
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

CLAUDIO FURLANI, EDOARDO ZINATO, FULVIO FURLAN

**Composti contenenti legami metallo-metallo:
reazione tra complessi del rodio e SnCl_2**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.4, p. 517–524.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_4_517_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Composti contenenti legami metallo-metallo: reazione tra complessi del rodio e SnCl_2* ^(*). Nota di CLAUDIO FURLANI, EDOARDO ZINATO e FULVIO FURLAN, presentata^(**) dal Corrisp. G. SARTORI.

È nota da molto tempo [1, 2] la tendenza del cloruro stannoso a reagire con sali e con complessi di metalli pesanti di transizione (come platino, oro, rodio, iridio e rutenio) per dare complessi, spesso colorati. In queste reazioni l'azione di SnCl_2 è in parte di riduzione, ed in parte di complessazione tramite il gruppo legante SnCl_3^- . Tali reazioni erano state finora studiate per lo più a scopo analitico [3], ma hanno destato recentemente rinnovato interesse, sia perché portano alla formazione di composti di metalli di transizione molto stabili in bassi stati di ossidazione, sia per la formazione in essi di legami metallo-metallo, tra gli ioni centrali e lo stagno dei gruppi leganti SnCl_3^- , abbastanza stabili.

In questo gruppo di reazioni, era già abbastanza ben nota la reattività del rodio, sebbene manchino a tutt'oggi in letteratura dati definitivi sulla composizione delle specie colorate che hanno origine dalla reazione di RhCl_3 , trattato con HCl e SnCl_2 , e non si siano finora isolati composti solidi di composizione riproducibile e sicura da tali soluzioni. Fra i dati finora acquisiti sui prodotti di tale reazione va annoverato il riconoscimento, dovuto a Shukla [4] che la specie colorata è anionica; inoltre Davies, Wilkison e Young [5] hanno precipitato l'anione $[\text{Rh}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_{14}]^{4-}$ sotto forma di sale di tetrametilammonio, ma questo composto è di colore giallo arancio, e quindi non identico al tipico prodotto primario rosso lampone già noto in letteratura. È stato sollevato il dubbio che, essendo questi precedenti studi stati condotti a partire da RhCl_3 , che allo stato solido e in soluzione concentrata ha una struttura fortemente polinucleare, la binuclearità dell'anione colorato di Davies, Wilkison e Young sia un residuo della struttura polinucleare del composto di partenza, piuttosto che una caratteristica intrinseca del legame metallo-metallo fra rodio e stagno.

Nel presente lavoro abbiamo esaminato in dettaglio il decorso della reazione e la natura dei prodotti formati partendo da specie di rodio sicuramente mononucleari, quali $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ e $[\text{RhCl}_6]^{2-}$. È risultato che il decorso della reazione colorata non è sostanzialmente diverso da quanto riportato precedentemente in letteratura, ma si sono potute precisare le caratteristiche di alcune forme limite che possono aver origine dalla reazione, si sono seguite quantitativamente le variazioni di spettro delle forme colorate al variare delle condizioni di reazione, e si sono identificate le condizioni nelle quali la reazione colorata ha un decorso riproducibile e sfruttabile a scopo analitico

(*) Istituto di Chimica dell'Università di Trieste.

(**) Nella seduta del 13 marzo 1965.

Tentativi di precipitazione dalle soluzioni acquose preparate a partire da esaclororodati non hanno dato però risultati significativi, ottenendosi per lo più degli ossidi misti di Rh(III) e Sn(IV); in questo non abbiamo potuto quindi confermare i risultati di Davies, Wilkinson e Young [5], i quali peraltro hanno operato a concentrazioni di Rh molto maggiori delle nostre.

La specie colorata che si forma si può estrarre con solventi organici (con un viraggio di colore verso il giallo), e dagli estratti si possono precipitare, con cationi complessi pesanti, dei prodotti solidi, che abbiamo isolati, caratterizzati ed analizzati per la prima volta, e che sono risultati delle specie mononucleari di Rh(I), contenenti leganti SnCl_3^- , inevitabilmente sotto forma di sali doppi con clorostanniti dei cationi «onio» impiegati. Sebbene non abbiamo potuto isolare la specie responsabile del colore rosso lampone finora descritto in letteratura, abbiamo tuttavia identificato dei composti a struttura relativamente semplice che permettono lo studio delle caratteristiche dei legami Rh—Sn.

