

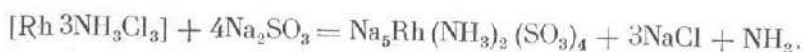
В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и Е. В. ШЕНДЕРЕЦКАЯ

## НОВЫЕ СУЛЬФИТОАММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ

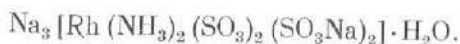
## Статья II

В предыдущей статье [1], посвященной описанию новых сульфитоаммиачных соединений родия, было показано, что при действии сульфита натрия на трихлоротриаммин родия  $[\text{Rh}3\text{NH}_3\text{Cl}_3]$  происходит не только замещение всех хлоров на  $\text{SO}_3$ -группы, но и одновременное вытеснение из внутренней сферы одной молекулы аммиака с образованием диамминсульфита родия, выделяющегося из раствора в виде соединения состава  $\text{Na}_5\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Реакция образования полученного диаммина должна быть изображена, повидимому, следующим уравнением:



Измерением молекулярной электропроводности было показано, что полученное соединение в водном растворе ведет себя как четырехионный электролит и что ему должна быть приписана следующая координационная формула:



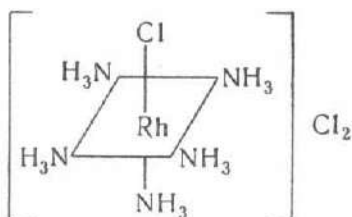
Из этих данных видно, что две из трех сульфито групп, вошедших во внутреннюю сферу взамен хлоров, проявили подмеченную ранее одним из нас на соединениях родия [2] и иридия [3] тенденцию «втягивать» во внутреннюю сферу ионы натрия из внешней сферы с образованием мало диссоциированной внутрисферной группы  $\text{SO}_3\text{Na}$ .

Применяя закономерность трансвлияния к соединениям родия, мы тогда же [1] высказали предположение о повышенном трансвлиянии  $\text{SO}_3\text{Na}$ -группы по сравнению с обычной  $\text{SO}_3$ -группой и попытались не только дать объяснение самого процесса образования, но и до известной степени обосновать строение полученного нами соединения  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Особенно наглядно, как нам кажется, все высказанные нами ранее положения доказываются при рассмотрении реакции взаимодействия хлоропентамминхлорида родия  $\text{Rh}[(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  со щелочными сульфитами и, в частности, с сульфитами натрия, аммония и тиосульфитом калия.

Изложению этого вопроса и посвящена настоящая статья.

В хлоропентаамминхлориде родия  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  положение хлора во внутренней сфере можно считать фиксированным; он всегда должен находиться в транс-положении к одной из пяти имеющихся во внутренней сфере молекул аммиака



В случае замещения этого хлора на сульфитный остаток  $\text{SO}_3$  или на группу  $\text{SO}_3\text{Na}$  можно проследить, будут ли эти группы настолько сильно влиять на находящуюся в транс-положении к ним молекулу  $\text{NH}_3$ , что последняя окажется лабильной и способной, в свою очередь, к замещению на сульфитный остаток. Если это действительно так, то мы вправе ожидать, что в образовавшемся тетрааммине обе сульфито-группы будут находиться в транс-положении друг к другу. Если бы трансвлияние сульфитной группы или группы  $\text{SO}_3\text{Na}$  немногим отличалось от трансвлияния хлора, то реакция могла бы остановиться после замены хлора, сульфитным остатком, не затрагивая аммиака, находящегося в транс-положении к нему, в результате чего должен был бы образоваться ион сульфитопентааммина родия.

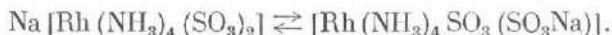
Опыты показали, что при взаимодействии хлоропентаамминхлорида родия  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  с сульфитом натрия образуется дисульфитотетраммин по следующей схеме:



Полученный тетрааммин кристаллизуется с двумя молекулами воды. На основе измерения молекулярной электропроводности он должен быть отнесен к «полупроводникам» электролитам.

