АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

А. Г. МАЙОРОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ,
ПРЕДСТАВЛЕННОЙ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Москва—1963 г.

Институт Общей и Неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета и прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в ~~декабре~~ январе 1963 года.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата «14» декабря 1963 г.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
кандидат химических наук

(М. А. ГЛУШКОВА)

Научный руководитель
академик *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

В литературе имеются указания о невозможности получения тиосульфатных комплексных соединений для металлов платиновой группы, за исключением соединений двухвалентной платины и палладия.

Попытки получения таких соединений не удавались, вероятно, в основном вследствие восстановительных свойств тиосульфата.

Как правило, тиосульфат дает комплексные соединения с металлами, находящимися в низших степенях окисления.

Наши попытки получить в чистом виде тиосульфатные комплексные соединения родия действием $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ на $(NH_4)_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ и $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ не дали положительных результатов, так как тиосульфат, вероятно, частично восстанавливает Rh^{+3} до более низких степеней окисления. При этом вследствие неустойчивости подобных соединений может происходить их частичное окисление кислородом воздуха и, таким образом, выделяющийся продукт может содержать смесь солей родия, находящегося в различных степенях окисления. Тем не менее, получение тиосульфатных комплексных соединений родия представляет значительный интерес не только в теоретическом отношении, так как в литературе вопрос о строении многих тиосульфатных соединений различных металлов является спорным, но и с точки зрения выяснения возможности практического применения этих соединений в будущем.

Известно, например, что тиосульфат имеет довольно большое сходство с сульфитами, а комплексные соединения родия с сульфитами имеют большое практическое значение и применяются в аффинаже при получении родия повышенной чистоты. Последнее обстоятельство является основной причиной, заставившей нас заняться выяснением возможности получения для родия совершенно нового класса тиосульфатных соединений. Нам удалось получить смешанные тиосульфато-аммиачные соединения родия. Амин в данном случае играет роль стабилизатора, который тормозит реакцию восстановления.

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОРОДИАТА АММОНИЯ $(NH_4)_3[RhCl_6]\cdot H_2O$ С ТИОСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ И ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

При взаимодействии $(NH_4)_3[RhCl_6]\cdot H_2O$ с $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ и гидратом этилендиамина на холоду было получено соединение, которое по данным анализа соответствовало четырехъядерному. Из раствора оно выделяется при действии спирта в виде маслянистой жидкости, которую отделяют от раствора, растирают стеклянной палочкой в спирте до состояния вязкой массы, высушивают в эксикаторе, растирают в порошок и снова высушивают в эксикаторе до постоянного веса. Перед высушиванием в эксикаторе это соединение несколько раз переосаждают из водного раствора спиртом. На основании ряда исследований мы сочли возможным приписать полученному соединению координационную формулу:

$$[Rh_4 13S_2O_3 2NaS_2O_3 8En]Na_{10}(NH_4)_6\cdot 11{,}5H_2O. \qquad (I)$$

Метод ионного обмена позволил нам одновременно решить два вопроса:

1) Действительно ли весь родий входит в состав комплексного аниона и не является ли это соединение двойной солью?

2) Какое количество атомов натрия находится во внешней сфере комплекса, если это соединение является комплексным.

Оказалось, что сложный комплексный анион полностью поглощается анионитом, а в растворе остается хлористый натрий и хлористый аммоний. Последний улетучивается при прокаливании. Этот факт говорит о том, что весь родий входит в состав комплексного аниона и, следовательно, соединение является комплексным.

Количество натрия, найденное в растворе, отвечает десяти ионам, находящимся во внешней сфере. Образование внутрисферных групп NaS_2O_3 не вызывает удивления, т. к. подобные случаи известны для сульфито-аммиачных соединений родия и иридия.

Наличие во внешней сфере этого соединения, кроме десяти атомов натрия, еще и шести групп аммония удалось независимо доказать:

отгонкой аммиачного азота по методу Кьельдаля и методом термического анализа.

