В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и Н. Н. МЯСОЕДОВ

СУЛЬФИТО-АММИАЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ

В 1868 году Р. Бунзен (1) показал, что если к раствору хлорида родия прибавить большой избыток бисульфита натрия и полученную смесь оставить стоять в течение нескольких дней на холоду, то раствор постепенно обесцвечивается, и из него выпадает аморфный, нерастворимый в воде осадок лимонно-желтого цвета, представляющий собою двойной сульфит родия и натрия. Анализа этой соли Р. Бунзен не приводит. Свойством родия образовывать это соединение Бунзен пользуется для отделения последнего от иридия, отмечая, что из растворов, содержащих родий и иридий, бисульфит натрия на холоду осаждает лишь натриевый сульфит родия. При нагревании маточного раствора из-под этого осадка на водяной бане начинает выпадать новое количество двойной соли, но уже содержащей иридий.

Если взять раствор чистого хлорида родия и вести эту реакцию при нагревании, то родий почти количественно осаждается из раствора в виде указанного соединения.

Первые анализы, которые мы имеем для этого соединения, относятся к 1890 году, когда К. Зейберт и К. Коббе (2), проанализировав это соединение, пришли к заключению, что оно относится к производным двухвалентного родия и имеет состав $4RhSO_3 . 6Na_2SO_3 . 9H_2O$.

Однако, если всмотреться в приводимые ниже цифры анализа Зейберта и Коббе, то можно видеть, что эти данные недостаточно удовлетворительно подходят под принимаемую указанными авторами формулу.

1.6526 г вещества дали . . . . 0.3973 г Rh и 2.4380 г $BaSO_4$
1.3360 » » » . . . . 0.5300 » NaCl
0.8101 » » » . . . . 0.1952 » Rh и 1.1916 г $BaSO_4$

	Вычислено	Найдено %
4 Rh — 410.92 г	24.95%	24.04; 24.09
12 Na — 276.00	16.74	15.64
10 SO_3 — 798.60	48.49 (S—19.47)	50.64 (S—20.26)
9 H_2O — 161.64	9.82	9.72 (по остатку)
1647.16 г	100.0%	100.0%

В самом деле, найденное содержание и родия, и серы, и натрия почти на 1% отличается от теории.

Приписываемая К. Зейбертом и К. Коббе двойному натриевому сульфиту родия формула $4RhSO_3 . 6Na_2SO_3 . 9H_2O$ не укладывается в рамки теории А. Вернера. Чтобы ее согласовать с теорией А. Вернера, П. Пфейффер (3), повидимому, без достаточных к тому оснований, приписывает этому соединению координационную формулу $Na_3 [Rh (SO_3)_3]. 2H_2O$, где родий фигурирует уже как трехвалентный элемент. Однако вычисленное по этой формуле процентное содержание родия, серы и натрия, как видно из приводимых нами ниже цифр, также далеко не совпадает с данными анализа Зейберта и Коббе.

Для $Na_3[Rh(SO_3)_3]\,2H_2O$ ($M = 448.11$):

Вычислено %	Rh — 22.96	S — 21.46	Na — 15.40	H_2O — 8.06
Найдено Зейбертом и Коббе	I — 24.04 II — 24.09	20.26	15.64	9.72

Значительное уклонение данных анализа К. Зейберта и К. Коббе от принятой ими для этого соединения формулы, а также недостаточно удовлетворительное соответствие полученных ими цифр формуле П. Пфейффера $Na_3[Rh(SO_3)_3].\,2H_2O$ побудили в 1933 году Г. Рейлена и В. Гюна вновь вернуться к изучению этого соединения. Рейлен и Гюн прежде всего показали, что состав выпадающих при действии сульфита натрия на растворы хлористого родия соединений в широких пределах колеблется в зависимости от трех условий:

1) от относительных концентраций родия и сульфита,
2) от концентрации водородных ионов и
3) от количества присутствующего при реакции сульфата

В качестве исходных продуктов, наряду с хлористым родием, Г. Рейлен и В. Гюн брали свежеприготовленные, не содержащие сульфата, растворы Na_2SO_3 и $NaHSO_3$, затем содержащий 10% $Na_2SO_4.\,10H_2O$ нейтральный сульфит $Na_2SO_3.\,7H_2O$ и, наконец, безводный сульфит Na_2SO_3, содержащий 12% Na_2SO_4. Из приводимой ими таблицы анализов видно, что состав получающихся продуктов действительно резко изменяется в зависимости от соотношения взятых для реакции веществ.

Далее, на основе того, что получающиеся сульфитные соединения родия не подвергаются окислению в сернокислом растворе, Рейлен и Гюн сперва высказывают предположение, что родий в этих соединениях является трехвалентным. Однако они сейчас же отказываются от этой мысли и приходят к заключению, что родий здесь все же фигурирует как двухвалентный элемент, но что часть серы в этих соединениях входит в состав SO_3-групп и часть — в состав групп SO_4.

Таким образом, по мнению Г. Рейлена и В. Гюна, эти соединения являются смешанными сульфато-сульфитными соединениями двухвалентного родия, и их состав может быть выражен формулою: $Na_2[Rh^{II}(SO_3)_2] + xNa_2SO_4$ или $xNaHSO_4$.