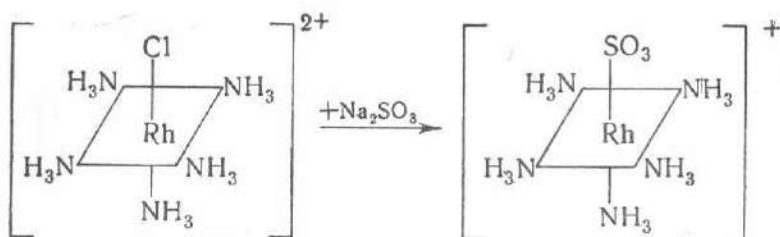
Малая величина молекулярной электропроводности (при  $v = 1000$  л/моль  $\mu = 76,65 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ ) полученного нами дисульфитотетраммина родия указывает на то, что внешнесферный ион натрия «втягивается» во внутреннюю сферу комплексного соединения.

Последнее обстоятельство вынуждает нас допустить возможность существования в водном растворе такой обратимой системы:

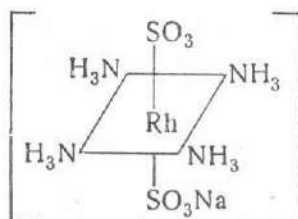


Нами была подмечена исключительная прочность дисульфитотетраммина родия при действии на него соляной кислоты. Даже при кипячении с соляной кислотой он не изменяет своего состава. При стоянии в течение 3—4 суток водного раствора дисульфитотетраммина родия происходит, по видимому, гидролиз. Это сказывается на изменении цвета раствора (от бесцветного до зеленовато-желтого) и на появлении в растворе ионов  $\text{SO}_4$ , вероятно, вследствие вытеснения группы  $\text{SO}_3$  во внешнюю сферу комплексного соединения и последующего окисления ее кислородом воздуха до  $\text{SO}_4$ .

Процесс образования описываемого дисульфитотетраммина родия из  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , вероятно, идет так, что в первую очередь происходит замещение внутрисферного хлора пентаммина на группу  $\text{SO}_3$ :



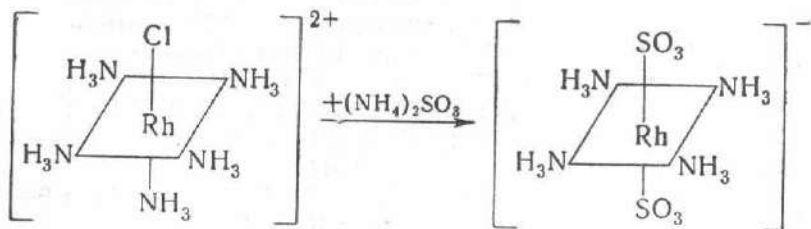
Эта группа, повидимому, обладает настолько сильным трансвлиянием, что она лабилизует находящуюся в транс-положении молекулу аммиака, которая оказывается, таким образом, способной к замещению на следующую  $\text{SO}_3$ -группу. Так как описываемое соединение, как указано выше, должно быть отнесено к классу «полуторных» электролитов, то ион натрия, повидимому, действительно частично втягивается во внутреннюю сферу, присоединяясь к одной из групп  $\text{SO}_3$  и образуя сложную группу  $\text{SO}_3\text{Na}$ :



Что касается остальных молекул аммиака, то они, очевидно, находятся все в одной плоскости и не имеют в транс-положении лабилизирующих сульфито-групп, т. е. реакция затрагивает лишь одну координату.

Аналогичная картина была получена нами также и при действии сульфита аммония на хлоропентамминхлорид родия с той только разницей, что ион аммония не входит во внутреннюю сферу комплексного соединения. Это было подтверждено определением молекулярной электропроводности, которое дало при  $v = 1000$  л/моль  $\mu = 109,0$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>.

Взаимодействие  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  может быть изображено следующей схемой:

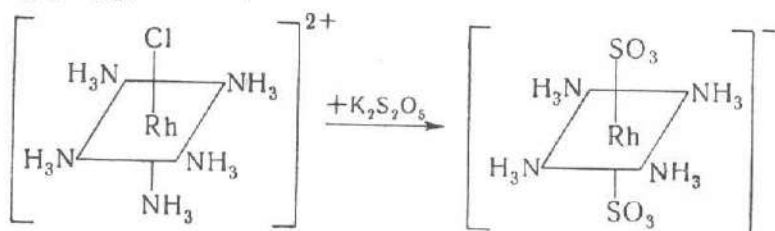


Аммонийная соль дисульфитотетраммина родия кристаллизуется с 3,5 молекулами воды —  $\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2] \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2] \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ , аналогично натриевой соли, не разрушается при кипячении с соляной кислотой и также подвержен в водном растворе медленному гидролизу, в результате которого изменяется цвет раствора и появляются ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ . Даже при достаточно энергичном

кипячении как натриевой, так и аммониевой соли дисульфитотетраммина родия с 25%-ным раствором аммиака, тетрамин остается неизменным и не переходит обратно в пентамин.

