

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и Е. В. ШЕНДЕРЕЦКАЯ

О КОМПЛЕКСНЫХ НИТРОАММИАЧНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ РОДИЯ

Сообщение II

В ряду нитроаммиачных соединений теорией предусматривается возможность существования следующих пяти типов:

- 1) пентанитромонаамминродиаты $\text{Me}_2 [\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$;
- 2) тетранитродиаамминродиаты $\text{Me} [\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$;
- 3) тринитротриаамминродиды $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$;
- 4) динитротетраамминроди-соли $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2] \text{X}$;
- 5) моновитропентаамминроди-соли $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)] \text{X}_2$.

Не все члены этого ряда, однако, в настоящее время известны, а те нитроаммиачные соединения родия, которые и являются известными, все же до последнего времени остаются относительно еще очень мало изученными.

В 1935 г. одним из нас [1] был синтезирован новый представитель нитроаммиачных соединений родия тринитротриаамминродид $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, отличающийся своей малой растворимостью и большой устойчивостью в водных растворах. В первом сообщении, опубликованном нами в 1945 г. [2], были описаны соединения, отвечающие тетранитродиаамминовому ряду $\text{Me} [\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$. Этот класс соединений мы получили действием водного аммиака на аммонийнатриевый гексанитрит родия $(\text{NH}_4)_2 \text{Na} [\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Нами были описаны калиевая соль $\text{K} [\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, цезиевая соль $\text{Cs} [\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ и платотетрааммин $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Настоящее исследование было предпринято нами с целью выяснения возможности синтеза соединений, отвечающих одному из недостающих членов нитроаммиачных соединений родия—моноамминпентанитрородиату $\text{Me}_2 [\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_5]$.

Поскольку наши предыдущие опыты показали, что реакция взаимодействия аммиака с гексанитритом родия быстро «проскакивает» до образования двух- и даже трехзамещенного продукта, мы решили осуществить этот синтез исходя из пентахлоромонаамминродиатов $\text{Me}_2 [\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$, впервые описанных одним из нас [3] в 1933 г., путем замены пяти внутрисферных хлоров на нитрогруппы, действуя на указанный хлорид при нагревании небольшим против теории избытком щелочного нитрита калия. Оказалось, что в указанных условиях удается заместить все пять внутрисферных хлоров на нитрогруппы, не затрагивая при этом находящейся во внутренней сфере молекулы аммиака, и осуществить таким образом синтез одного из недостающих членов нитроаммиачных соединений родия—пентанитромонаамминродиат $\text{Me}_2 [\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_5]$.

Если к нагретой смеси, состоящей из 1 г пентахлоромонаамминродиата калия $\text{K}_2 [\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$ и 30 мл воды, понемногу добавлять 10% -ный раствор

KNO_3 , то раствор довольно быстро изменяет свою окраску и из буро-коричневого становится слабозелтым. При этом выделяется небольшое количество окислов азота, повидимому, за счет частично идущих гидролитических процессов. Если такой раствор довести до кипения, то выделение окислов азота скоро прекращается, раствор практически обесцвечивается и из него начинает выпадать белый кристаллический осадок, под микроскопом представляющий собою бесцветные квадратные пластинки.

Для очистки соль может быть перекристаллизована из горячей воды. Соль не растворима в спирте. Из 1 г $\text{K}_2[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$ таким образом было получено 1 г $\text{K}_2[\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Повидимому, реакция между $\text{K}_2[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$ и KNO_3 в основном протекает по следующей схеме:



Соль мало растворима в холодной воде. После двукратной перекристаллизации из 1 г $\text{K}_2[\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_5]$ было получено 0,35 г чистой калиевой соли. Из маточного раствора и из промывных вод при выпаривании было выделено дополнительно 0,42 г достаточно чистой соли. Калиевая соль кристаллизуется с одной молекулой воды.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

0,1030	г соли дали	0,0236 г Rh и 0,0408 г K_2SO_4
0,1069	г »	» 0,0245 г Rh и 0,0422 г K_2SO_4
0,1127	г »	» * 0,0258 г Rh
0,0908	г »	» 24 мл N_2 (17°; 750 мм рт. ст., азот нитритный)
0,002165	г »	» * 0,377 мл N_2 (23°; 739 мм рт. ст., азот общий)
0,1216	г при 110°	потеряли в весе 0,0045 г
Найдено: Rh—22,91; 22,92; 22,90%; * $\text{N}_{\text{общ}}$ 18,80%; $\text{N}_{\text{нитр}}$ —15,35%;		
K—17,77, 17,71%; H_2O —3,70%		
Вычислено для $\text{K}_2[\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Rh—23,06%; $\text{N}_{\text{общ}}$ —18,76%;		
$\text{N}_{\text{нитр}}$ —15,63%; K—17,53%; H_2O —4,03%		

Путем обменного разложения с тетраамминплатохлоридом $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ было получено мало растворимое в воде платотетрамминовое производное $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эта соль также кристаллизуется с одной молекулой воды. Кристаллы ее под микроскопом имеют форму бесцветных игол. Из 0,8 г моноамминпентанитритородиата калия $\text{K}_2[\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ было получено 0,25 г $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

0,1019	г соли дали	0,0483 г Rh + Pt
0,0881	г »	» 0,0417 г Rh + Pt
0,00185	г »	» 0,38 мл N_2 (24°; 755 мм рт. ст.)
0,00305	г »	» 0,63 мл N_2 (22°; 741 мм рт. ст.)
Найдено: Rh + Pt—47,39; 47,33%; N—22,52; 22,46%		
Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (молярный вес—631,337):		
Rh + Pt—47,22%; N—22,18%		

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность существования аммиачных соединений родия, отвечающих пентанитромоноамминовому ряду $\text{Me}_2[\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_5]$.
2. Получена калиевая соль моноамминпентанитросоединения родия состава $\text{K}_2[\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$.
3. Получено платотетрамминовое производное моноамминпентанитросоединения родия $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{RhNH}_3(\text{NO}_2)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4. Из нитроаммиачных соединений родия до сих пор остаются неизвестными лишь соединения, отвечающие динитротетрамминовому ряду $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{X}$.

Поступило в редакцию
27 марта 1955 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Лебединский. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1935, вып. 12, 5.
2. В. В. Лебединский и Е. В. Шендерецкая. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1945, вып. 18, 19.
3. В. В. Лебединский. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1933, вып. 11, 67.