STUDIO SPETTROFOTOMETRICO DELLA REAZIONE COLORATA FRA Rh(III) O Rh(IV) E SnCl_2 .

La reazione fra $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ o $[\text{RhCl}_6]^{2-}$ in concentrazione circa $2 \cdot 10^{-4}$ M e $[\text{SnCl}_2]$ da 0,002 fino a 0,1 M, in presenza di $[\text{HCl}]$ fra 2 e 12 M, può portare ad almeno tre tipi di prodotti, di cui uno rosso (A), già segnalato in letteratura, e la cui formazione è sfruttata a scopo analitico, che si forma in presenza di $[\text{HCl}]$ non troppo elevato (tra 2 e 6 M), e SnCl_2 abbastanza concentrato (maggiore di 0,02 M); in presenza di concentrazioni maggiori di HCl o minori di SnCl_2 (all'incirca per rapporti $[\text{HCl}]/[\text{SnCl}_2]$ maggiori di 50) si forma di preferenza una specie di colore giallo (B).

Nessuna delle due forme limite ora menzionate è di composizione rigorosamente costante e riproducibile, ed infatti ambedue hanno spettri di assorbimento le cui bande variano leggermente a seconda della concentrazione dei vari reagenti che prendono parte alla formazione delle specie colorate e delle altre condizioni ambientali.

La forma rossa (A) è caratterizzata da massimi di assorbimento, di cui uno sempre a 21,3 kK ed un altro a frequenze leggermente variabili a seconda delle condizioni di reazione, ma centrate per lo più attorno a 33,8 kK; la formazione di (A) non è immediata né diretta, ma viene accelerata da un moderato riscaldamento delle soluzioni, e passa attraverso diversi stadi intermedi, di cui uno particolarmente evidente, caratterizzato da una banda a 26,8 kK (C). Le nostre attuali misure non ci hanno fornito dati diretti sulla composizione di tali specie: abbiamo da una parte ragione di ritenere che essa non risponde necessariamente alla formazione binucleare di Davies, Young e Wilkinson [5]: è però lo stesso probabile che la specie contenga rodio monovalente, in accordo con quanto riportato da Davies, Wilkinson e Young [5]. In pratica, alle basse concentrazioni da noi usate, è necessario un certo eccesso

di SnCl_2 perché la reazione si completi; $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ e $[\text{RhCl}_6]^{2-}$ si comportano nello stesso modo e danno la stessa forma finale di spettro, l'unica differenza essendo ovviamente il consumo di un equivalente di Sn(II) in più nella riduzione di Rh(IV) . Riportiamo in figura 1 l'andamento tipico degli spettri delle forme A e C; i dati di tabella I esemplificano le leggere variazioni nella posizione delle bande di assorbimento della forma rossa, ed in particolare di quella verso i 33 kK, al variare delle concentrazioni dei vari reagenti. Secondo le nostre misure la forma di spettro più tipica, e più costantemente riproduci-