При реакции хлоропентаминхлорида родия с пиросульфитом калия также образуется соответствующий дисульфитотетраммин родия  $K[Rh(NH_3)_4(SO_3)_2]$ :



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Взаимодействие хлоропентаминхлорида родия $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ с сульфитом натрия

Изучение реакции взаимодействия хлоропентаминхлорида родия с сульфитом натрия проводилось в следующих условиях. К 1 г  $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$  прибавлялось 15 мл свежеприготовленного насыщенного раствора нейтрального сульфита натрия и 30 мл воды. Смесь нагревалась на электрической плитке до кипения. При этом наблюдалось постепенное растворение  $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$  и обесцвечивание раствора. Нагревание прекращалось, когда весь хлоропентаминхлорид родия полностью растворялся. Во время реакции по мере выпаривания раствора для сохранения постоянного объема добавлялась горячая вода.

После окончания реакции полученный раствор выпаривался до половины объема и оставлялся стоять при обычной температуре для кристаллизации. Через 24 часа из раствора выпадала белая кристаллическая соль. Кристаллы имели форму длинных бесцветных игл. Выход — 0,7 г.

Анализ соли дал следующие результаты:

0,1297 г соли дали	0,0343 г Rh и 0,1527 г $BaSO_4$
0,1110 г » »	0,0293 г Rh » 0,1339 г $BaSO_4$
0,1047 г » »	0,0277 г Rh » 0,1272 г $BaSO_4$
0,1052 г » »	0,0274 г Rh » 0,0193 г $Na_2SO_4$
0,1035 г » »	— 0,0202 г $Na_2SO_4$
0,10605 г » »	13,9 мл $N_2$ при $p = 743$ мм и $t = 25^\circ$
0,08685 г » »	11,0 мл $N_2$ при $p = 744,7$ мм и $t = 23^\circ$
0,1492 г соли при $110^\circ$	потеряли в весе 0,01335 г
0,1196 г » » $110^\circ$	» » 0,1145 г

Найдено: Rh — 26,44; 26,05; 26,38; 26,45%; S — 16,17; 16,55; 16,68%; N — 14,87; 14,35%; Na — 5,94; 6,31%;  $H_2O$  — 8,94; 9,57%

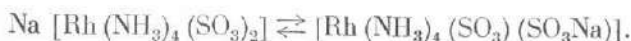
Отношение: Rh : S : N : Na :  $H_2O$  = 1 : 2 : 4,04 : 1,03 : 2,00

Вычислено для  $NaRh(NH_3)_4(SO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (М. в. — 390,153): Rh — 26,37%; S — 16,48%; N — 14,35%; Na — 5,89%;  $H_2O$  — 9,22%

Определение молекулярной электропроводности при  $25^\circ$  дало следующие результаты:

$v$ , л/моль	$\mu$ , $OM^{-1} \cdot CM^2$
1000	76,65
2000	80,08
4000	81,88

Это указывает на то, что в водном растворе  $\text{NaRh}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2$ , по-видимому, частично «втягивает» во внутреннюю сферу ионы натрия, переходя в неэлектролит согласно схеме:



Соляная кислота не разрушает это комплексное соединение даже при кипячении.

### Действие сульфита аммония на хлоропентаамминхлорид родия

Взаимодействие  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  проведено в условиях, совершенно аналогичных тем, которые были указаны нами при описании действия сульфита натрия на хлоропентаамминхлорид родия. К 1 г хлоропентаамминхлорида родия было прибавлено 15 мл свежеприготовленного насыщенного раствора сульфита аммония и 30 мл воды. Смесь нагревалась на электрической плитке до кипения, причем, по мере выпаривания раствора добавлялась горячая вода для сохранения постоянного объема. Конец реакции определялся полным растворением взятого хлоропентаамминхлорида родия и обесцвечиванием раствора.