Общее количество воды в комплексном соединении (I), определенное по методу Елицура, составляет 11,5 молекул. Мы обозначаем их в формуле соединения (I) как кристаллизационные только условно, т. к. при высушивании удаляются 5—6 молекул H_2O. По-видимому, остальные молекулы воды связаны более прочно, возможно за счет взаимодействия их со свободными амино-группами молекул этилендиамина, занимающих в этом ком-

плексе по одному координационному месту. Расчет молекулярной электропроводности по экспериментальным данным, исходя из предположения молекулярного веса, отвечающего формуле (I), показал, что исследуемый тетрамер действительно является многоионным электролитом $\mu^{25}_{1000} = 1786$ ом$^{-1}$ см^2.

Полученные результаты согласуются со значением электропроводности, рассчитанной на основании подвижности ионов, входящих в состав исследуемого комплекса.

В этом расчете мы использовали известные значения подвижностей ионов Na^+ и NH_4^+, измеренные при бесконечном разбавлении и t = 25° C

Na^+ — 50,1 ом$^{-1}$см$^{-2}$

NH_4^+ — 73,4 » »

Для неизвестной подвижности многозарядного иона, который входит в состав соединения (I), мы сочли возможным принять известное из литературных данных значение электропроводности крупных комплексных ионов, которое не меняется резко в зависимости от заряда (вплоть до пятизарядных ионов) и составляет величину ~50 ом$^{-1}$см^2.

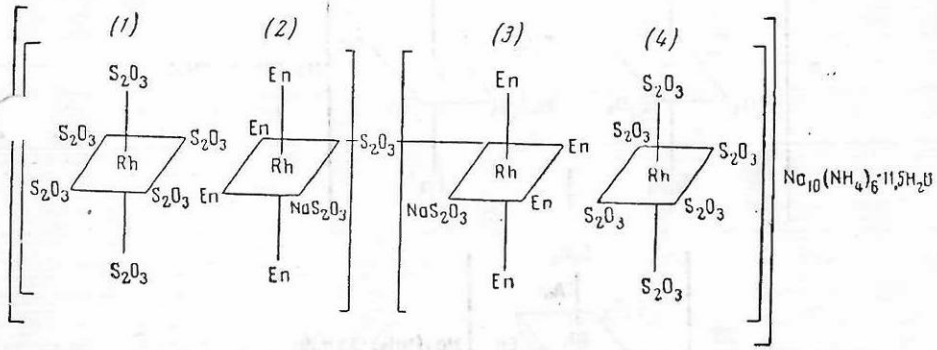
$$\mu_{расч.} = 10 \times 50{,}1 + 6 \times 73{,}4 + 50 \times 16 = 1741 \text{ см}^{-1}\text{см}^2.$$

При кипячении водного или аммиачного раствора тетрамера

$$[Rh_4 13S_2O_3 2NaS_2O_3 8En]Na_{10}(NH_4)_6 \cdot 11{,}5H_2O$$

оказалось, что одна группа S_2O_3 удаляется из состава соединения в виде молекулы тиосульфата натрия; следовательно, эта группа связана как-то иначе, чем остальные четырнадцать групп, и является, по-видимому, мостиковой.

На основании приведенных выше данных строение тетрамера (I) предположительно может быть представлено следующим образом:



Из этой формулы видно, что исследуемое четырехъядерное соединение состоит из двух симметричных частей, связанных через

мостиковую группу S_2O_3, и каждая из них содержит по два ядра (1 и 2, 3 и 4).

Вопрос о том, как связаны между собой эти ядра остается открытым. Мы можем только предполагать, что эта связь осуществляется за счет разности зарядов (—9 и +1). При симметричном распределении аддендов между ядрами (1 и 2, 3 и 4) такая возможность связи исключалась бы.

