

М. М. ЯКШИН и Н. А. ПАЛКИНА

## О МОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ И ИРИДИ

В растворах комплексных соединений, содержащих во внутренней сфере кислые заместители координационных мест, обычно наблюдается увеличение с течением времени молярной электропроводности в результате реакции гидратации, протекающей у разных соединений с весьма различными скоростями.

Так, Лемб и Марден [1] изучили взаимное превращение ряда ацидо- и аквопентамминов кобальта и показали, что ход как прямой, так и обратной реакций отвечает мономолекулярному закону; что константа скорости не зависит от начальной концентрации реагирующих веществ и почти или вовсе не зависит от концентрации водородного иона; что скорость превращения не зависит от отрицательных групп вне комплексного радикала и что, наоборот, она существенно различна для разных аддендов. Состояние равновесия в растворе достигается при 70°C за 20—25 часов и отвечает для хлорохlorида содержанию в круглых цифрах 70% розо- и 30% пурпуресоли, а для бромобромида почти чистой розо-соли. В случае сульфатосульфата равновесная смесь содержит 43% розо-соли.

Реакция гидратации и обратная ей реакция вытеснения воды из внутренней сферы комплексного иона связаны не только с изменением числа ионов в растворе, но также с изменением их зарядности. Это обстоятельство дало повод приложить к исследованию кинетики подобных процессов резко различную предельную концентрацию ионов разной зарядности, вызывающую коагуляцию коллоидных золей. Фрейндлих и Пафе [2] разработали соответствующий метод и исследовали скорость реакции гидратации хлоропентаммина хрома при трех температурах и дихлородиэтилендиаминохромихлорида при двух температурах. Подобное же исследование превращений бромо- и иодопентамминов хрома было сделано Фрейндлихом и Бартельсом [3]. Все эти реакции — реакции первого порядка. При сравнении полученных результатов оказалось, что константа скорости быстро растет с повышением атомного веса галогена: бромосоль реагирует в пять раз быстрее хлоросоли, а иодосоль в 100 раз быстрее бромосоли при 0°C. Такое поведение солей согласуется с наблюдениями Вернера и Миолати [4] над изменением электропроводности растворов их при 25°C.

Лемб и Файрхол [5] изучали методом электропроводности равновесие между ацидо- и аквопентамминами иридия при 95° и частично при 80°C. Как и у пентамминов кобальта пентаммины иридия по величине константы скорости располагаются в следующем порядке: нитрато > бромо > хлоро; однако при одинаковых условиях ацидоаммины иридия изменяются в аквоаммины гораздо медленнее (примерно в тысячу раз) соответствующих ацидоамминов кобальта. При 95° равновесие находится для нитратосоединения

на стороне аквосоли, а для хлоро- бромо- и иодосоединения — на стороне ацидосоли. Бренстед с сотрудниками [6] произвел измерения изменения электропроводности растворов нитратопентамминокобальтинатрата при 15° и 20°C и подтвердил, что реакция гидратации его протекает по уравнению реакции первого порядка и что константа скорости не зависит от концентрации водородного иона. Однако гидратация нитратоаквотетрамминокобальтинатрата чувствительна к изменению кислотности среды.

Внимание авторов всех поименованных выше работ останавливало на себе то обстоятельство, что результаты измерений показывали, что реакцией первого порядка оказывалась не только прямая реакция гидратации, но и ей обратная, тогда как по существу эта последняя должна была бы быть реакцией второго порядка. Для объяснения этого ненормального поведения был высказан ряд предположений. Однако Гаррик [7], вновь исследовавший кинетику реакции гидратации хлоропентамминокобальтихлорида при четырех температурах в течение 30 000 минут, определяя концентрации свободного хлорионов в растворе прямым весовым и потенциометрическим методами, показал, что результаты измерений прекрасно укладываются, если вести расчет констант по уравнению реакции первого порядка для прямой и по уравнению бимолекулярного процесса для обратной реакции.