По мнению Рейлена и Гюна, в этих соединениях возможно присутствие достаточно устойчивых комплексных анионов:

I. $[Rh^{II}(SO_3)_2SO_4]''$ II. $[Rh^{II}_2(SO_3)_4SO_4]'''$
III. $[Rh^{II}(SO_3)_2]''$ IV. $[Rh^{II}(SO_3)_2SO_4]''''$

которые в конце концов могут образовать либо смесь двух соединений $Na_2[Rh^{II}(SO_3)_2]+xNa_4(Na_3H)\,[Rh^{II}(SO_3)_2SO_4]$, либо даже химические индивидуумы такого состава: $Na_6(Na_5H)\,[Rh^{II}(SO_3)_4SO_4]$.

По нашим наблюдениям, вещество, получающееся при действии избытка бисульфита натрия на двойные хлориды родия, при отфильтровывании чрезвычайно легко окисляется на воронке, резко меняя свой почти белый цвет на желтый. Нам кажется, однако, что это изменение цвета является результатом не окисления двухвалентного родия в трехвалентный, а скорее окисления некоторых из его сульфитных групп в сульфатные.

Кроме того, мы подметили, что при кипячении сульфитного соединения родия с соляной кислотою цвет раствора постепенно переходит из желтого в вишнево-красный, что указывает на то, что родий переходит в трихлорид. Здесь прежде всего можно было бы предположить, что родий, первоначально двухвалентный в сульфитном соединении, при кипячении с соляной кислотою окисляется, за счет кислорода воздуха, в трехвалентный хлорид $RhCl_3$. Но одновременно с этим можно сделать и другое предположение, а именно,

что в исходном сульфитном соединении родий уже был трехвалентным и что соляная кислота лишь замещает сульфито-группы на хлор.

Однако почему-то Зейберт и Коббе не отмечают этой особенности сульфитного соединения родия: способности под влиянием соляной кислоты превращаться в трехвалентный хлорид. Они пишут, что красная окраска трихлорида появляется лишь после растворения сульфита в азотной кислоте и последующего действия HCl, тем самым как бы подчеркивая, что в сульфитном соединении родий является двухвалентным и что трехвалентный родий может быть получен из сульфита лишь в результате окисления его азотной кислотой. Однако проделанный нами простой опыт показывает, что и в отсутствии специального окислителя соляная кислота превращает сульфит в трехвалентный хлорид родия.

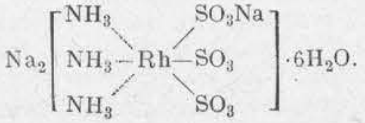
Для избежания окисляющего действия кислорода воздуха мы растворяли свежеприготовленный двойной сульфит родия в разбавленной 1 : 2 соляной кислоте в пробирке, закрытой бунзеновским клапаном, а также — в атмосфере CO_2. В обоих случаях при кипячении образуются вишнево-красные растворы трихлорида родия. Последнее обстоятельство заставляет нас предполагать, что в сульфитном соединении родий скорее является трехвалентным, нежели двухвалентным.

Однако мы не ставили себе задачей вновь подвергать изучению получающиеся в различных условиях сульфитные соединения родия; мы попытались подойти к разрешению вопроса о валентности родия в этих соединениях с другой стороны, а именно, мы попытались перейти от сульфитных соединений к их аммиачным производным. Для этой цели мы брали сульфитное соединение родия, получающееся в результате действия большого избытка кислого сульфита натрия на хлорородиат натрия или аммония при нагревании, и свежеполученный продукт, не высушивая его, во избежание возможного окисления, еще влажным снимали с фильтра и подвергали действию водного аммиака.

Если свежеосажденный двойной сульфит родия и натрия нагревать на водяной бане с избытком аммиака, то сульфит постепенно растворяется, переходя в аммиачное соединение. При осторожном выпаривании полученного таким образом раствора выпадают прекрасно образованные, блестящие, бесцветные ромбические кристаллы сульфито-аммиачного соединения родия, которое, согласно приводимым ниже данным анализа, отвечает формуле $Na_3Rh3NH_3(SO_3)_3.6H_2O$, где родий уже фигурирует как трехвалентный элемент.

Нужно, однако, отметить, что нам долгое время не удавалось получить согласующихся между собою цифр анализа; это показывало, что имевшееся в нашем распоряжении вещество не обладало достаточной чистотою. Последнее обстоятельство заставило нас тщательно изучить условия образования этого аммиачного соединения и разработать наиболее рациональный способ его получения (см. ниже).