Одним из важнейших доказательств предложенной нами координационной формулы полученного тетрамера является расщепление его до димера, а затем и до мономера. При кипячении водного раствора четырехъядерного комплекса

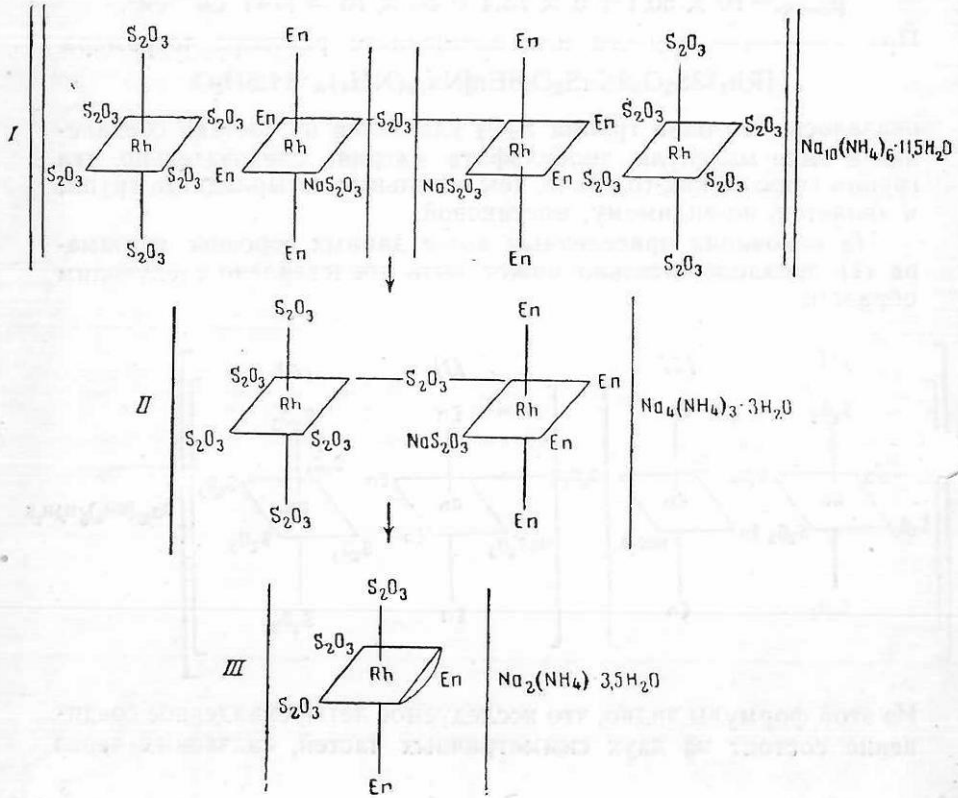
$$[Rh_4 13S_2O_3 2NaS_2O_3 8En]Na_{10}(NH_4)_6 \cdot 11{,}5H_2O \quad (I)$$

образуется сначала димер

$$[Rh_2 6S_2O_3 NaS_2O_3 4En]Na_4(NH_4)_3 \cdot 3H_2O \quad (II),$$

а затем мономер

$$[Rh3S_2O_3 2En]Na_2(NH_4) \cdot 3{,}5H_2O. \quad (III)$$



Вторым продуктом расщепления на обеих стадиях является молекула $Na_2S_2O_3$.

Следовательно, каждое последующее соединение по составу составляет половину предыдущего без одной молекулы тиосульфата натрия. При удалении мостиковой группы S_2O_3 (в виде $Na_2S_2O_3$) из состава тетрамера I образуется два одинаковых по составу димера II, в которых освободившееся после удаления мостиковой тиосульфатной группы координационное место замыкается тиосульфатной группой соседнего ядра. Таким образом в димере II возникает новая мостиковая группа S_2O_3.

Образование мономера III из димера II сопровождается, вероятно, перегруппировкой атомов между двумя ядрами.

Димер II, полученный из тетрамера I, имеет, по-видимому, несимметричное строение.

На справедливость этого предположения указывает различное отношение к расщеплению под влиянием аммиака димера (II) и описанного ниже димера (IV), полученного при взаимодействии $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ с $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и гидратом этилендиамина. Если первый не расщепляется в аммиачной среде до мономера, то второй, напротив, расщепляется. Следовательно, они имеют различное строение, возможно связанное с несимметричным расположением аддендов в соединении (II) и симметричным в соединении (IV). Тип ионного распада димера (II) был определен нами методами анионирования, электропроводности и термическим способом.