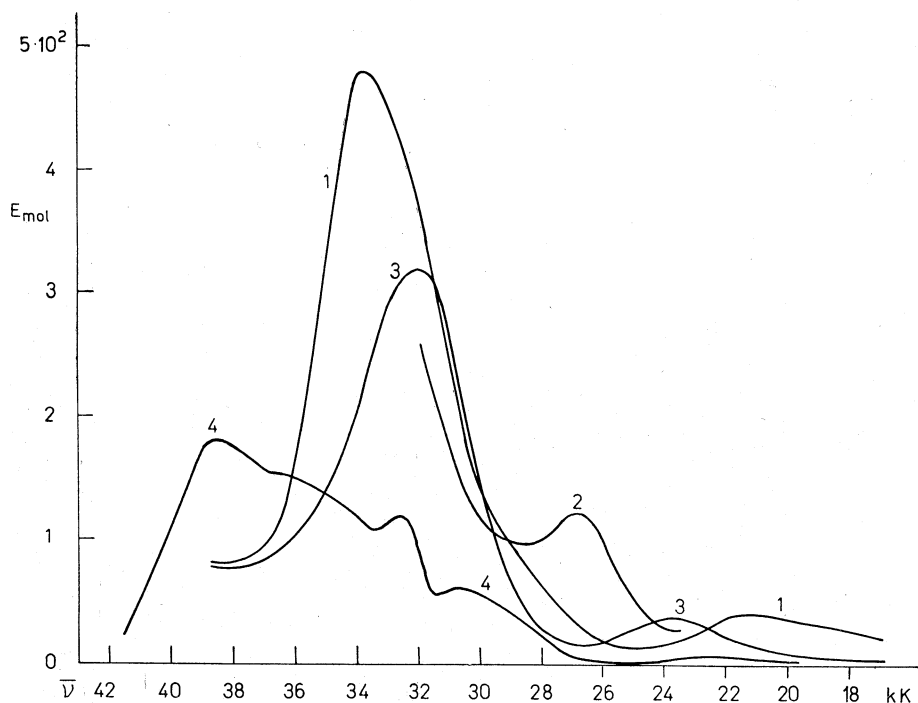


Fig. 1. — Spettri di assorbimento dei prodotti della reazione fra $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ e SnCl_2 in ambiente acido.

Curva 1: forma A ($[\text{Rh}] = 2 \cdot 10^{-4}$, $[\text{SnCl}_2] = 0,1$, $[\text{HCl}] = 2$) ad equilibrio raggiunto;

Curva 2: forma C ($[\text{Rh}] = 2 \cdot 10^{-4}$, $[\text{SnCl}_2] = 0,1$, $[\text{HCl}] = 2$) Prima del raggiungimento dell'equilibrio;

Curva 3: forma B ($[\text{Rh}] = 2 \cdot 10^{-4}$, $[\text{SnCl}_2] = 0,02$, $[\text{HCl}] = 12$);

Curva 4: $(\text{TMBA})_3\text{RhSn}_7\text{Cl}_{20}$ (precipitato da estratto isoamilico in acetone; estinzione in scala arbitraria).

bile, si ha quando il rapporto $[\text{HCl}]/[\text{SnCl}_2]$ si aggira attorno a 40, e la banda nel vicino ultravioletto cade a 33,8 kK. All'aumentare della concentrazione di SnCl_2 , ed ancora più all'aumentare di $[\text{HCl}]$, la banda nell'ultravioletto si sposta verso i 31 kK; ciò spiega il leggero disaccordo fra i nostri dati e quelli di Shukla [4], secondo il quale la banda nell'ultravioletto cadrebbe addirittura verso i 30 kK; in realtà nelle condizioni sperimentali impiegate da Shukla [4] si ha già una certa percentuale di forma gialla (B), e si è lontani dalle condizioni ottimali di riproducibilità della forma rossa (A).

TABELLA I.

Caratteristiche spettrali del complesso rosso formato per reazione tra K_3RhCl_6 $2 \cdot 10^{-4}$ M e $HCl+SnCl_2$ in diverse concentrazioni.

[HCl]	[SnCl ₂]	I banda		II banda	
		$\bar{\nu}_{max}$ (kK)	E_{mol}	$\bar{\nu}_{max}$ (kK)	E_{mol}
2 M	0,05 M	21,2	$3,80 \cdot 10^3$	34,2	$4,83 \cdot 10^4$
2 M	0,1 M	21,2	$3,97 \cdot 10^3$	33,8	$4,88 \cdot 10^4$
2 M	0,4 M	21,2	$3,85 \cdot 10^3$	32,8	$4,08 \cdot 10^4$
2 M	1,0 M	2,12	$4,05 \cdot 10^3$	32,0	$3,54 \cdot 10^4$
4 M	0,1 M	21,2	$3,86 \cdot 10^3$	33,7	$4,97 \cdot 10^4$
4 M	0,4 M	21,2	$4,04 \cdot 10^3$	32,4	$3,83 \cdot 10^4$
4 M	1,0 M	21,2	$4,12 \cdot 10^3$	31,6	$3,02 \cdot 10^4$
6 M	0,1 M	21,2	$2,96 \cdot 10^3$	33,3	$3,67 \cdot 10^4$
6 M	0,4 M	21,2	$3,35 \cdot 10^3$	32,1	$3,55 \cdot 10^4$
6 M	1,0 M	21,2	$3,50 \cdot 10^3$	31,3	$2,78 \cdot 10^4$