С первого взгляда, это соединение, казалось бы, могло быть легко уложенным в рамки координационной теории А. Вернера и иметь такую конфигурацию: $Na_3[Rh3NH_3(SO_3)_3].6H_2O$. Однако определение молекулярной электропроводности показало, что это соединение в водном растворе диссоциировано на три иона (μ_{5000}=238.7). Последнее обстоятельство заставляет высказать предположение, что здесь один атом натрия находится во внутренней сфере комплекса, будучи связанным с группою SO_3, подобно тому как это, по крайней мере до недавнего времени, принималось для солей типа Вильма:



За принятие такой координационной формулы триаминосульфитородиата натрия говорит величина его молекулярной электропроводности, а также и то обстоятельство, что при получении обменным разложением соответствующей цинковой соли только два атома натрия заменяются на ионы, тогда как третий атом натрия остается незамещенным, в результате чего образуется соль типа

$$Me_2\left[Rh\begin{matrix}3NH_3\\SO_3Na\\(SO_3)_2\end{matrix}\right].$$

Правда, при анализе других солей, например гуанидиновой или производного 1-го основания Рейзе, получаются не всегда удовлетворительные цифры, однако это может быть, повидимому, объяснено тем, что при реакциях обменного разложения, в зависимости от условий реакции, возможно также и частичное замещение третьего атома натрия, находящегося во внутренней сфере комплекса. Последнее соображение, повидимому, подтверждается тем, что если вести реакцию обмена при нагревании — так, как это мы делаем, например, при получении серебряной соли (см. ниже), то можно нацело заместить все три атома натрия на атомы серебра и получить серебряную соль состава $Ag_3Rh3NH_3(SO_3)_3$. К сожалению, малая растворимость этой соли не дала нам возможности определить ее электропроводность и тем самым решить вопрос о том, где находится третий атом серебра: во внутренней или во внешней сфере, т. е. обладает ли серебряная соль строением

$$Ag_2\left[Rh\begin{matrix}3NH_3\\SO_3Ag\\(SO_3)_2\end{matrix}\right] \quad \text{или} \quad Ag_3\left[Rh\begin{matrix}3NH_3\\(SO_3)_3\end{matrix}\right] (?)$$

На основе того, что при приготовлении гуанидиновой соли, а также производного 1-го основания Рейзе получаются продукты, цифры анализа которых, как указано выше, не совсем точно подходят под предполагаемые формулы, нужно думать, что это происходит вследствие образования смеси солей обоих типов:

$$Me_2\left[Rh\begin{matrix}3NH_3\\SO_3Na\\(SO_3)_2\end{matrix}\right] \quad \text{и} \quad Me_3[Rh\,3NH_3(SO_3)_3].$$

В заключение мы должны указать, что во избежание окисления, поскольку получающийся сульфит крайне неустойчив, мы пускали его в переработку на аммиачное производное немедленно по приготовлении и даже еще во влажном состоянии. Кроме того, мы стремились получить этот сульфит в возможно более чистом состоянии, применяя наиболее чистый бисульфит натрия, содержащий минимальные количества примеси сульфата.

Содержание SO_3'' в нашем бисульфите мы определяли путем титрования навески в 0.3—1.5 г $NaHSO_3$ 0.01N раствором иода, причем приливали раствор сульфита к титрованному раствору иода, подкисленному соляной кислотой. Навеска $NaHSO_3$ растворялась в воде в мерной колбе емкостью в 500 мл, и полученный раствор из бюретки приливался к 20 мл раствора иода, подкисленного соляной кислотой, сперва без крахмала (до слабо желтой окраски), а затем в присутствии крахмала. Содержание SO_3'' в сульфите, таким образом, в применявшихся нами препаратах $NaHSO_3$ было найдено равным в среднем 75.2%.

Для определения процентного содержания SO_4'' в сульфите натрия последний мы переводили в сульфат, окисляя бромом в щелочной среде. Для этого навеску в 0.2—0.3 г соли мы растворяли примерно в 200 мл воды, прибавляли NaOH и бромной воды и кипятили до удаления избытка брома (едва заметное окрашивание), затем подкисляли соляной кислотой до слабо

кислой реакции и осаждали сульфат-ион, в соответствующих условиях, хлористым барием. Зная содержание SO_3'' в данной навеске и вычитая из общей цифры SO_4'' то количество его, которое соответствует содержанию SO_3'' в навеске, мы получали количество SO_4'', содержавшегося в ней. Полученные данные указывали нам, что мы имели в своих руках бисульфит натрия с содержанием от 2 до 3% SO_4''.

Для определения процентного содержания родия и натрия в изучаемых солях навеска соли во взвешенном фарфоровом тигле подвергалась осторожному нагреванию с несколькими каплями серной кислоты до удаления избытка последней. Остаток выщелачивался горячей водой. Полученный раствор сульфата натрия фильтровался через беззольный фильтр, выпаривался во взвешенном фарфоровом тигле досуха и осторожно прогревался на горелке до постоянного веса. Таким образом по количеству полученного сульфата натрия определялось содержание натрия в испытуемой соли. Фильтр с находящимся на нем металлом помещался в тигель с главной массою металла, сжигался и обзоливался. Окись родия восстанавливалась в токе водорода, и металл охлаждался в токе углекислого газа.

Содержание серы определялось следующим образом. Навеска соли нагревалась в платиновом тигле со смесью соды и селитры (на 5 ч. Na_2CO_3—1 ч. $NaNO_3$) в течение 1—$1^1/_2$ час. при температуре, не достигающей температуры плавления смеси. По окончании прокаливания содержимое тигля переносилось в стакан, растворялось в горячей воде, и раствор осторожно подкислялся соляной кислотою. Металл отфильтровывался, прокаливался в токе водорода, охлаждался в токе CO_2 и взвешивался. Из раствора SO_4'' осаждался обычным способом, действием иона бария.