Соединения (I, II, III, как и все последующие) диамагнитны. Молекулярные веса их, определенные криоскопическим методом в водном растворе, сравнительно хорошо согласуются с вычисленными по теории. Истинные молекулярные веса полученных соединений определить не удалось, т. к. они не растворяются в органических растворителях.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИАММИНТРИХЛОРИДА РОДИЯ $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ С ТИОСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ И ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

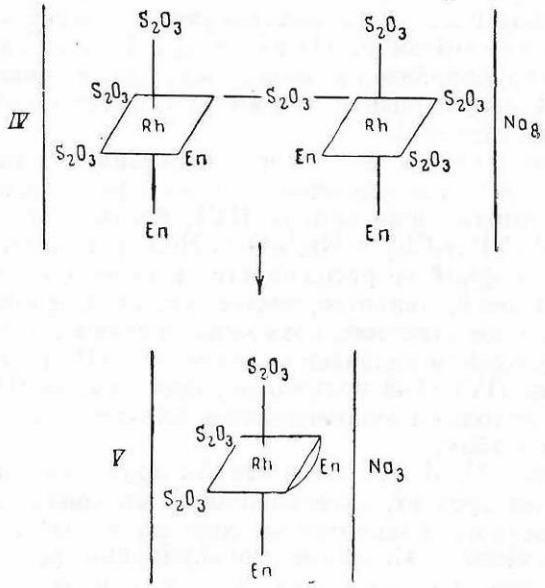
При взаимодействии $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ с $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и этилендиамином (гидратом) образуется двухъядерное соединение состава $[Rh_2 7S_2O_3 4En]Na_8$ (IV).

Образование в данном случае двух, а не четырехъядерного соединения объясняется условиями опыта. Реакция проводится при кипячении реакционной смеси, а в этих условиях четырехъядерное соединение может расщепляться до двухъядерного.

Димер (IV) отличается от описанного выше димера (II) тем, что у него все атомы натрия находятся во внешней сфере, что было установлено методом ионного обмена.

От соединения (II) вновь полученный димер (IV) отличается также тем, что имеет, по-видимому, симметричное строение. Он расщепляется до соответствующего мономера $[Rh3S_2O_32En]Na_3$ (V) не только в водной, но и в аммиачной среде. Одна тиосульфатная группа в соединении (IV) связана отлично от всех остальных групп S_2O_3 и является, вероятно, мостиком.

Схема расщепления димера может быть представлена следующим образом:



Соединение (V) по составу представляет собой одну из двух равных симметричных частей соединения IV без одной молекулы тиосульфата натрия. Таким образом, полученные различными путями два мономера III и V имеют одинаковый состав внутренней сферы:

$$[Rh3S_2O_32En]Na_2(NH_4) \cdot 3{,}5H_2O \qquad (III)$$

$$\text{и } [Rh3S_2O_32En]Na_3. \qquad (V)$$

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОРОДИАТА АММОНИЯ $(NH_4)_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ С ТИОСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ И АММИАКОМ

При взаимодействии $(NH_4)_3[RhCl_6] \cdot H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и NH_4OH на холоду образуется четырехъядерное соединение

$$[Rh_413S_2O_32NaS_2O_312NH_3]Na_{14}(NH_4)_2, \qquad (VI)$$

аналогичное по свойствам, способам выделения из раствора и строению тетрамеру (I). Образование двух групп NaS_2O_3 во внутренней сфере тетрамера (VI) доказывается методом анионирования. Этим методом во внешней сфере указанного многоядерного комплекса (VI) найдено только 14 атомов натрия из шестнадцати, определенных химическим анализом.