После окончания реакции раствор выпаривался до половинного объема и оставлялся для кристаллизации. Через сутки из раствора выпадала белая кристаллическая соль.

Кристаллы под микроскопом представляли собой продолговатые бесцветные пластинки. Выход — 0,6 г.

Анализ воздушно-сухой соли дал следующие результаты:

0,1050 г соли дали	0,0256 г Rh и	0,1199 г $\text{BaSO}_4$
0,1192 г »	»	0,0299 г Rh » 0,1374 г $\text{BaSO}_4$
0,1027 г »	»	0,0255 г Rh » 0,1171 г $\text{BaSO}_4$
0,1052 г »	»	0,0256 г Rh —
0,1090 г »	»	— 0,1260 г $\text{BaSO}_4$
0,1212 г »	»	— 0,1400 г $\text{BaSO}_4$
0,1310 г »	»	— 0,1504 г $\text{BaSO}_4$
0,1031 г »	»	0,0254 г Rh
0,1408 г »	»	20,6 мл $\text{N}_2$ при $p=741$ мм и $t=15^\circ$
0,1099 г »	»	16,2 мл $\text{N}_2$ при $p=763$ мм и $t=25^\circ$

0,18265 г соли потеряли в весе 0,02785 г при  $110-115^\circ$   
 Найдено: Rh — 24,38; 24,38; 25,12; 24,63; 24,82%; S — 15,68; 15,86; 15,85; 15,76; 15,86;  
 15,65%; N — 16,90; 16,95%;  $\text{H}_2\text{O}$  — 15,24%

Отношение: Rh : S : N :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 2,0 : 5,0 : 3,53

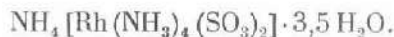
Вычислено для  $\text{NH}_4\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (M. в. — 412,249):

Rh — 24,72%; S — 15,52%; N — 16,99%;  $\text{H}_2\text{O}$  — 15,29%

Измерение молекулярной электропроводности при  $25^\circ$ , проведенное в лаборатории М. М. Якшина, дало следующий результат:

$v$ , л/моль	$\mu$ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$
500	107,0
1000	109,0
2000	111,64,

что позволяет считать эту соль двухионным электролитом и приписать ей следующую координационную формулу:



Здесь следует отметить, что в отличие от описанной выше натриевой соли у аммониевой соли не проявляется тенденции к вхождению внешне-сферных ионов во внутреннюю сферу комплексов.

Аммониевая соль дисульфитотетраммина родия плохо растворима в холодной воде, но хорошо растворима при нагревании. Соляная кислота не разрушает соль, даже при кипячении.

Соль можно перекристаллизовать, растворив ее в небольшом количестве воды при нагревании и добавив к охлажденному раствору избыток хлористого аммония.

В целях изучения вопроса о возможности замены внутрисферных сульфито-групп на молекулы аммиака и обратного превращения полученного тетраммина в пентаммин нами были проведены опыты по изучению действия аммиака при кипячении на  $\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ . Для этой цели 1,2 г  $\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  кипятили на электрической плитке с 70 мл концентрированного аммиака. После полного растворения соли полученный раствор упаривался до половинного объема. Выпавший на следующий день белый кристаллический осадок, очень похожий на исходный тетрамминдисульфит родия  $\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ , был отфильтрован и промыт 3—4 раза холодной водой и спиртом.

Анализ полученной таким образом воздушно-сухой соли дал следующие результаты:

0,1042 г соли дали	0,0254 г Rh
0,1094 г » »	0,0269 г Rh и 0,1237 г $\text{BaSO}_4$
0,1096 г » »	0,0270 г Rh и 0,1250 г $\text{BaSO}_4$

Найдено: Rh — 24,58; 24,63; 24,37%; S — 15,52; 15,65%

Вычислено для  $\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (М. в.—412,249):

Rh — 24,72%; S — 15,52%

Таким образом, эти опыты показали, что дисульфитотетраммин родия действительно исключительно прочен не только по отношению к соляной кислоте, но и по отношению к избытку аммиака.