Определение азота производилось методом Дюма.

ТРИАМИНОСУЛЬФИТОРОДИАТ НАТРИЯ $Na_2\left[Rh\begin{matrix}3NH_3\\SO_3Na\\(SO_3)_2\end{matrix}\right]\cdot 6H_2O$

Как выше было указано, получение в чистом виде этой соли представляет значительные затруднения: очень часто по внешнему виду вещество представляет собою совершенно однородный, прекрасно кристаллизующийся продукт, однако цифры анализа показывают, что этот продукт не является химическим индивидуумом и отношения количеств входящих в состав его элементов не могут быть выражены целыми числами.

После целого ряда опытов мы пришли к заключению, что наиболее целесообразно для получения триаминосульфитородиата натрия поступать следующим образом.

В конической колбочке растворяют 5,0 г хлорородиата аммония $(NH_4)_3RhCl_6.H_2O$ в 100 мл воды. В другой колбе растворяют 20,0 г $NaHSO_3$ в 60 мл воды, и полученный раствор приливают к раствору хлорородиата. Смесь нагревают 45—60 мин. на водяной бане до полного обесцвечивания раствора и образования почти белого осадка. Смесь охлаждают, осадок промывают 2 раза водою (декантацией) и затем отфильтровывают через стеклянную воронку с пористым дном, а осадок промывают на фильтре водою до начала появления мути в промывных водах. Осадок промывают затем спиртом и еще влажным снимают с фильтра и подвергают действию водного аммиака.

Дальнейшая реакция действия аммиака на натриевый сульфит родия является также крайне деликатной, капризной и не дает хорошего продукта, если исходный сульфит родия уже успел несколько окислиться или если взято недостаточное количество аммиака. Наилучшие результаты получаются, если к свежеосажденному, полученному из 5 г хлорородиата аммония, еще влажному, натриевому двойному сульфиту родия прибавить 15 мл концентрированного аммиака и 200 мл воды и смесь нагревать на водяной

бане в конической колбочке, закрытой часовым стеклом, при частом взбалтывании в течение $1—1^1/_2$ час., до получения почти совершенно прозрачного раствора. Оставшуюся небольшую муть слегка желтоватого цвета отфильтровывают через плотный фильтр. Обычно профильтровывать приходится 2—3 раза. Полученный фильтрат упаривают на водяной бане до половины объема и оставляют стоять для кристаллизации. Необходимо, однако, помнить, что при выпаривании раствор все время должен пахнуть аммиаком. Через несколько часов появляются довольно крупные (1—3 мм) блестящие бесцветные кристаллы, которые отфильтровывают и промывают небольшим количеством ледяной воды и затем спиртом. Таким образом из 5 г исходного хлороридиата аммония получают около 4.5 г кристаллического продукта.

К маточному раствору прибавляют вновь 5—10 мл концентрированного аммиака и упаривают на водяной бане до $^1/_3$ объема. Здесь точно так же необходимо следить за тем, чтобы при выпаривании раствор все время пахнул аммиаком. При охлаждении из раствора можно получить еще некоторое дополнительное количество кристаллов триаминосульфитородиата натрия.

Если по каким-либо причинам не удается немедленно по приготовлении сульфитного соединения родия приступить к получению из него аммиачного производного, необходимо этот сульфит во всяком случае сейчас же залить необходимым количеством аммиака и в таком состоянии оставить до момента проведения реакции получения сульфито-аммиачного соединения. Далее нужно помнить, что смесь сульфита с аммиаком нельзя ни в коем случае кипятить; необходимо также следить за тем, чтобы во время нагревания смеси на водяной бане и во время упаривания раствора из последнего не испарялся полностью аммиак. При несоблюдении указанных условий кристаллы получаются мелкие, сросшиеся друг с другом, окрашенные в слегка желтоватый цвет и смешанные с каким-то аморфным веществом. При анализе они дают уклоняющиеся от нормы цифры.

Анализ воздушно-сухой сульфито-аммиачной соли дал следующие результаты:

1.	0.1048 г	при	100°C	теряют	в весе	. . . . .	0.0212 г		
2.	0.1283 »	»	100°	»	» »	. . . . .	0.0244 »		
3.	0.1166 »	»	100°	»	» »	. . . . .	0.0222 »		
4.	0.1437 »	»	100°	»	» »	. . . . .	0.0269 »		
5.	0.1140 »	дали	. . . . .				0.0206 »	Rh	
6.	0.1408 »	»	. . . . .				0.0253 »	»	
7.	0.1357 »	»	. . . . .				0.0243 »	»	
8.	0.1016 »	»	. . . . .				0.0184 »	»	
9.	0.1306 »	»	. . . . .				0.0232 »	»	
10.	0.1450 »	»	. . . . .				0.0264 »	»	и 0.1771 г $BaSO_4$
11.	0.1546 »	»	. . . . .				0.0274 »	»	» 0.1952 » »
12.	0.1320 »	»	. . . . .				0.0238 »	»	» 0.1650 » »
13.	0.1704 »	»	. . . . .				0.2096 »	$BaSO_4$	
14.	0.1569 »	»	. . . . .				0.0539 »	Na_2SO_4	
15.	0.1172 »	»	. . . . .				0.0405 »	»	
16.	0.1248 »	»	. . . . .				0.0429 »	»	
17.	0.1122 »	при	18°	и 762 мм	дали	. . . . .	6.9 мл	N	
18.	0.2270 »	»	20°	» 754 »	»	. . . . .	15.0 »	»	
19.	0.1008 »	»	21°	» 751 »	»	. . . . .	6.6 »	»	