Con HCl non molto concentrato (2 M) ma SnCl₂ molto diluito, oppure con HCl molto concentrato (per esempio 12 M) a qualunque concentrazione di SnCl₂, si forma in soluzione soltanto una specie gialla (B) caratterizzata da massimi nello spettro di assorbimento attorno a 31,8 e 23,8 kK (leggermente variabili al variare delle condizioni sperimentali). Date le condizioni di formazione, si può ritenere che la struttura della specie gialla (B) differisca da quella della specie rossa (A) per un contenuto minore di stagno e maggiore di cloro coordinato, cioè per sostituzione di gruppi leganti SnCl₃⁻ con Cl⁻. Questa reazione di sostituzione appare essere abbastanza rapida e quasi reversibile, il che denota rimarchevole labilità del rodio monovalente ivi contenuto.

Come già menzionato, il raggiungimento dell'equilibrio è piuttosto lento e passa attraverso stadi intermedi nel caso delle soluzioni rosse, mentre per le soluzioni gialle si hanno soltanto minimi spostamenti nella forma e posizione delle bande di assorbimento, al passare del tempo. Il riscaldamento accelera il raggiungimento dell'equilibrio; le soluzioni rosse, ad equilibrio raggiunto, seguono la legge di Lambert-Beer solo in presenza di rapporti

[HCl]/[SnCl₂] attorno a 40-50, con [HCl] non superiore a 6 M. In ciò i nostri risultati non si discostano sensibilmente da quelli di altri Autori [1, 2, 3, 4].

COMPOSTI SOLIDI CONTENENTI LEGAMI Rh—Sn.

La colorazione rossa delle soluzioni contenenti la specie (A) può venire estratta, ad esempio con alcool isoamilico, ottenendosi soluzioni alcooliche in un primo tempo rossastre, che poi diventano gialle e che si possono precipitare con (TMBA)Cl o (TFA)Cl ⁽¹⁾.

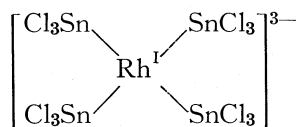
I precipitati non contengono le specie responsabili delle colorazioni osservate in soluzioni acquose. Ciò è dimostrato dal fatto che gli spettri di assorbimento degli estratti alcoolici mostrano dapprima bande verso i 34 e i 23 kK, non eccessivamente differenti da quelli della forma A; ma in breve tempo compare una nuova banda, attorno a 30 kK, accompagnata in qualche caso da una banda più piccola verso i 31 kK; infine i precipitati ridisciolti in acetonitrile o in acetone danno uno spettro caratterizzato da una banda doppia fra i 32 e 39 kK, con una banda più piccola a circa 30 kK, senza assorbimento nel visibile. Un tale spettro non corrisponde a nessuna delle forme A, B o C identificate nelle soluzioni acquose. Che i precipitati gialli siano di composizione diversa da quella delle forme colorate riscontrate in soluzione acquosa, è mostrato anche dal fatto che, mentre in soluzione acquosa il passaggio dal colore giallo al colore rosso corrisponde a una diminuzione del contenuto di Sn ed aumento del contenuto di Cl legante, qui avviene il contrario, cioè il rapporto Sn/Rh è maggiore di quello che presumibilmente si ha nella forma rossa A in soluzione. Ne deduciamo che il passaggio dal colore rosso della specie presente in soluzione acquosa al colore giallo della specie estratta e precipitabile è associato ad un altro cambiamento di struttura, sul quale le nostre misure non ci forniscono informazioni dirette.