Для этого соединения получены несколько завышенные значения молекулярной электропроводности, сравнительно с данными, рассчитанными указанным выше способом (стр. 5). Это объясняется, по-видимому, наличием равновесия в растворе между двумя формами соединения (VI), второе из которых образуется за счет миграции внутрисферного иона натрия во внешнюю сферу.

$$[Rh_4 13S_2O_3 2NaS_2O_3 12NH_3]Na_{14}(NH_4)_2 \rightleftarrows [Rh_4 15S_2O_3 12NH_3]Na_{16} \cdot (NH_4)_2.$$

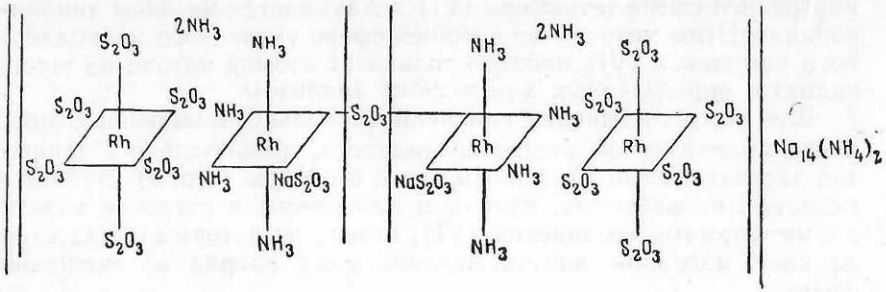
Подобные случаи имеют место в водных растворах сульфитных соединений, содержащих в составе внутренней сферы группу NaS_2O_3.

Аммиачный тетрамер (VI) отличается от этилендиаминового (I) наличием в своем составе так называемых «лишних» молекул аммиака. Вопрос о том, как связаны эти избыточные молекулы NH_3 пока остается открытым. Тем не менее, мы считаем, что они удерживаются каким-то образом в составе внутренней сферы комплекса, т. к. связаны они очень прочно. Так, при расщеплении четырехъядерного соединения (IV) до двухъядерного, путем нагревания на водяной бане водного раствора тетрамера (VI), «лишние» молекулы NH_3 остаются в составе полученного димера. Причем, если в четырехъядерном соединении содержится четыре «лишних» аммиака, то в двухъядерном их только два. Следовательно на каждый атом родия приходится по одной «лишней» молекуле аммиака. Димер, полученный при расщеплении аммиачного тетрамера имеет следующий состав и координационное строение:

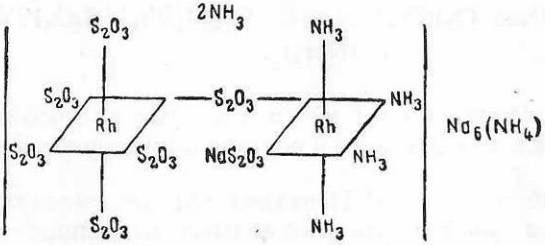
$$[Rh_2 6S_2O_3NaS_2O_3 6NH_3]Na_6(NH_4). \qquad \text{(VII)}$$

Как в четырех-, так и двухъядерном аммиачных соединениях (VI и VII) внешнесферные аммонийные группы определялись термическим путем. Этим методом очень четко удалось показать, что в тетрамере (VI) при 130° С удаляются две NH_3-группы, а в димере (VII) — одна. При конечном расщеплении аммиачного тетрамера (VI) образуется мономер $[Rh3S_2O_3 2NH_3]Na_3$ (VIII). Процесс расщепления тетрамера (VI) протекает по следующей схеме:

VI



VII



VIII

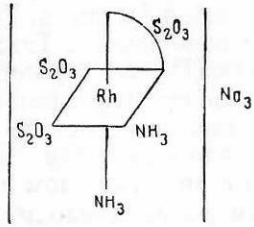
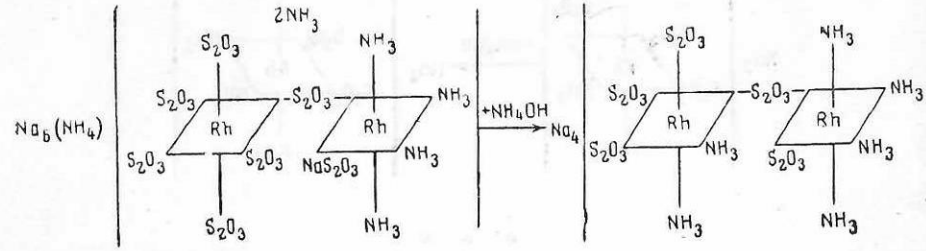


