

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и З. М. НОВОЖЕНЮК

НОВЫЙ РЯД ГЕТЕРОГЕННЫХ АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИРИДИЯ

Известные к настоящему времени сульфитные соединения иридия можно разделить на три группы:

1) гомогенные сульфитные соединения, например:



2) хлоросульфитоиридиты, в которых сульфито-группы в пределах одной внутренней сферы могут занимать одно и два координационных места, например: $\text{K}_4[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3,4] и $(\text{NH}_4)_5[\text{Ir}(\text{SO}_3)_3\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [5], а также соединения $\text{Na}_7[\text{Ir}(\text{SO}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [4];

3) сульфитоаммиачные соединения, например: $\text{Me}_3[\text{Ir}(\text{SO}_3)_3 \cdot (\text{NH}_3)_3]$, $\text{Me}[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_3]$ и другие, полученные В. В. Лебединским и М. М. Гуриним [4—7], а также $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{H})(\text{NH}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [8].

В настоящее время нами получен первый представитель нового класса комплексных соединений иридия, содержащих три различных заместителя во внутренней сфере.

Это соединение состава $\text{Na}_3[\text{IrCl}_3(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ было получено нами следующим образом. К кристаллам соли $\text{Na}_7[\text{Ir}(\text{SO}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ мы прибавляли по каплям на холоду разбавленную в отношении 1:5 соляную кислоту до полного растворения осадка. При этом замечалось выделение сернистого газа. К полученному раствору при непрерывном помешивании прибавляли по каплям концентрированный раствор аммиака до начала выделения кристаллов. Затем стакан с раствором оставляли стоять до следующего дня. Выпавшие кристаллы под микроскопом имеют вид бледножелтых шестиугольных табличек, легко растворимых в воде. Выход полученного нами вещества составляет 30—40% от веса взятой соли.

Анализ воздушно-сухого вещества дал следующие результаты:

0,0840 г вещества дали	0,0246 г Ir
0,1085 г »	» 0,0288 г Ir
0,0910 г »	» 0,0265 г Ir
0,1044 г »	» 0,1051 г BaSO ₄
0,0919 г »	» 0,0953 г BaSO ₄
0,1123 г »	» 0,0492 г AgCl
0,0930 г »	» 0,0413 г AgCl
0,0840 г »	» 0,0257 г Na ₂ SO ₄
0,1100 г »	» 0,0348 г Na ₂ SO ₄
0,0081 г »	» 0,32 мл N ₂ при $p=748$ мм и $t=21^\circ$
0,00834 г »	» 0,32 мл N ₂ при $p=757$ мм и $t=24^\circ$
0,2597 г »	потеряли при 100° в весе 0,0120 г

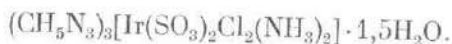
Найдено: Ir — 29,28; 29,10; 29,12%; S — 13,82; 14,24%; Cl — 10,80; 10,98%; Na — 9,90; 10,24%; N — 4,33; 4,22%; H₂O — 8,23%
 Вычислено для Na₃[IrCl₂(SO₃)₂(NH₃)₂]·3H₂O: Ir — 29,07%; S — 14,48%; Cl — 10,67%; Na — 10,38%; N — 4,22%; H₂O — 8,14%

По измерениям В. М. Езучевской, молекулярная электропроводность растворов полученного нами соединения при различных разбавлениях характеризуется следующими величинами:

ν , л/моль	ρ , ом ⁻¹ ·см ²
1000	330,9
2000	370,6
4000	410,0
8000	424,1

Эти цифры указывают на то, что полученное нами вещество относится к классу четырехионных электролитов.