Скорость взаимного превращения ацидо-аквопентамминов родия была изучена также Лембом [8]. При 84°C равновесие достигается в 100—200 минут, тогда как у соответствующих соединений иридия (за исключением нитратонитрата) оно наступает по истечении десятков часов. Положение равновесия подобно соединениям иридия, но не кобальта, лежит на стороне ацидоамминов.

Насколько нам известно, исследование о скорости реакции гидратации платепентамминов опубликовано не было. Тем не менее из работы Л. А. Чугаева [9], по косвенным указаниям, можно сделать предположение, что и здесь в отношении скорости гидратации можно ждать той же последовательности галогенов, какая была уже отмечена на соединениях кобальта, хрома, иридия и родия, т. е. хлоро- $\leftarrow$  бромо- $\leftarrow$  иодо. Однако утверждать это было бы преждевременно, так как академиком И. И. Черняевым и одним из авторов [10] было показано, что у различных диамминов двухвалентной платины (а именно: дигидроксиламино- и гидроксиламиноаммино) имеет место обратная последовательность, т. е. иодосоединения гидратируются медленнее хлоросоединений. Бромосоединения не были исследованы, но, вероятно, они займут промежуточное положение между иодо- и хлоросоединениями.

Наконец, вытеснение из внутренней сферы комплексного соединения водою тиосульфатной группы по связи Pt—O было показано одним из авторов [11]. Подробное исследование гидратации карбонато-группы на примере карбонатопентамминокобальтихлорида было сделано в работе Лемба и Стивенса [12].

Во всех приведенных случаях ацидогруппа вытесняется водою из внутренней сферы комплексного соединения в наружную.

Комплексные соединения трехвалентного иридия во многих случаях очень сходны с соответствующими соединениями родия. Это сходство проявляется не только в тождественности форм соединений, но и в одинаковости их химического поведения, методов получения и пр. Отмеченная выше огромная разница в скоростях гидратации галогенопентамминов иридия и родия дали нам повод посмотреть, не будет ли разницы в скоростях гидратации их хлоросолей, с какой целью и были поставлены опыты по изучению изменения молярной электропроводности растворов хлорородиата аммония и хлороиридита аммония.

Что касается хлорородиата аммония, то при 25°C его молярная электропроводность не изменялась в растворах 1 : 250; 1 : 500; 1 : 1000 и 1 : 2000 мол/литр в течение 180, 175, 360 и 370 минут соответственно и имела значения: 401.8; 416.05; 428.0 и 444.2 $\Omega^{-1}$  см $^2$  при указанных выше разбавлениях. Наоборот, при 45°C электропроводность в растворах 1 : 250 и 1 : 500 мол/литр непрерывно возрастала. Характер этого изменения показан на фиг. 1 (см. табл. 1 и 2).

Полученные кривые не настолько правильны, чтобы из них можно

было получить значение константы скорости, но все же они несомненно показывают, что при 45°C в указанных растворах имеет место вытеснение водою одного или, может быть, нескольких атомов хлора из комплексного аниона. Параллельно с ростом электропроводности менялся также и цвет раствора из розового в желтый. В растворе, вероятно, протекает реакция по схеме:



Фиг. 1. Молярная электропроводность водных растворов при 45°C  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

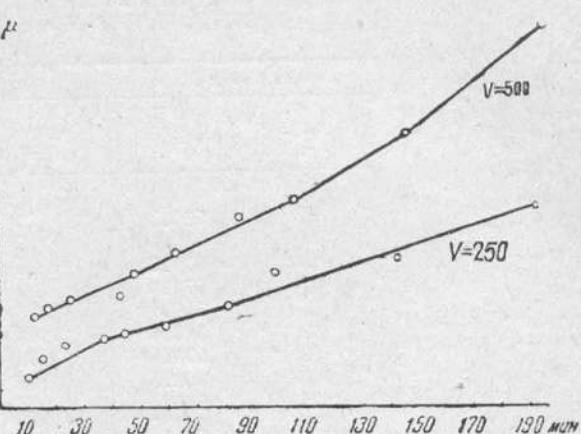


Таблица 1

Молярная электропроводность водных растворов  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 25°C