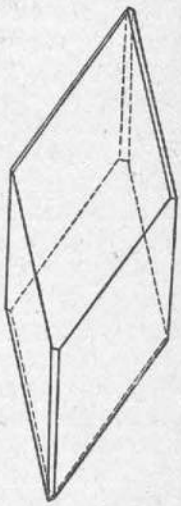
Для $Na_2\left[\begin{matrix}3NH_3\\ Rh\ SO_3Na\\ (SO_3)_2\end{matrix}\right].6H_2O$ ($M = 751.28$):

Вычислено %	H_2O — 19.05	Rh — 18.01	S — 16.84	N — 7.36	Na — 12.08
Найдено	I — 20.23	I — 18.07	I — 16.77	I — 7.09	I — 11.12
	II — 19.02	II — 17.97	II — 17.33	II — 7.46	II — 11.10
	III — 19.04	III — 17.91	III — 17.16	III — 7.33	III — 11.13
	IV — 18.72	IV — 18.11	IV — 16.89		
		V — 18.21		Среднее 7.29	Среднее 11.12
	Среднее 19.26	VI — 17.76	Среднее 16.98		
		VII — 17.72			
		VIII — 18.03			
		Среднее 18.02			

Отношение $Rh:S:N:Na:H_2O = 1:3.02:2.97:2.76:6.10$.

Соль представляет собою прекрасно образованные, с сильным лучепреломлением, бесцветные кристаллы. Эти кристаллы были любезно подвергнуты кристаллографическому измерению Г. Б. Бокием, которому мы пользуемся случаем выразить здесь свою благодарность за проделанную работу. Ниже мы приводим результаты измерений Г. Б. Бокия.

Фиг. 1. Триаминосульфитородиат натрия



Фиг. 2. То же, отдельный кристалл

«Триаминосульфитородиат натрия представляет собою хорошо образованные, бесцветные кристаллы размером 3—5 мм. Общий вид их изображен на фиг. 1 и 2. Измерение производилось на двукружном гониометре Гольдшмидта. Всего было измерено 16 кристаллов.

Результаты измерений и вычислений приведены в таблице.

№	Символ	Обозначение	Измеренные				Вычисленные	
			φ	±	ρ	±	φ	ρ
1	$10\bar{1}1$	f	90°00′	0°08′	74°29′	0°03′	—	—
2	$01\bar{1}2$	ρ	30°00′	0°30′	61°06′	0°08′	30°00′	60°58′

$a : c = 1 : 3.1192$

Если стремиться уменьшить отношение осей, то придется сильно усложнить символы граней. Усложнение же символа ромбоэдра мы считаем нежелательным, так как по нему имеется спайность.

Все измеренные кристаллы показали чрезвычайно однообразное развитие форм. Именно, во всех случаях мы имеем комбинацию двух ромбоэдров. Больший из них обозначен нами буквою f $\{1\bar{0}11\}$, а меньший — $\rho\{01\bar{1}2\}$ (см. таблицу).

Большинство кристаллов юстировалось по граням f так, что главная ось совпадала с осью φ гониометра.

У гониометра сигналы от граней f были достаточно хороши, чтобы вести измерения, не прибегая к применению на зрительной трубе гониометра оптической системы, дающей максимальное увеличение и уменьшенный (сгущенный) сигнал. Правда, часто препятствовали вицинали на этих гранях; тогда приходилось юстировать кристалл по самому кончику и пользоваться в этом случае сильным увеличением, заслоняя ширмочками главную часть грани.

Отклонение отсчетов по оси ρ, как приведено в таблице, при измерении разных кристаллов не превышало $\pm 0°03'$. Бóльшие отклонения отсчетов от 120° получались от граней одного и того же кристалла по оси φ: они доходили до $\pm 0°08'$. Однако, в виду того что эти отклонения носили чисто случайный характер, мы считали возможным отнести кристаллы (с указанной точностью) к тригональной сингонии.

В виду того что отсчеты по оси φ для нижних трех граней не показывали закономерных отклонений (в пределах примерно той же точности) от 60° по сравнению с отсчетами трех верхних граней, мы определили простую форму как ромбоэдр.

Грани второго ромбоэдра ρ всегда присутствовали на кристаллах, но они всегда были развиты в виде очень узких полосок, дающих в редких случаях плохие сигналы, а обычно лишь отсветы, видимые только при сильном увеличении. Отсюда ясна пониженная точность определения их координат.