Нами получено также при прибавлении к раствору Na₃[IrCl₂(SO₃)₂·(NH₃)₂] углекислого гуанидина соответствующее гуанидиновое производное, отвечающее следующей формуле:



При анализе гуанидиновой соли были получены следующие данные:

0,0868 г вещества дали	0,0251 г Ir
0,0776 г » »	0,0225 г Ir
0,0700 г » »	0,0204 г Ir
0,0856 г » »	0,0685 г BaSO ₄
0,0776 г » »	0,0556 г BaSO ₄
0,0823 г » »	0,0603 г BaSO ₄
0,00257 г » »	0,53 мл N ₂ при $p = 752$ мм и $t = 21^\circ$
0,00439 г » »	0,95 мл N ₂ при $p = 754$ мм и $t = 23^\circ$
0,00979 г » »	потеряли в весе при 100° 0,0044 г

Найдено: Ir — 28,97; 28,98; 29,14%; S — 10,07; 10,02; 10,07%; N — 24,08; 22,89%; H₂O — 4,49%

Вычислено для (CH₅N₃)₃[Ir(SO₃)₂Cl₂(NH₃)₂]·1,5H₂O: Ir — 29,15%; S — 9,68%; N — 23,25%; H₂O — 4,08%

Гуанидиновая соль — это бесцветные таблочки, трудно растворимые в воде.

Замечено, что при прибавлении разбавленной 1:5 соляной кислоты к яркожелтым кристаллам Na₇[Ir(SO₃)₄Cl₂]·5H₂O они еще до растворения становятся белыми.

При анализе отфильтрованных белых кристаллов были получены следующие результаты:

0,0911 г вещества дали	0,0200 г Ir
0,0852 г » »	0,0195 г Ir
0,1062 г » »	0,0237 г Ir
0,0896 г » »	0,0974 г BaSO ₄
0,1093 г » »	0,1179 г BaSO ₄
0,1056 г » »	0,0359 г AgCl
0,0803 г » »	0,02279 г AgCl
0,1175 г » »	0,0475 г Na ₂ SO ₄
0,0887 г » »	0,0368 г Na ₂ SO ₄
0,1237 г » »	0,0288 г H ₂ O

Найдено: Ir — 21,98; 22,37; 22,31%; S — 14,89; 14,79%; Cl — 8,38; 8,28%; Na — 13,08; 13,25%; H₂O — 18,89%

Мы предполагаем, что при этом образуется кислая соль состава $\text{Na}_5\text{H}_2[\text{Ir}(\text{SO}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, для которой вычислено: Ir — 21,90%; S — 14,55%; Cl — 8,04%; Na — 13,04%; H_2O — 20,49%.

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие разбавленной соляной кислоты на дихлоротетра-сульфитопритид натрия $\text{Na}_7[\text{IrCl}_2(\text{SO}_3)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Показано, что яркочелтные кристаллы указанного соединения при этом становятся белыми, легко растворимыми в избытке соляной кислоты, и отвечают, по видимому, составу $\text{Na}_5\text{H}_2[\text{IrCl}_2(\text{SO}_3)_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

2. Получено соединение, отвечающее формуле $\text{Na}_3[\text{IrCl}_2(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, являющееся первым представителем нового ряда гетерогенных аммиачных соединений притидя.

Поступило в редакцию
21 июня 1954 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Вигнаум. *Ann. Chem.*, 1865, **136**, 177.
2. Н. К. Пшеницын и С. Е. Красиков. *Изв. Ин-та платины АН СССР*, 1933, вып. 11, 17.
3. С. Клаус. *J. prakt. Chem.*, 1847, **42**, 359.
4. В. В. Лебединский и М. М. Гурии. *ДАН СССР*, 1942, **36**, № 1, 23.
5. М. М. Гурии. *ДАН СССР*, 1945, **50**, 217.
6. В. В. Лебединский и М. М. Гурии. *ДАН СССР*, 1941, **33**, № 3, 241.
7. В. В. Лебединский и М. М. Гурии. *ДАН СССР*, 1943, **40**, № 8, 368.
8. В. В. Лебединский и Э. М. Новоженюк. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1955, вып. 29, 66.