

О тройных солях родия.

О. Е. Звягинцев, Е. А. Воронова
и С. И. Хорунженков.

Статья II¹.

Продолжая изучать свойства хлорнитрата родия (соли Вильма) $[\text{RhCl}_6](\text{NH}_4)_3\text{NH}_4\text{NO}_3$, начатое одним из нас¹, мы получили ряд новых данных, характеризующих это интересное соединение со стороны кристаллографических и оптических свойств и электропроводности ее растворов.

1. Кристаллографические и оптические данные².

Измерению на гониометре подвергалось 5 кристаллов. Грани их оказались прекрасно образованными; на всех кристаллах присутствовали формы $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$ и $\{100\}$. Кристаллы пластинчаты по пинакoidу $\{111\}$ и обладают спайностью по той же грани. При измерении кристаллы юстировались по пинакoidу $\{111\}$. Результаты измерения даны в таблице I.

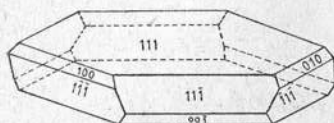
ТАБЛИЦА I.

Символы граней	Min.		Max.		Среднее		Вычисление	
	φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ
111	—	—	—	—	$\frac{2}{3}$	0	—	—
$11\bar{1}$	90°	76°8'	90°	76°28'	90°	76°18'	—	—
100	149°58'	63°58'	149°59'	64°5'	149°58'	64°2'	150°	64°

¹ О. Е. Звягинцев. Ж. Р. Х. О-ва, 58, стр. 170, 1926.

² Измерения выполнены Е. А. Вороновой.

Кристаллы относятся к гексагональной сингонии, гексагонально-скаленоэдрическому виду симметрии (элементы симметрии — $CL_3(A_6)3L_23P$) и образованы комбинацией двух ромбоэдров $\{111\}$ и $\{100\}$ с пинакоидом $\{11\bar{1}\}$ (фиг. 1). Кристаллы отнесены к тригоналоидным кристаллам додекаэдрической структуры.



Фиг. 1.

Символ комплекса $\frac{3d}{64^\circ}$.

Относительная ретикулярная плотность граней дана в таблице II.

ТАБЛИЦА II.

Порядок по плотности	1	2, 3, 4	5, 6, 7
Символы граней	111	$11\bar{1}$	100
Относительная ретик. плотность	1,383	0,222	0,199

Цена установки $V = 1$.

Оптическое исследование не могло быть проведено полностью в виду невозможности изменить ориентировку плоских кристалликов-чешуек. Не удалось определить второй показатель преломления и измерить величину двупреломления.

Кристалл — одноосный; оптический знак его — отрицательный; оптическая ось перпендикулярна пинакоиду $\{111\}$.

Показатель преломления N_g определен методом погружения в жидкость $1,776 < N_g < 1,784$.

2. Электропроводность растворов хлорнитрата Вильма.

Молекулярная электропроводность комплексных солей является одним из средств выяснения их строения, а именно, из численного значения величины электропроводности можно определить число ионов, входящих в состав соли¹.

Измерения производились² на мостике Кольрауша при температуре 25° . Регулятор термостата поддерживал эту температуру с точностью до $0,05^\circ$. При растворении соли Вильма применялись некоторые предосторожности, так как соль легко

¹ Согласно данным А. Вернера, Миолатти и Герти, а также Чугаева и Владимирова.

² С. И. Хорунженковым.

разлагается как при стоянии, так и при резких колебаниях температуры. Значения молекулярной электропроводности в обратных омах даны для разбавлений: одна молекула на 250 куб. см, 500 куб. см, 1, 2, 4, 8 и 16 литров (таблица III и кривая I фиг. 2).

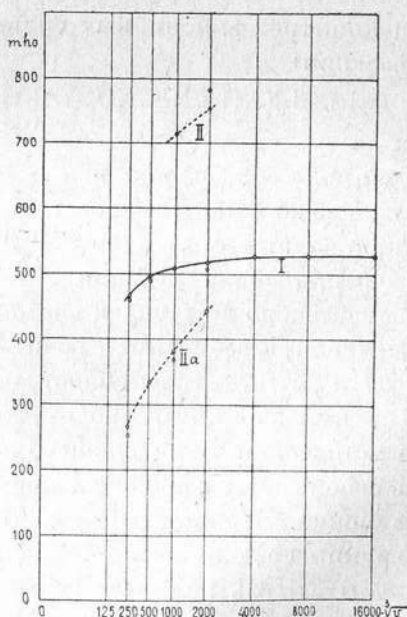
ТАБЛИЦА III.