В описанных кристаллах наблюдалась спайность среднего качества по ромбоэдру $\{10\bar{1}0\}$.

Характерно отметить также отчетливо видимую при большом увеличении штриховку на гранях того же ромбоэдра, параллельную главной оси.

На основании всех приведенных данных вид симметрии может быть определен как дитригонально-скаленоэдрический.

В заключение следует указать еще характерную особенность этих кристаллов — иметь всегда ступенчатую «воронку роста» на той грани, на которой кристалл лежал на дне сосуда во время роста».

Триаминосульфитородиат натрия $Na_2[Rh\ 3NH_3\ SO_3Na(SO_3)_2].6H_2O$ представляет собою вещество, сравнительно плохо растворимое в холодной воде и хорошо растворимое в горячей воде. Приблизительно 1 вес.часть соли растворяется в 80 вес. частях воды при комнатной температуре. При повышении температуры коэффициент растворимости резко возрастает. При охлаждении, однако, соль обратно выпадает очень неохотно, что указывает на происходящее изменение соли в горячем растворе. Соль может быть перекристаллизована из горячей воды в присутствии свободного аммиака. Без прибавления аммиака, при длительном нагревании водного раствора, соль разрушается, с образованием аморфного вещества.

Определение молекулярной электропроводности при 25° С триаминосульфитородиата натрия было любезно произведено С. И. Хорунженковым и дало следующие результаты:

v	1000	2000	5000	20000
Время измерения в минутах	$14^1/_2$	20	23	$22^1/_2$
μ	185.5	200.0	238.7	282
μ_∞	202.2	214	251	290
Время измерения в часах	19	20.5	23.5	22
μ	193	226	260	314

Изменения во времени крайне медленны (менее 0.1% за первые 10 мин.). Примерно через 1 сутки получены величины молекулярной электропроводности, мало отличающиеся от начальных (см. таблицу); последние мы не могли измерить ранее 14—23 мин. вследствие медленного растворения соли. С разведением, μ возрастает значительно быстрее, нежели это свойственно нормальному тройному электролиту, что указывает на миграцию третьего иона натрия во внешнюю сферу.

Приведенные выше цифры молекулярной электропроводности указывают, что соль в водном растворе диссоциирует на три иона. По данным А. Вернера и Миолатти, для трехионного электролита величина молекулярной электропроводности при разбавлении $v=1000$ колеблется в пределах 230—267.6 обратных омов. Поэтому мы должны нашей соли приписать следующую координационную формулу

$$Na_2\left[\begin{matrix} NH_3 & & SO_3Na \\ & \diagdown & \diagup \\ NH_3 & — & Rh — SO_3 \\ & \diagup & \diagdown \\ NH_3 & & SO_3 \end{matrix}\right]\cdot 6H_2O$$

Из свойств этой соли следует отметить следующие:

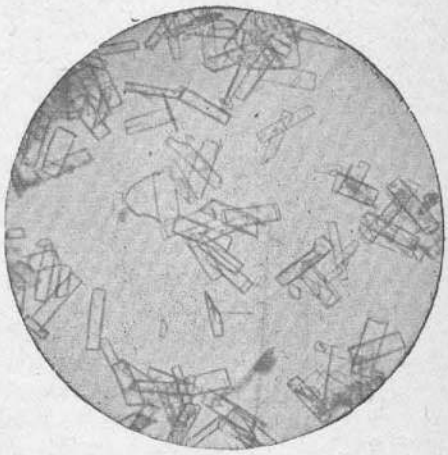
1) Соль является в общем очень устойчивой: внутрисферные группы SO_3 не титруются иодом.

2) Соль растворяется в концентрированной соляной кислоте при нагревании с образованием вишнево-красных растворов, характерных для трихлорида родия. Полученные растворы при кипячении с KJ дают нерастворимый черный осадок иодида родия.

3) Ионы бария, ртути и железа (двухвалентного и трехвалентного) образуют с раствором соли аморфные осадки.

4) С ионами серебра, меди и цинка раствор соли образует мало растворимые кристаллические осадки.

5) С гуанидинитратом и хлоридом 1-го основания Рейзе образуются кристаллические осадки.



Фиг. 3. Цинковая соль родия

ЦИНКОВАЯ СОЛЬ $Zn\left[Rh\begin{matrix}3NH_3\\SO_3Na\\(SO_3)_2\end{matrix}\right]\cdot 6H_2O$

К раствору 0.2 г натриевой соли $Na_2\,[Rh\,3NH_3\;SO_3Na(SO_3)_2]\,.\,6H_2O$ в 40 мл воды приливают по каплям 4% раствор серноцинковой соли. На холоду выпадает мало растворимая цинковая соль в виде бесцветных кристаллов, под микроскопом представляющих собою таблички и короткие призмочки с заостренными концами (фиг. 3).

