

Н. К. ПШЕНИЦЫН

**О НОВОМ ТИПЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИРИДИЯ.**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 14 XII 1936)

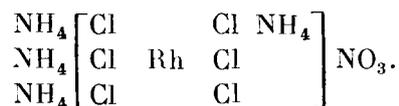
Трехвалентный иридий в своих координационных соединениях в значительном числе случаев проявляет черты явственной аналогии и сходства с соединениями родия—своего аналога в семействе платиновых металлов.

Основываясь прежде всего на близости химических отношений обоих элементов, эта аналогия нередко находит свое выражение не только в тождественности форм соединений, образуемых названными элементами, но вместе с тем проявляется и в одинаковости их химического поведения, внутренней структуры, методов получения и пр. Химические функции комплексных хлороиридитов и аквапентахлороиридитов ближайшим образом напоминают отношения соответствующих солей родия. Различным типам комплексных галогенидов, нитритов, хлоронитритов и аммиакатов трехвалентного иридия часто соответствуют соединения родия, имеющие близкую химическую характеристику и аналогичное строение.

До последнего времени казалось, что одним из исключений в отмеченном смысле является способность родия давать так называемые тройные соединения, к которым в первую очередь следует отнести аммонийный хлоронитрат родия, впервые полученный Ф. Б. Вильмом<sup>(1)</sup>, изучавшийся Лейдье<sup>(2)</sup> в восьмидесятих годах прошлого столетия и отвечающий формуле:



Значительно позднее О. Е. Звягинцев<sup>(3)</sup>, основываясь на результатах исследования некоторых физических свойств этого соединения, а также и на изучении реакции обмена водных растворов хлоронитрата родия с солями серебра и ртути, пришел к выводу, что соли Вильма следует приписать строение:



Являясь до известной степени исключением, соли этого типа представляют несомненный интерес в смысле изучения их внутренней структуры.

Если принять во внимание отмеченную аналогию соединений трехвалентного иридия с соединениями родия, представлялось мало понятным, почему трехвалентный иридий лишен способности образовывать соединения этого типа. В сравнительно недавнее время мне удалось показать,

что при некотором изменении условий, обычно соблюдаемых при выделении родиевой соли, можно получить иридиевое соединение, являющееся в основных чертах аналогом родиевого комплекса.

Для получения иридиевого соединения хлороиридид аммония растворяется при осторожном нагревании в необходимом для растворения объеме воды, содержащей 5% азотнокислого аммония. Следует отметить, что при растворении иридита необходимо избегать продолжительного и сильного нагревания, так как в этом случае выход хлоронитрата сильно снижается.

К нагретому раствору постепенно прибавляется чистый (перекристаллизованный) азотнокислый аммоний. Постепенно по мере увеличения концентрации азотнокислого аммония и охлаждения раствора из него выделяются блестящие, зеленые, шестигульные чешуйки хлоронитрата иридия, которые могут быть обычным путем отделены от маточного раствора, промыты и высушены спиртом. Выход хлоронитрата при благоприятных условиях достигает 50% теории. При анализе хлоронитрата найдено:

Навеска	Вес Ir	Вес AgCl
1. 0.1106 г . . . . .	0.0397 г	0.1770 г
2. 0.1046 » . . . . .	0.0373 »	0.1665 »
3. 0.0990 » . . . . .	0.0352 »	0.1589 »

Получено:	Теория для $[\text{IrCl}_6](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ :
Ir — 33.89%; 35.66%; 35.55%	Ir — 35.75%
Cl — 39.59%; 39.38%; 39.70%	Cl — 39.40%

Определение аммония путем разрушения комплекса кипячением с KOH и отгонкой аммиака в 0.1 *n* HCl дали для NH<sub>4</sub>—13.17%, 13.25%; теория для  $[\text{IrCl}_6](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ —13.36% NH<sub>4</sub>.

Соединение легко растворяется в воде, придавая ей зеленую окраску, не содержит кристаллизационной воды и при нагревании в термостате до 110° почти не меняет своего веса. С дифениламином дает реакцию на азотную кислоту. С солями рубидия и цезия образует сравнительно трудно растворимые осадки. При действии азотнокислого серебра и нитрита одновалентной ртути на раствор хлоронитрата происходит выделение аморфных осадков трудно растворимого ртутного и серебряного соединений. Определение молекулярной электропроводности хлоронитрата при 15°, произведенное М. М. Якшиным, показало, что он в водном растворе распадается на 5 ионов.

Кристаллографическое исследование хлоронитрата иридия, произведенное Г. Б. Бокием и З. Е. Буровой, обнаружило большое сходство последнего с хлоронитратом Вильма и установило их принадлежность к одной изоморфной группе.

**В о д ы.** Впервые получен действием азотнокислого аммония на хлороиридид аммония комплексный аммонийный хлоронитрат иридия, имеющий общую формулу:  $[\text{IrCl}_6](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Изучение электропроводности водных растворов этого соединения, а также реакций обменного разложения показало, что выделенное соединение является аналогом соли Вильма.

Институт общей неорганической химии  
Академии Наук СССР, Москва.

Поступило  
14 XII 1936.

[ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Th. Wilm, Ber., **16**, 3084 (1883). — Leidié, Ann. d. ch. et ph., **XVII**, 277 (1889); Bull. Soc. chim., 50664 (1888). — О. Е. Звягинцев, Изв. Ин-та по изучению платины, вып. 5, 182 (1927).