$\sigma = 250 \text{ л/М}$		$\sigma = 500 \text{ л/М}$		$\sigma = 1000 \text{ л/М}$		$\sigma = 2000 \text{ л/М}$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
10	401.8	12	416.05	5	428	10	444.2
20	401.8	25	416.05	15	428	20	444.2
40	401.8	35	416.05	30	429.7	40	444.2
70	401.8	70	416.05	60	429.7	70	444.2
130	401.8	125	416.05	120	428	130	446.2
180	401.8	175	416.05	180	431.4	190	446.2
				*240	428	250	444.2
				300	428	310	444.2
				360	428	370	446.2

Примечание. Знак \* указывает, что перед измерением раствор в измерительном сосуде был заменен свежей порцией из мерной колбы, находящейся в терmostате при той же температуре.

Представляло бы определенный интерес проследить за изменением во времени водородного показателя этих растворов.

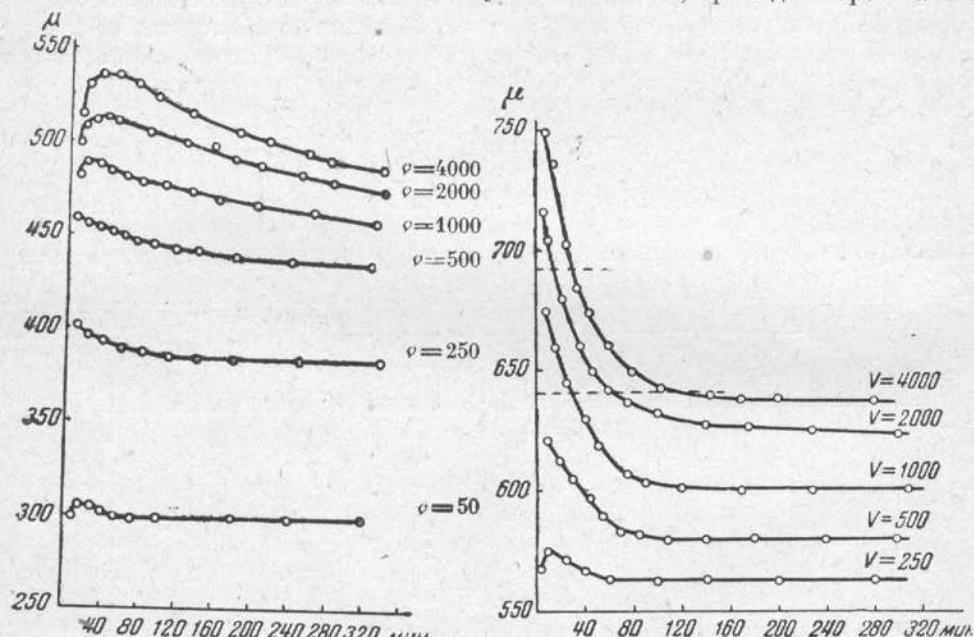
При наблюдениях изменения электропроводности растворов хлороридита аммония мы встретились с своеобразным их поведением, а именно:

Таблица 2

Молярная электропроводность водных растворов  
 $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $45^\circ$

$\varphi = 250 \text{ л/М}$		$\varphi = 500 \text{ л/М}$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
10	564.3	12	587.4
15	571.6	17	590.3
23	576.7	25	593.3
37	578.8	43	594.3
45	581.1	48	602.3
60	583.6	63	610.7
83	590.5	85	623.5
100	602.5	105	629.8
145	608	145	654
195	627.5	195	693.8
395	667.2	405	843.1

вместо ожидаемого непрерывного повышения цифровые значения электропроводности в начале действительно увеличиваются, проходят через макси-



Фиг. 2. Молярная электропроводность водных растворов  $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$ .

Фиг. 3. Молярная электропроводность водных растворов  $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $45^\circ$ .

мум и затем уменьшаются. Такой ход кривых мы получили при  $25^\circ \text{C}$  для разбавлений 1 : 50; 1 : 250; 1 : 500; 1 : 1000; 1 : 2000 и 1 : 4000 м/л, как то видно из фиг. 2 и табл. 3. Кривые изменения во времени хорошо воспроизводимы. Это видно на примере измерения  $\mu$  растворов той же соли для разбавлений 250 и 2000 (табл. 4). Из данных табл. 3 видно, что в случаях разбавления  $\varphi = 50$  и 250 равновесное состояние достигается в 70 и 140

минут соответственно. Для прочих же разбавлений оно не достигается еще и в течение 340 минут.