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

0.1698 г соли при 100° С потеряли в весе . . . . . 0.0298 г
0.1382 » » » 100° » » » . . . . . 0.0244 »
0.1069 » соли дали . . . . . 0.0184 » Rh и 0.1245 г $BaSO_4$
0.1348 » » » . . . . . 0.0234 » » » 0.1558 » »
0.1162 » » » . . . . . 0.0199 » » » 0.1355 » »
0.1272 » » » при 14° и 770 мм дали 7.54 мл N_2
0.2142 » » » » 14° » 771 » » 13.14 » »

Для $Zn[Rh\,3NH_3.SO_3Na(SO_3)_2].6H_2O$ ($M = 590.69$):

Вычислено % . .	H_2O — 18.30	Rh — 17.42	S — 16.22	N — 7.11
Найдено	I — 13.59	I — 17.21	I — 15.83	I — 7.03
	II — 17.65	II — 17.43	II — 16.01	II — 7.28
		III — 17.12		

Соль растворяется как в концентрированных, так и в разбавленных кислотах. При кипячении с водою соль разрушается, образуя белый аморфный осадок.

СЕРЕБРЯНАЯ СОЛЬ $Ag_3Rh.3NH_3(SO_3)_3.{}^1/_2H_2O$

Для получения этой соли 0.4 г растертой в тонкий порошок натриевой соли $Na_2[Rh\,3NH_3\,SO_3Na(SO_3)_2].6H_2O$ растворяют в 80 мл воды при осторожном нагревании на водяной бане и при энергичном перемешивании. К полученному горячему раствору по каплям приливают 1%-ный раствор азотносеребряной соли, продолжая нагревать смесь на водяной бане. При прибавлении первой же капли выпадает хлопьевидный белый осадок, который, однако, быстро исчезает при энергичном перемешивании раствора стеклянной палочкой. После каждой прилитой капли раствора азотносеребряной соли необходимо дождаться исчезновения выпавшего первоначально аморфного осадка и лишь после этого приливать следующую каплю раствора.

Фиг. 4. Серебряная соль родия

Приливание таким образом раствора ляписа по каплям продолжают до тех пор, пока не начнет появляться слабая, не сразу исчезающая, муть. Тогда следует на некоторое время прекратить прибавление раствора азотносеребряной соли и, продолжая энергично перемешивать смесь, дождаться, чтобы образовавшаяся муть перешла в мелкокристаллический осадок, который быстро оседает на дно сосуда. Лишь после этого можно прибавлять следующие капли раствора азотнокислого серебра. В дальнейшем уже можно не так сильно нагревать раствор и даже лучше на время снимать реакционную смесь с водяной бани и ставить ее обратно на баню лишь в том случае, если раствор сильно охладится и образующиеся хлопья перестанут переходить в кристаллический осадок. Надо помнить, что длительное и сильное нагревание смеси опасно, так как непрореагировавшая с ионами серебра натриевая соль начинает при этом разлагаться с образованием аморфных продуктов (выпадает неисчезающая муть). Приливание раствора азотносеребряной соли продолжают до прекращения выпадения кристаллического осадка серебряной соли. Кристаллическому осадку дают осесть на дно стакана и, если раствор остается несколько мутным, его осторожно сливают с кристаллов и осадок серебряной соли несколько раз промывают декантацией холодной водою до получения совершенно прозрачных промывных вод. Затем кристаллы отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают сперва холодной водой до исчезновения реакции на ионе серебра и затем — спиртом.

Выход серебряной соли из 0.4 г. натриевой соли составляет 0. 3 г., что отвечает около 80% теории.

Серебряная соль кристаллизуется в виде бесцветных микроскопических удлиненных призм (фиг. 4).

Анализ серебряной соли в воздушно-сухом состоянии дал следующие результаты:

1.	0.1690 г соли при 100° потеряли в весе	0.0023 г		
2.	0.1152 » » » 10° » » »	0.0012 »		
3.	0.1264 » » дали	0.0741 »	Ag + Rh и 0.1348 г	$BaSO_4$
4.	0.1315 » » »	0.0774 »	» » » 0.1357 »	»
5.	0.1045 » » »	0.0606 »	» » » 0.1044 »	»
6.	0.1021 » » »	0.0601 »	» »	
7.	0.1184 » » »	0.0693 »	» »	
8.	0.1166 » » »	0.1175 »	$BaSO_4$	
9.	0.1426 » » »	0.1450 »	»	
10.	0.1656 » соли при 27° и 768 мм дали	8.78 мл	N_2	
11.	0.2036 » » » 28° и 770 » »	11.88 »	»	
12.	0.3138 » » » 25° и 763 » »	15 98 »	»	
13.	0.1117 » » » 16° и 777 » »	5.80 »	»	

Для $Ag_3Rh\,3NH_3(SO_3)_3 \cdot {}^1/_2H_2O$ (M = 726.66):

Вычислено %	H_2O 1.23	Ag + Rh — 58.63	S — 13.21	N — 5.77
Найдено	I — 1.36	I — 58.62	I — 14.64	I — 5.82
	II — 1.04	II — 58.86	II — 14.16	II — 6.45
		III — 57.99	III — 13.72	III — 5.67
		IV — 58.86	IV — 13.84	IV — 6.16
		V — 58.53	V — 13.96	

Серебряная соль легко растворима при нагревании в аммиаке и в разбавленной азотной кислоте; в концентрированных азотной и серной кислотах растворяется на холоду. При кипячении соли с концентрированной азотной кислотой образуется нерастворимый аморфный осадок белого цвета. При кипячении с разбавленной (1 : 1) соляной кислотой соль разлагается, причем на дно выпадает объемистый белый осадок (AgCl), раствор же окрашивается в вишнево-красный цвет, характерный для хлорида трехвалентного родия.