Куб. см воды на 1 молекулу соли	250	500	1000	2000	4000	18000	16000
Величина электр. mho . .	476	487	507	515	530	531	530
Погрешность в % в определяемых величинах.	1	0,75	0,5	0,2	0,3	0,5	0,8

Во времени величина молекулярной электропроводности изменяется мало: так, в опытах при разбавлении 1 мол. на 250 куб. см за 49 часов величина электропроводности изменялась всего на 2,9%.

Эти данные могут служить подтверждением, что хлорнитрат родия распадается при растворении на пять ионов (из которых один двухвалентный), как это было раньше предположено одним из нас¹.

Имея в виду легкую разлагаемость соли, были проделаны контрольные опыты с тем, чтобы убедиться, не имели ли мы дело с уже разложившейся солью. Для этого измерялась электропроводность заведомо разложившегося вещества. Это разложение достигалось либо быстрым изменением температуры от 25° до 0 и обратно, либо кипя-



Фиг. 2.

¹ О. Е. Звягинцев, 1. с.

чением. В последнем случае соль меняла свой цвет от розового в кроваво-красный и, затем, в желтоватый. Значение электропроводности в mho:

	при 0°	при разбавлении	1 мол. на	2000 кб. см	444
	" 25	" "	1 " "	2000 " "	783
снова	" 0	" "	1 " "	2000 " "	433.

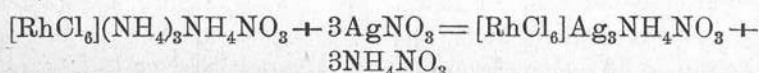
После кипячения при 25°:

	при разбавлении на	1 мол. на	500 кб. см	720,5
	" "	" 1	" " 100	" " 748.

См. пунктирные кривые II (для 0°) и II-a (для 25°) на фиг. 2.

Таким образом показано, что значения для разложившейся соли совсем иные и гораздо выше, чем для неразложившейся. Кроме того, они значительно меняются во времени.

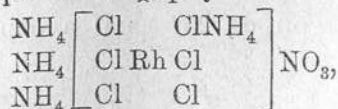
Обнаружив при помощи измерений электропроводности число ионов, осталось определить сами ионы. Из реакции замещения трех аммонийных групп на серебро, ртуть и свинец по реакции:



три иона совершенно ясны, — это 3NH_4 .

Можно было предполагать, что четвертым ионом является либо группа NO_3 , либо NH_4 . Была проделана качественная и количественная реакция на ион NO_3 с нитроном, при чем моментально получился осадок: NO_3 количественно выделился. Это показывает, что в соли Вильма имеется четвертый ион NO_3 и пятый — совокупность остальных групп, т.-е. $[\text{RhCl}_6\text{NH}_4]$.

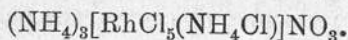
Особенно интересно отметить, что соль Вильма состоит из 2 анионов и 3 катионов и что ион $[\text{RhCl}_6\text{NH}_4]$ удерживает в своем составе, кроме 5 хлоров, еще целую молекулу хлористого аммония. Присутствие во внутренней сфере аммонийной группы вряд-ли можно объяснить иначе, как в виде целой молекулы NH_4Cl , ибо все шесть внутрисферных мест у родия заняты, и присоединение NH_4 легче всего отнести за счет дополнительных единиц сродства хлора, который служит вторичным центром присоединения. Таким образом, строение соли Вильма должно выражаться формулой:



что находится в полном согласии с данными Гринберга¹, полагающего, что строение этой соли аналогично соединениям диамин-дироданидов двухвалентной платины с солями серебра $\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{c} \text{SCN} \\ \text{SCN} \end{array} \text{Ag} \right] \text{NO}_3$; он дает ей ту же формулу, как и мы. Однако нельзя не видеть здесь и различия: в соединениях диамин-дироданидов имеются лишь два иона, в то время как в хлорнитрате Вильма их 5, при чем 2 аниона и 3 катиона.

Резюме.

1. Исследованы кристаллографические и оптические свойства хлорнитрата Вильма. Эта соль кристаллизуется в гексагональной сингонии и имеет элементы симметрии: $CL_3(A_6)3L_23P$.
2. Измерения молекулярной электропроводности показали, что в растворах соль распадается на 5 ионов.
3. Соль Вильма имеет строение, выражающееся формулой



(Поступило в редакцию 1 мая 1928 г.).

¹ А. А. Гринберг. Известия Института по изучению платины и других благородных металлов, в. 6, стр. 159, 1928.