I precipitati ottenuti dagli estratti alcoolici con TMBACl e con (TFA)Cl risultano, dai dati di analisi corrispondenti, alle formule:

RhSn ₇ Cl ₂₀ (TMBA) ₅		Rh	Sn	Cl	C	H	N
per C ₅₀ H ₈₀ Cl ₂₀ N ₅ RhSn ₇	calc. %	4,30	34,70	29,62	25,08	3,37	2,92
	trov. %	4,33	34,22	30,20	23,99	3,45	2,98
RhSn ₅ Cl ₁₄ (TFA) ₃		Rh	Sn	Cl	C	H	As
per C ₇₂ H ₆₀ As ₃ Cl ₁₄ RhSn ₅	calc. %	4,39	25,33	21,19	36,91	2,58	9,59
	trov. %	4,24	24,98	22,95	35,10	2,80	

(1) TMBA = [C₆H₅-CH₂-N(CH₃)₃]⁺; TFA = [(C₆H₅)₄As]⁺.

Si tratta dunque di sali doppi, la cui formula si può accordare soltanto con la presenza di un anione mononucleare a struttura tetragonale piana:



Anche la conducibilità di queste sostanze, misurata in acetonitrile e confrontata con quella di alcuni sali semplici, è in accordo con la formulazione di questi sali doppi come elettroliti 3 : 1, in presenza di un eccesso di SnCl_2 ed eventualmente di $(\text{TMBA})\text{SnCl}_3$.

TABELLA II.

Conducibilità molari ($\Omega^{-1} \text{cm}^2$) estrapolate a diluizione infinita, in acetonitrile a 25,0° C.

SOSTANZE	$\Lambda_{\infty}(\Omega^{-1} \text{cm}^2)$	Tipo di elettrolita
(TMBA)Cl	165	1 : 1
(TFA)Cl	135	1 : 1
(TMBA) ₂ SnCl ₆	370	2 : 1
(TFA) ₂ SnCl ₆	290	2 : 1
(TMBA) ₃ [Rh(SnCl ₃) ₄] · 2(TMBA)SnCl ₃ · SnCl ₂ . . .	990	5 : 3
(TFA) ₃ [Rh(SnCl ₃) ₄] · SnCl ₂	430	3 : 1

Risulta così confermata l'esistenza di specie mononucleari tra i prodotti di reazione del rodio con SnCl_2 , come era già stato riportato in letteratura per il platino, il rutenio e l'iridio.

Dagli estratti alcoolici invecchiati, i cationi-«onio» precipitano talvolta sostanze molto più chiare, tendenti al bianco, che abbiamo riconosciuto essere semplicemente gli esaclorostannati dei cationi impiegati:

(TMBA) ₂ SnCl ₆		C	H	Cl	N	Sn
per C ₂₀ H ₃₂ Cl ₆ N ₂ Sn	calc. %	38,01	5,10	33,66	4,43	18,78
	trov. %	37,06	5,07	32,86	4,21	19,91
(TFA) ₂ SnCl ₆		C	H	As	Cl	Sn
per C ₄₈ H ₄₀ As ₂ Cl ₆ Sn	calc. %	52,50	3,67	13,64	19,37	10,81
	trov. %	49,12	3,66	—	19,57	10,49

CONCLUSIONI.

Il sistema rodio-stagno si presenta di interpretazione alquanto difficile, dato che non è possibile precipitare direttamente la specie responsabile della colorazione rossa più tipica e ben nota, e dato che anche i prodotti solidi che, se pure diversamente colorati, provengono certamente dalla reazione fra i complessi di rodio e SnCl_2 , e si possono precipitare, non corrispondono nella loro composizione a sali semplici di specie mononucleari di rodio, ma si presentano sempre come sali doppi con TMBASnCl_3 o TFASnCl_3 .

Tuttavia il presente studio ci consente regolarmente di approfondire le nostre cognizioni su questa categoria di composti, in quanto la massa di dati sperimentali raccolti indicano concordemente che a seguito della reazione tra complessi mononucleari di Rh(III) o Rh(IV) con SnCl_2 si formano ioni complessi contenenti con ogni probabilità Rh(I) circondati da gruppi leganti SnCl_3^- in coordinazione quadrata planare. In questi composti il rodio monovalente è estremamente stabile, e tutti i composti di questo genere da noi isolati si sono rivelati stabili per tempo indefinito.