#### Взаимодействие хлоропентамминхлорида родия с пиросульфитом калия

1 г хлоропентамминхлорида родия  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  кипятился на электрической плитке с 100 мл воды и 12 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5^*$  до полного растворения осадка и обесцвечивания раствора. Полученный бесцветный раствор упаривался до половинного объема. Через 5—6 час. из охлажденного раствора выпадала белая кристаллическая соль. Форма кристаллов полученной соли очень похожа на форму кристаллов аммониевой соли дисульфитотетраммина родия  $\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  — это бесцветные призмы. Соль плохо растворима в холодной воде. Полученный осадок отфильтровывался, три раза промывался холодной водой и три раза спиртом. Выход — 1,0 г.

Попытка проанализировать соль непосредственно после ее получения не дала положительных результатов. Соль была предварительно просушена в эксикаторе над серной кислотой до постоянного веса.

Анализ соли, просушенной в эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , дал следующие результаты:

0,10695 г соли дали	0,02775 г Rh и 0,12675 г $\text{BaSO}_4$
0,1087 г » »	0,0278 г Rh » 0,1280 г $\text{BaSO}_4$
0,10295 г » »	0,02695 г Rh » 0,12315 г $\text{BaSO}_4$
0,10265 г » »	0,0266 г Rh » 0,0231 г $\text{K}_2\text{SO}_4$

\* Это отвечает, примерно, соотношению 16 молекул  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  на 1 молекулу  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

0,004406 г соли дали 0,57 мл  $N_2$  при  $p=730$  мм и  $t=24^\circ$

0,1874 г » потеряли в весе 0,0133 г при  $105-110^\circ$

Найдено: Rh — 25,94; 25,57; 26,17; 25,91%; S — 16,27; 16,42; 16,16%; N — 14,28%;  
K — 10,09%;  $H_2O$  — 7,09%

Отношение: Rh : S : N : K :  $H_2O$  = 1 : 2,0 : 4,0 : 1 : 1,56

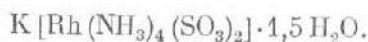
Вычислено для  $K[Rh(NH_3)_4(SO_3)_2] \cdot 1,5 H_2O$  (М. в. — 397,13):

Rh — 25,91%; S — 16,11%; N — 14,10%; K — 9,84%;  $H_2O$  — 6,79%

Определение молекулярной электропроводности при  $25^\circ$  дало следующие результаты:

$\nu$ , л/моль	$\mu$ , $cm^{-1} \cdot cm^2$
1000	100,8
2000	102,3
4000	103,4

Полученные данные, повидимому, подтверждают правильность приписываемой калиевой соли дисульфитотетраммина родия координационной формулы

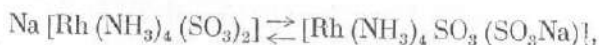


#### ВЫВОДЫ

1. Показано, что при действии сульфита натрия на  $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$  образуется дисульфитотетраммин родия состава  $NaRh_4NH_3_2SO_3 \cdot 2H_2O$ .

При взаимодействии  $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$  с сульфитом аммония образуется аммониевая соль дисульфитотетраммина родия  $NH_4Rh_4NH_3_2SO_3 \cdot 3,5H_2O$ ; при действии же пиросульфита калия на  $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$  образуется калиевая соль дисульфитотетраммина родия состава  $KRh_4NH_3_2SO_3 \cdot 1,5H_2O$ .

2. Измерения молекулярной электропроводности показали, что калиевая и аммониевая соли относятся к бинарным электролитам  $Me[Rh(NH_3)_4(SO_3)_2]$ , тогда как для натриевой соли в водном растворе наблюдается равновесие



обусловленное частичным «втягиванием» иона натрия во внутреннюю сферу.

3. Показано, что полученные комплексные соединения очень прочны: они не разрушаются крепкой соляной кислотой при кипячении и не реагируют с избытком аммиака.

Поступило в редакцию  
17 июня 1954 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Лебединский и Е. В. Шендеревская. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 164.
2. В. В. Лебединский и Н. Н. Мясоедов. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1931, вып. 16, 65.
3. В. В. Лебединский и М. М. Гурин. ДАН СССР, 1941, 33, № 3, 241.