Схема расщепления тетрамера (VI) аналогична схеме расщепления тетрамера (I), т. е. расщепление от тетрамера к димеру происходит, по-видимому, за счет удаления мостиковой группы S_2O_3 (вторым продуктом расщепления является $Na_2S_2O_3$), а в образующихся молекулах димера возникают новые мостиковые тиосульфатные группы. При образовании мономера (VIII) происходит, как мы предполагаем, перегруппировка атомов димера (VII) между ядрами. Вероятно, аммиачный димер (VII), подобно этилендиаминовому (II), построен несимметрично.

При расщеплении до соответствующего димера тетрамера (VI) в аммиачной среде одновременно происходит реакция взаимодействия его с аммиаком. При этом две молекулы NH_3, вероятно, занимают цис-положение, т. к. встают в транс-положение к сильно трансвлияющим тиосульфатным группам. Обра-

зующееся соединение имеет состав $[Rh_2 5S_2O_3 6NH_3]Na_4 \cdot 3H_2O$ (IX).

Уравнение реакции схематически может быть представлено следующим образом:



Это новое соединение уже не содержит в своем составе «лишних» молекул аммиака, которые удаляются вместе с двумя замещенными на аммиак тиосульфатными группами. При более длительном взаимодействии хлорородиата аммония, тиосульфата натрия и аммиака образуется четырехъядерное соединение без избыточных молекул NH_3.

$$[Rh_4 13S_2O_3 10NH_3]Na_{12}(NH_4)_2 \cdot 2{,}5H_2O. \qquad (X)$$

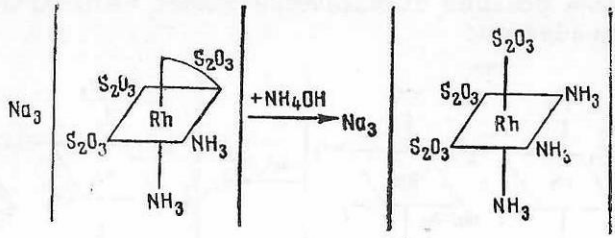
Продуктом его расщепления в водной среде является мономер $[Rh3S_2O_3 2NH_3]Na_3$ (VIII), т. е. конечные продукты распада двух аммиачных тетрамеров (VI и X) идентичны.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИАММИНТРИХЛОРИДА РОДИЯ $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ С ТИОСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ И АММИАКОМ

При взаимодействии $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ с $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и NH_4OH выделено только двухъядерное соединение $[Rh_2 7S_2O_3 \cdot 6NH_3]Na_8 \cdot 2{,}5H_2O$ (XI), т. к. реакцию приходится проводить при кипячении реакционной смеси аналогично подобной реакции с этилендиамином (см. стр. 7). В отличие от соответствующего этилендиаминового димера (IV), аммиачный димер (XI), так же как и соединения VI и VII, имеет в своем составе две избыточные молекулы аммиака. Для многоядерных тиосульфатоаммиачных соединений родия это явление характерно.

При кипячении водного раствора димера (XI) образуется одноядерное комплексное соединение $[Rh3S_2O_3 2NH_3]Na_3$ (VIII), которое уже было получено при расщеплении тетрамеров (VI и X). В аммиачном растворе происходит не только расщепление димера (XI), но одновременно идет реакция с аммиаком, при которой бидентатная группа S_2O_3 в соединении (VIII) становится монодентатной, а аммиак встает по месту разрыва кислородной связи и образует триаммин $[Rh3S_2O_3 3NH_3]Na_3$ (XII).