ГУАНИДИНОВАЯ СОЛЬ

Для получения гуанидиновой соли мы растворяли 1.0 г натриевой соли $Na_2[Rh\,3NH_3\,SO_3Na(SO_3)_2] \cdot 6H_2O$ в 150 мл воды при слабом нагревании на водяной бане. К полученному раствору, по охлаждении, мы прибавляли по каплям при перемешивании разбавленный (1 : 50) профильтрованный раствор гуанидиннитрата. При этом выпадали кристаллы гуанидиновой соли, которые отфильтровывались, промывались небольшим количеством холодной воды и затем спиртом.

Полученная таким образом соль, однако, не является достаточно чистой, на что указывают результаты анализа. Соль кристаллизуется без воды. Содержание родия в ней колеблется от 18.96 до 21.19%. В виду того что содержание натрия в полученной соли оказывается резко пониженным (0.5—1.2% вместо 4.3%) для формулы $[CNH(NH_2)_2H]_2[Rh\,3NH_3\text{-}SO_3Na(SO_3)_2]$, нужно думать, что здесь мы имеем дело со смесью двух солей:

1) $[CNH(NH_2)_2H]_2\,[Rh\,3NH_3 \cdot SO_3Na(SO_3)_2]$, содержащей 19.22% Rh, 17.97% S и 4.30% Na и образовавшейся вследствие полного замещения всех трех ионов натрия на гуанидин соли,

2) $[CNH(NH_2)_2H]_3\,Rh\,3NH_3(SO_3)_3$, не содержащей вовсе натрия и содержащей 17.82% Rh.

Перекристаллизовать соль с целью ее очистки мы не могли, так как соль при нагревании ее водного раствора разрушается.

ПРОИЗВОДНОЕ 1-го ОСНОВАНИЯ РЕЙЗЕ

Полученное, аналогично предыдущему, производное 1-го основания Рейзе представляет собою крайне мелкий кристаллический осадок чисто белого цвета. Несмотря на неоднократные попытки, мы не могли получить, однако, эту соль в достаточно чистом состоянии.

Вместо 43.81% Rh+Pt и 14.13% S, которые содержатся в соли $[Pt\ 4NH_3]\ [Rh\ 3NH_3\ SO_3Na(SO_3)_2]$, мы все время получали повышенное содержание родия и платины (44.57%; 44.52%; 44.75%; 45.65%) и пониженное содержание серы (12.88; 12.68; 13.56; 13.72; 13.30%). Это обстоятельство заставляет предполагать, что указанная соль $[Pt\ 4NH_3][Rh\ 3NH_3SO_3Na(SO_3)_2]$, повидимому, содержала примесь соли $[Pt\ 4NH_3]_3\ [Rh\ 3NH_3\ (SO_3)_3]_2$, где все три атома натрия оказались замещенными на остаток платотетрамина. Сумма Pt+Rh в этой соли составляет 50.14%, а содержание серы равно 12.19%.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при действии аммиака на двойной натриевый сульфит родия получаются хорошо образованные кристаллы аммиачного соединения следующего состава: $Na_3Rh\ 3NH_3(SO_3)_3 . 6H_2O$.

2. На основе измерения электропроводности и ряда реакций обменного разложения, этой соли приписывается следующее координационное строение:

$$Na_2\left[\begin{matrix} 3NH_3 \\ Rh\ SO_3Na \\ (SO_3)_2 \end{matrix}\right] \cdot 6H_2O,$$

отвечающее трехвалентному родию.

3. Высказано предположение, что и в исходном сульфитном соединении родий также является трехвалентным.

4. Высказано предположение, что атом натрия, находящийся во внутренней сфере, сравнительно легко может замещаться различными ионами с образованием соединения, отвечающего общей формуле $Me_3\ [Rh\ 3NH_3\ (SO_3)_3]$.

5. Получена серебряная соль состава $Ag_3Rh\ 3NH_3\ (SO_3)_3 . {}^1/_2\ H_2O$.

6. Получена цинковая соль состава:

$$Zn\left[\begin{matrix} 3NH_3 \\ Rh\ SO_3Na \\ (SO_3)_2 \end{matrix}\right] \cdot 6H_2O.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Bunsen R. Lieb. Ann. d. Chemie *146*, 265 (1868).
2. Seubert K. u. Kobbe K. Ber. Chem. Ges. *24*, 2556 (1890).
3. Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. Русск. перев., стр. 124 (1936).
4. Reihlen H. u. Hühn W., Z. f. anorg. u. allg. Chemie *214*, 189 (1933).

Поступило в редакцию
20 июня 1938 г.

Из лаборатории неорг. и аналитической химии
2-го Ленинградского медицинского института
и Института общей и неорг. химии
Академии Наук СССР.