Понижение электропроводности еще более резко проявляется в растворах тех же концентраций при 45° С (см. фиг. 3 и табл. 5).

Таблица 3

Молярная электропроводность водных растворов  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 22° С

$\sigma = 50 \text{ л/М}$		$\sigma = 250 \text{ л/М}$		$\sigma = 500 \text{ л/М}$		$\sigma = 1000 \text{ л/М}$		$\sigma = 2000 \text{ л/М}$		$\sigma = 4000 \text{ л/М}$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
10	300	10	401.7	7	458.6	10	483	9	500	11	515
15	305.5	20	397	20	457	17	489.3	15	510	20	532
25	305	40	393	30	455	33	487.4	25	514	30	536
35	303	60	389.3	42	453	40	485.2	40	513	45	536
50	300	80	388	55	450	60	482.3	60	510	70	532
70	298.5	*110	385.7	70	448	75	479	85	505.5	90	525
100	298.5	140	384.2	90	445.5	100	477	125	501	130	517.6
180	298.5	180	384.2	115	443	180	474	153	497.3	155	511
240	298.5	*250	384.2	*140	442	*160	470	*205	489	178	506.7
320	298.5	340	384.2	180	439	200	467.7	250	484	*208	502.8
				240	437.4	260	463.6	280	480	255	496
				320	436.5	330	459	340	475.3	277	492
										337	488

При 45° первоначальное увеличение молярной электропроводности раствора можно подметить только при разбавлении  $\sigma = 250$ . На прочих кривых оно совершенно не выражено. Состояние равновесия достигается для  $\sigma = 250$  за 60 минут, для  $\sigma = 500$  — за 110 минут, для  $\sigma = 1000$  — за 170 минут и для  $\sigma = 4000$  — за 190 минут.

На фиг. 3 пунктирные горизонтальные прямые отвечают значениям молярной электропроводности растворов феррицианида калия при разбавлениях  $\sigma = 500$  и 1000 л/М ( $\mu_{500}^{45^\circ} = 640$ ;  $\mu_{1000}^{45^\circ} = 691.6$ ), измеренных нами и приведенных здесь для сравнения. При 0° С имело место также уменьшение электропроводности со временем при  $\sigma = 250$  от 243.8 до 196.3 за 340 минут, при  $\sigma = 2000$  от 344 до 251.2 за 285 минут и при  $\sigma = 4000$  — от 440 до 350 за 272 минуты (см. табл. 6). Здесь равновесные состояния устанавливались для  $\sigma = 250$  к 190 минутам, для  $\sigma = 2000$  — к 250 минутам и для  $\sigma = 4000$  — к 208 минутам.

Таблица 4

$\sigma = 250 \text{ л/М}$				$\sigma = 2000 \text{ л/М}$				
опыт 1		опыт 2		опыт 1		опыт 2		
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	
10	401.7	8	401	9	500	10	500	
20	397	15	397.5	15	510	15	510	
40	393	25	388.3	25	514	30	515	
60	389.3	45	389	40	513	40	513.2	
*80	388	60	387.4	60	510	55	512	
110	385.7	80	385.3	85	505.5	90	504.8	
140	384.2	115	383.8	125	501	130	498	
180	384.2	180	383.8	153	497.3	160	495	
*250	384.2	250	383.8	175	492	180	492	
340	384.2	340	383.8	05	489	210	487	
				*250	484	260	482.8	
					280	480	290	477.8
					340	475.3	350	475

Таблица 5

Молярная электропроводность  $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $45^\circ\text{C}$ 