Схематически реакция может быть представлена:



* * *

Спектры поглощения в области 650—4000 см$^{-1}$ для поликристаллов тиосульфатных соединений с аммиаком (VI, VII, VIII IX, X, XI, XII) имеют полосы, соответствующие поглощению координированного аммиака и тиосульфатных групп. При этом расщепление тиосульфатных полос в $[Rh3S_2O_32NH_3]Na_3$ и отсутствие такого расщепления у $[Rh3S_2O_33NH_3]Na_3$, по-видимому, говорит о наличии в первом из них различных тиосульфатных групп, что находится в соответствии с предположением о бидентатном характере в нем одной группы S_2O_3. Показать иной характер связи «лишних» молекул аммиака в соединениях (VI, VII, XI) таким путем не удалось.

Электронные спектры поглощения тиосульфато-аммиачных и этилендиаминовых соединений в видимой и ультрафиолетовой областях (λ=220—650 mμ) близки друг к другу и имеют один или два характерных максимума в ультрафиолетовой области. На основании полученных результатов сделать какие-либо выводы о строении этих соединений невозможно.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены комплексные соединения родия с тиосульфатом, которые относятся к классу многоядерных.

2. Синтезированы тиосульфато-этилендиаминовые и тиосульфато-аммиачные четырехъядерные комплексные соединения родия следующего состава:

$$[Rh_413S_2O_32NaS_2O_38En]Na_{10}(NH_4)_6 \cdot 11{,}5H_2O,$$
$$[Rh_413S_2O_32NaS_2O_312NH_3]Na_{14}(NH_4)_2,$$
$$[Rh_413S_2O_310NH_3]Na_{12}(NH_4)_2 \cdot 2{,}5H_2O.$$

3. Обращает на себя внимание, что в тиосульфатных комплексных соединениях родия, подобно сульфитным комплексным соединениям родия и иридия, внешнесферный натрий может,

по-видимому, втягиваться во внутреннюю сферу комплексного соединения, образуя группы $NaSO_3$ или NaS_2O_3.

4. Тетрамерные соединения расщепляются до димеров при нагревании их водных или аммиачных растворов. Таким путем получены:

$$[Rh_26S_2O_3NaS_2O_34En]Na_4(NH_4)_3 \cdot 3H_2O,$$
$$[Rh_26S_2O_3NaS_2O_36NH_3]Na_6(NH_4),$$
$$[Rh_25S_2O_36NH_3]Na_4 \cdot 3H_2O.$$

5. Близкие по составу первым двум димерные соединения могут быть синтезированы непосредственно при взаимодействии $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ с тиосульфатом натрия и этилендиамином или аммиаком.

$$[Rh_27S_2O_34En]Na_8,$$
$$[Rh_27S_2O_36NH_3]Na_8 \cdot 2{,}5H_2O.$$

6. Димерные соединения родия при нагревании с водой и аммиаком расщепляются до одноядерных комплексов. Выделены соединения.

$$[Rh3S_2O_32En]\ Na_2(NH_4) \cdot 3{,}5H_2O,$$
$$[Rh3S_2O_32NH_3]Na_3,$$
$$[Rh3S_2O_33NH_3]Na_3.$$

7. Все полученные многоядерные соединения родия закономерно содержат в своем составе нечетное число тиосульфатных групп и четное число молекул этилендиамина или аммиака.

8. Суждение о координационном строении полученных соединений составлено на основании реакции расщепления многоядерных комплексов в водной и аммиачной среде, метода ионного обмена, термического анализа, определения аммиачного азота по Кьельдалю. Кроме того, были проведены определения электропроводности, кажущегося молекулярного веса, магнитной восприимчивости, инфракрасных спектров и спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях.

9. Высказано предположение о возможном пространственном строении полученных соединений.

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. И. И. Черняев, А. Г. Майорова. Ж. неорган. химии, т. V, вып. 5, 1075 (1960).
2. И. И. Черняев, А. Г. Майорова. Ж. неорган. химии, т. V, вып. 6, 1209 (1960).

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Зак. № 2853 Т-14082 Тираж 220

2-я типография АН СССР. Москва, Г-99, Шубинский пер., 10