль сравнительно мало растворима в холодной воде. Цвет соли золотисто-розовый.

Анализ соли, полученной таким образом, дал следующие результаты:

| | | | |
|-------------|--|-----------------------------|---|
| 1. 0.1980 г | воздушно-сухой соли потеряли в весе при 100° С | 0.0126 г Ir | |
| 2. 0.0722 » | » | » | » |
| 3. 0.3028 » | » | » | » |
| 4. 0.1566 » | » | » дали | » |
| 5. 0.1807 » | » | » | » |
| 6. 0.1154 » | » | » | » |
| 7. 0.1040 г | бесводной соли дали | 0.0416 г Ir и 0.1552 г AgCl | |

Для $K_2[IrCH_3CNCl_5] \cdot 2H_2O$ ($M = 525.65$)

| | | | |
|-------------------|---------------|------------|-------------|
| Вычислено % | $H_2O - 6.85$ | Ir — 36.73 | Cl — 33.73 |
| Найдено | I — 6.36 | I — 36.65 | I — 33.73 |
| | II — 6.37 | II — 36.86 | III — 33.83 |
| | III — 6.87 | | |

Для $K_2[PtCH_3CNCl_5]$ ($M = 489.62$)

| | | |
|-------------------|------------|------------|
| Вычислено % | Ir — 39.44 | Cl — 36.21 |
| Найдено | 40.00 | 36.92 |

ГУАНИДИНОВАЯ СОЛЬ $[C \cdot NH(NH_2)_2 \cdot H]_2[PtCH_3CNCl_5]$

Если к раствору 1.0 г аммонийной соли $(NH_4)_2[PtCH_3CNCl_5] \cdot H_2O$ в 12 см³ холодной воды прилить раствор 1.5 г гуанидиннитрата в 10 см³ воды, то через несколько секунд при помешивании начинает выпадать кристаллический осадок телесного цвета, под микроскопом представляющий собою мелкие табличчатые кристаллы. Выпавший осадок отфильтровывается, промывается 1—2 раза ледяной водой и затем несколько раз спиртом. Выход соли достигает 0.90 г.

Соль кристаллизуется без воды.

Анализ соли дал следующие результаты:

| | |
|-----------------------|--|
| 1. 0.1080 г соли дали | 0.0390 г Ir |
| 2. 0.1095 » | » » 0.0397 » |
| 3. 0.1098 » | » » 0.0403 » |
| 4. 0.1062 » | » » 0.0386 » и 0.1442 г AgCl |
| 5. 0.1088 » | » » 0.1475 г AgCl |
| 6. 0.1110 » | » » 0.1503 » |

Для $[CNH(NH_2)_2H]_2[PtCH_3CNCl_5]$ ($M = 531.56$)

| | | |
|-------------------|-------------|-------------|
| Вычислено % | Ir — 36.33 | Cl — 33.35 |
| Найдено | I — 36.41 | I — 33.59 |
| | II — 36.26 | II — 33.54 |
| | III — 36.44 | III — 33.50 |
| | IV — 36.70 | |

ПРОИЗВОДНОЕ 1-го ОСНОВАНИЯ РЕЙЗЕ $[Pt4NH_3][PtCH_3CNCl_5]$

Если к раствору аммонийной соли $(NH_4)_2[PtCH_3CNCl_5]$ прибавить раствор теоретического количества хлорида 1-го основания Рейзе, то почти мгновенно выпадает крайне мало растворимая соль $[Pt4NH_3][PtCH_3CNCl_5]$ в виде очень мелкого кристаллического осадка, золотисто-телесного цвета, под микро-

скопом представляющего собою мелкие сросшиеся друг с другом, заостренные с обеих сторон, призмочки. Соль практически нерастворима в воде; кристаллизуется без воды.

Анализ соли дал следующие результаты:

| | | | |
|-----------------------------|----------|---------|-----------------|
| 1. 0.1126 г соли дали . . . | 0.0648 г | Ir + Pt | |
| 2. 0.1129 » » » . . . | 0.0648 » | » | |
| 3. 0.1216 » » » . . . | 0.0698 » | » | и 0.1290 г AgCl |

Для $[\text{Pt}_4\text{NH}_3][\text{IrCH}_3\text{CNCI}_5]$ ($M = 674.77$)

| | | |
|-----------------------|-------------|------------|
| Вычислено % | Ir — 57.55 | Cl — 26.27 |
| Найдено | I — 57.54 | 26.25 |
| | II — 57.40 | |
| | III — 57.44 | |

ВЫВОДЫ

1. Показано, что ацетонитрил внедряется во внутреннюю сферу гексахлорида трехвалентного иридия.
2. Показано, что при действии ацетонитрила на хлороиридид аммония происходит замещение только одного иона хлора на ацетонитрил, с образованием соединения состава: $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCH}_3\text{CNCI}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$.
3. Получена соответствующая калиевая соль $\text{K}_2[\text{IrCH}_3\text{CNCI}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
4. Получена гуанидиновая соль $[\text{CNH}(\text{NH}_2)_2\text{H}]_2[\text{IrCH}_3\text{CNCI}_5]$.
5. Получено производное 1-го основания Рейзе $[\text{Pt}_4\text{NH}_3][\text{IrCH}_3\text{CNCI}_5]$.
6. Показано, что по отношению к ацетонитрилу трехвалентный иридий ведет себя совершенно аналогично трехвалентному родию.
7. Высказано предположение о неравноценности координатных осей у трехвалентного родия и иридия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебединский В. В. и Федоров И. А. О соединениях родия с ацетонитрилом. Изв. Инст. по изуч. платины, вып. 12, 87 (1935).
2. Werner A., Miolatti и Hertl. Z. f. phys. Ch. 12, 35; 14, 506; 21, 231, 38, 331

Поступило в редакцию
25 апреля 1938 г.

Из лаборатории неорг. и аналитической химии
2-го Ленинградского медицинского института
и Института общей и неорг. химии
Академии Наук СССР.