$\sigma = 250 \text{ л/М}$		$\sigma = 500 \text{ л/М}$		$\sigma = 1000 \text{ л/М}$		$\sigma = 2000 \text{ л/М}$		$\sigma = 4000 \text{ л/М}$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
5	568	10	621.5	7	675	5	717	7	749.6
10	575.3	20	613	15	660	10	705	15	737.6
15	574	30	605.2	25	645	20	680.3	25	703.2
25	571	45	597	40	630.3	35	661	33	685
40	567	55	590	50	619	45	650.7	43	674.4
60	563	70	584.3	75	607.5	60	643	58	661
100	563	85	582	90	604	75	637	80	650.4
*200	563	110	580	120	602	100	633	105	643
280	563	140	580	170	601	140	628	145	640
		*180	580	230	601	180	626	*190	638.4
			240	580	310	601	*230	625	220
			300	580			300	623.6	280
									638.4

Таблица 6

Молярная электропроводность  $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$ 

$\sigma = 250 \text{ л/М}$		$\sigma = 2000 \text{ л/М}$		$\sigma = 4000 \text{ л/М}$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
5	243.8	5	344	12	440
10	236.1	15	302.2	19	441
20	233	25	290.6	27	424
45	232.7	35	287	39	403.2
75	224.7	45	283	48	388
105	216.8	80	277.4	93	379.4
*165	206.4	95	277.4	128	370.8
190	196.3	105	268	145	362.4
270	198	150	273.5	190	356
340	196.3	210	255	*208	350
		*250	251.2	272	350
		285	251.2		

Таблица 7

Молярная электропроводность  $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  в солянокислых растворах той же концентрации при  $25^\circ\text{C}$ 

$\sigma = 500 \text{ л/М}$		$\sigma = 1000 \text{ л/М}$		$\sigma = 2000 \text{ л/М}$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
10	828.6	10	850.5	12	867
25	850.6	25	876.4	20	880.8
40	851.6	40	874.5	31	885.5
60	847.2	70	872.5	50	884
100	841.6	95	868.3	75	882.5
140	837.9	140	862.5	100	880
190	834.6	190	858.1	145	877
240	831.1	275	851.5	210	871.6
290	829.1	325	848.5	230	863.8
340	826.6			340	858

Первоначально наблюдаемое увеличение электропроводности нужно приписать реакции гидратации, на которую налагается другой процесс, связанный с уменьшением числа ионов в растворе. Этот последний при всех трех отмеченных температурах значительно преобладает над реакцией гидратации.

Кроме измерения электропроводности чисто водных растворов наблюдалось также ее изменение в солянокислых растворах, содержащих одинаковые молярные концентрации хлороиридита аммония и хлористого водорода. Результаты показаны на фиг. 4 и табл. 7. Молярная электропроводность соответствующих растворов HCl до внесения в них навески соли была определена в 418.6, 420.5 и 422.4  $\Omega^{-1}/\text{см}^2$ , что близко совпадает с данными Шедловского [13]. Можно сделать предварительный вывод, что наличие водородного иона задерживает второй процесс, почему подъем электропроводности, обусловленный гидратацией, выступает резче. Однако здесь еще необходимо более подробное обследование.

Таблица 8

Молярная электропроводность водных растворов  $K_3[IrCl_6]$  при  $25^\circ C$ 

$\sigma = 250 \text{ л/М}$		$\sigma = 500 \text{ л/М}$		$\sigma = 1000 \text{ л/М}$		$\sigma = 2000 \text{ л/М}$		$\sigma = 4000 \text{ л/М}$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
6	412	11	442.3	6	476.05	10	496	8	522.4
9	415	18	454	10	482	15	503	13	524.8
17	417	25	451	15	480.1	20	501	22	520
27	415	35	448.4	21	478	25	499.2	25	516.4
31	413	45	448.4	30	476.05	34	497	46	513.6
43	412	66	445.1	50	472.05	45	494.9	57	510.4
63	412	98	444.1	73	468	75	490.8	77	508
93	410	118	442.3	90	465.8	90	488.8	90	504.8
113	410	*141	440.3	112	463.6	140	482.8	140	497.8
*140	408.4	185	436.5	135	461	170	479	173	492.8
183	407	233	434.5	160	458.9	210	476	213	488.5
233	407	303	430.8	200	454	250	473.2	250	486.5
345	405			260	450.4	*285	469.2	285	481.2
				320	447	330	465	*332	478.4
						360	460	356	476