Molto recentemente, Young, Gillard e Wilkinson [7] hanno ripreso i loro studi sul sistema Rh-Sn, ed hanno affermato di aver isolato una specie binucleare contenente rodio e stagno, per precipitazione da soluzioni acquose. Dal canto nostro, noi abbiamo più volte riconfermato che i nostri risultati non sono in accordo con quelli di Davies, Wilkinson e Young, specialmente per quanto riguarda la supposta binuclearità dei complessi contenenti legami fra rodio e stagno. È comunque da notare che le nostre condizioni sperimentali erano sensibilmente diverse da quelle impiegate dai detti Autori, soprattutto per quanto riguarda la concentrazione di rodio, per la quale noi ci siamo contenuti a valori dell'ordine di 10^{-4} M, mentre le condizioni sperimentali riportate da Wilkinson e collaboratori implicano $[\text{Rh}] \sim 0,1$ M; potrebbe quindi apparire abbastanza plausibile la formazione di specie polinucleari alle alte concentrazioni Wilkinson e collaboratori e di specie mononucleari alle basse concentrazioni impiegate da noi, se non fosse per la circostanza che il rapporto Sn/Rh nei composti di Young Gillard e Wilkinson è più basso che nelle sostanze isolate da noi. È possibile infine, e noi riteniamo anzi probabile, che le sostanze riportate da Wilkinson e collaboratori, e quelle descritte da noi nel presente lavoro, essendo prodotte in circostanze ambientali così diverse, rispecchino l'esistenza di diverse forme presenti nei complicati equilibri di questo sistema di reazione; infatti la diversità fra gli spettri riportati per dette sostanze e quelli riconosciuti tipici della colorazione rossa solubile dimostra che in nessun caso si è isolata la specie responsabile della colorazione rossa caratteristica.

Riteniamo, in conclusione, che i risultati delle nostre misure dimostrino senz'altro a sufficienza per lo meno il fatto che possono esistere forme di complessi mononucleari di rodio contenente stagno legante, e che quindi le specie colorate non sono *necessariamente* binucleari: ciò è in accordo con indicazioni emerse da misure elettroforetiche [6].

Abbiamo anche intrapreso un analogo studio su composti dell'iridio, sui cui risultati riferiremo prossimamente; da risultati preliminari sembra comunque confermato anche qui che dalla reazione colorata con SnCl_2 si formino ioni complessi $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{SnCl}_3)_4]^-$ quadrati planari, stabili e precipitabili con cationi « onio ».

Parte sperimentale - Reagenti: si sono usati $\text{K}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Fluka purissimi; soluzioni acquose di SnCl_2 si sono preparate di preferenza sciogliendo stagno metallico puro in acido cloridrico.

Misure spettrofotometriche: i risultati qui riportati sono stati ottenuti sia con uno spettrofotometro Beckman DU che con un modello DK 2.

Metodi di analisi: mentre l'analisi di Cl, C e H può venir condotta secondo le procedure standard, la determinazione di Rh e Sn può presentare delle difficoltà. Dopo numerosi tentativi, abbiamo messo a punto dei metodi soddisfacenti per la determinazione di questi due elementi.

Lo stagno viene determinato sciogliendo i precipitati con acido nitrico concentrato a caldo, riprendendo più volte con acido cloridrico, precipitando con acido fenilarsonico dalla soluzione debolmente acida e pesando come SnO_2 .

Per la determinazione del rodio, le sostanze venivano disgregate per trattamento con KCl in corrente di cloro a 400-500 °C; il clororodato così risultante veniva determinato spettrofotometricamente dopo reazione con SnCl_2 e HCl.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of traces of Metals*, Interscience, London (1959).
- [2] A. D. MAYNES e W. A. E. MCBRYDE, « *The Analyst* », 79, 230 (1954).
- [3] G. H. AYRES, B. L. TUFFLY e J. S. FORRESTER, « *Analytical Chemistry* », 27, 1742 (1955).
- [4] S. K. SHUKLA, « *Ann. Chim. (Paris)* » [13], 6, 1432 (1961).
- [5] A. G. DAVIES, G. WILKINSON e J. F. YOUNG, « *J. Am. Chem. Soc.* », 85, 1692 (1963).
- [6] M. LEDERER, comunicazione privata.
- [7] J. F. YOUNG, R. D. GILLARD e G. WILKINSON, « *J. Chem. Soc.* », 1964, 5176.