Таблица 9

Молярная электропроводность водных растворов  $K_3[IrCl_6]$  при  $45^\circ C$ 

$\sigma = 250 \text{ л/М}$		$\sigma = 500 \text{ л/М}$		$\sigma = 1000 \text{ л/М}$		$\sigma = 2000 \text{ л/М}$		$\sigma = 4000 \text{ л/М}$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
10	574.2	12	626.4	8	663.2	7	685	8	733.2
15	569.2	18	617.7	15	648.4	10	677.2	13	719.2
20	562.7	20	608.4	20	633	18	658	20	690
30	556.1	35	596.5	33	616.7	25	646.5	28	670.2
45	553.1	50	587.9	45	606.8	35	632.4	37	656.4
65	551.2	70	575.6	55	599.9	43	627.2	46	645.2
110	549.5	115	570	70	594.7	80	611.2	62	635
155	549.5	*150	570	90	592.3	105	609.8	87	629
*170	549.5	210	570	120	590	147	607.2	120	627.5
230	549.5	260	570	170	590	190	607.2	170	627.5
300	549.5	310	570	240	590	230	607.2	220	627.5
				300	590	290	607.2	270	627.5
				330	590	340	607.2	380	626

Имея в виду выяснить, проявляется ли такая особенность только в растворах хлороиридита аммония или же она связана с присутствием в растворе хлороиридитного иона, мы проделали подобные опыты с растворами хлороиридита калия. Полученные результаты при 25° С и при 45° С показаны на фиг. 5 и 6 и в табл. 8 и 9 соответственно.

При 45° в растворах хлороиридита калия в течение двух часов при всех разбавлениях достигается состояние равновесия.

Из сопоставления фиг. 2 и 5, 3 и 6 ясно, что ненормальный ход изменения электропроводности обусловливается каким-то изменением хлороиридитного иона, связанным с уменьшением общего числа ионов в растворе.

Для выяснения вопроса о том, как отражается это изменение на других свойствах раствора (помимо электропроводности), были поставлены наблюдения за изменением во времени показателя преломления и кажущегося молекулярного веса.

Фиг. 4. Молярная электропроводность водных растворов  $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 25°.

Изменение показателя преломления наблюдалось с помощью погружательного рефрактометра Цейсса при 25°. Оказалось, что  $N_D^{25}$  непрерывно понижается, и в растворе 1 : 25 М/л он имеет значения через 30 минут после растворения соли 1.335890, а через 220 минут 1.335585; то же самое в растворе 1 : 50 М/л через 5 минут после приготовления раствора  $N_D^{25} = 1.33432$ , а через 300 минут — 1.33405 (см. табл. 10).

Таблица 10

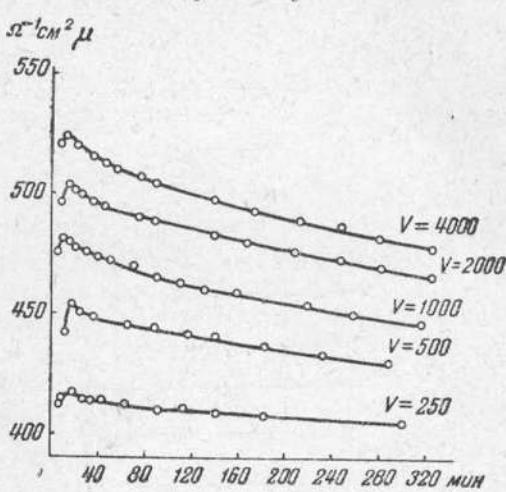
Показатель преломления водных растворов  $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 25° С

$v = 25 \text{ л/М}$		$v = 50 \text{ л/М}$	
$t_{\text{мин}}$	$N_D$	$t_{\text{мин}}$	$N_D$
30	1.33589	5	1.33432
35	1.335719	10	1.334165
38	1.335700	15	1.334140
45	1.335662	25	1.334095
50	1.335633	35	1.334090
65	1.335620	50	1.334080
78	1.335590	61	1.334075
103	1.335585	105	1.334070
135	1.335585	150	1.334060
180	1.335585	195	1.33405
220	1.335585	255	1.33405
		300	1.33405

Каждующийся молекулярный вес, определенный криоскопическим методом в растворе 1 : 50 М/л, показывает с течением времени увеличение: 110.8 сразу после растворения соли, 118.2 — через 2 часа 30 минут и 126.7 — через 5 часов.

Таким образом, в растворе хлороидитов имеет место медленная ассоциация анионов, природа которой еще не выяснена. В растворах же хлорородиата такой ассоциации нет.

Желая проверить, сохраняется ли отмеченная разница между соответственными соединениями родия и трехвалентного иридия на солях более сложного состава, мы произвели наблюдения за изменением электропроводности водных растворов соли Вильма  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  и зеленой соли Н. К. Пшеницыны  $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Полученные результаты с растворами первой соли представлены на фиг. 7 и в табл. 11 и 12.



Фиг. 5. Молярная электропроводность водных растворов  $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$  при 25°.

Молярная электропроводность водных растворов  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  при 25° С

$\sigma = 250 \text{ л/М}$		$\sigma = 500 \text{ л/М}$		$\sigma = 1000 \text{ л/М}$		$\sigma = 2000 \text{ л/М}$		$\sigma = 4000 \text{ л/М}$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
10	530.3	12	542	10	568.1	5	584.48	15	598.8
20	530.3	25	542	20	568.1	15	584.48	30	598.8
30	530.3	40	542	30	568.1	25	584.48	45	598.8
60	530.3	60	542	60	565.1	35	581.8	70	596
130	530.3	120	544.2	120	568.1	60	581.8	110	596
210	530.3	190	544.2	180	568.1	120	579	170	596
270	530.3	260	544.2	240	565.1	185	579	210	593.8
				300	565.1	250	579	260	593.8
						340	579	330	593.8

Таблица 11

Молярная электропроводность  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  при 45° С

$\sigma = 250 \text{ л/М}$				$\sigma = 500 \text{ л/М}$			
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
10	732.25	120	772.5	12	760.6	97	793
15	741.25	140	776	17	771	122	803
22	747.5	169	779	24	774.6	142	814
32	756.7	307	812	35	778	170	862
44	759.8			47	781.5	372	876
60	763			62	785.1	397	879.5
77	766.25			80	788.7		
96	769.3						

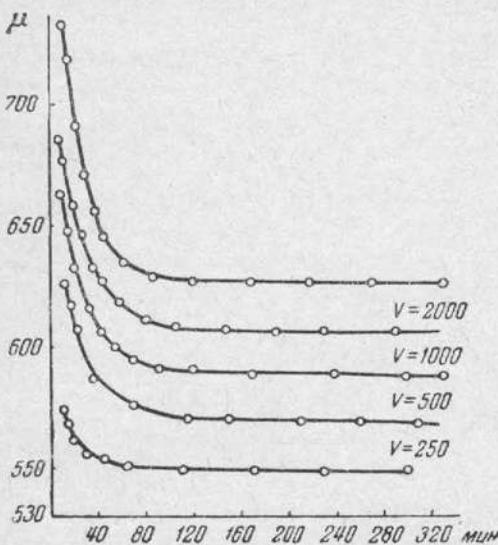
Таблица 12

Если сравнить данные табл. 11 и 1, то легко видеть, что электропроводность растворов соли Вильма при 25° почти не изменяется в течение 4—5 часов, так же как и электропроводность растворов хлорородиата аммония.

Напротив, растворы зеленой соли Н. К. Пшеницына ведут себя в отношении изменения электропроводности совершенно аналогично растворам хлороиритидов. Это демонстрируется фиг. 8 и 9 и табл. 13 и 14.

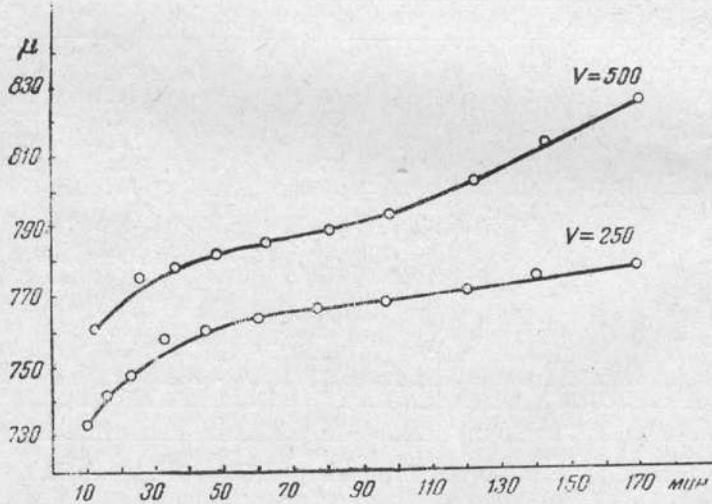
Несмотря на однотипность состава и на близость кристаллографических свойств [14], по химическому поведению в водных растворах зеленая соль Пшеницына более близка к хлороиритидам, а соль Вильма к хлорородиату, чем друг к другу. Это и не удивительно, так как, судя по величине молярной проводимости при 25° и  $\sigma=1000$  л/М в водном растворе обе соли уже

почти полностью разложились на составляющие их ионы, и присущие в растворе хлорородиатный и хлороиритидный ионы проявляют присущие им свойства вне зависимости от присутствия в том же растворе ионов азотокислого аммония.



Фиг. 6. Молярная электропроводность водных растворов  $K_3[IrCl_6]$  при  $45^\circ$ .

почти полностью разложились на составляющие их ионы, и присущие в растворе хлорородиатный и хлороиритидный ионы проявляют присущие им свойства вне зависимости от присутствия в том же растворе ионов азотокислого аммония.



Фиг. 7. Молярная электропроводность водных растворов  $(NH_4)_3 \cdot RhCl_6 \cdot NH_4NO_3$  при  $45^\circ$ .

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить сердечную благодарность академику И. И. Черняеву за неизменный интерес к этой работе и весьма ценные советы и проф. Н. К. Пшеницыну за предоставление образцов исследованных препаратов.

Таблица 13

Молярная электропроводность  $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$ 

$\nu = 250 \text{ л/М}$		$\nu = 500 \text{ л/М}$		$\nu = 1000 \text{ л/М}$		$\nu = 2000 \text{ л/М}$		$\nu = 4000 \text{ л/М}$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
8	541	11	591	10	627	20	656.8	15	705
15	540.2	21	583.4	20	624.1	30	655.2	30	700
25	540.2	35	586	40	622	40	654	50	693.6
60	540.2	80	584	80	617.5	80	652.4	70	690.4
120	538.3	130	581	130	615.4	110	648	110	684.4
180	538.3	190	578.4	180	614.3	140	646	140	678
*240	537	250	577	240	611	180	643	170	675.6
300	537	360	573.6	*280	609	250	640	200	672.4
360	536			340	605	320	634	260	665

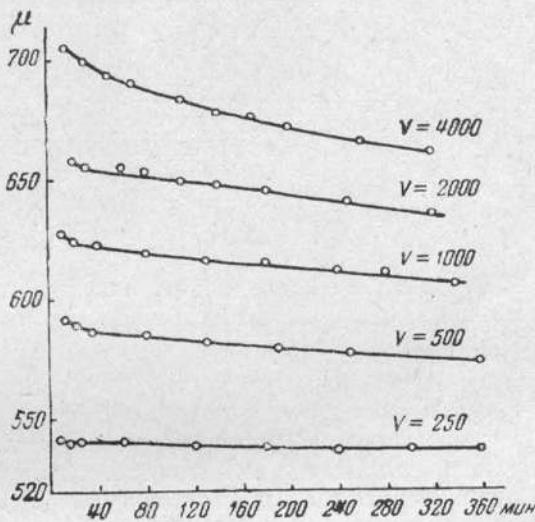
Фиг. 8. Молярная электропроводность водных растворов  $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$ .

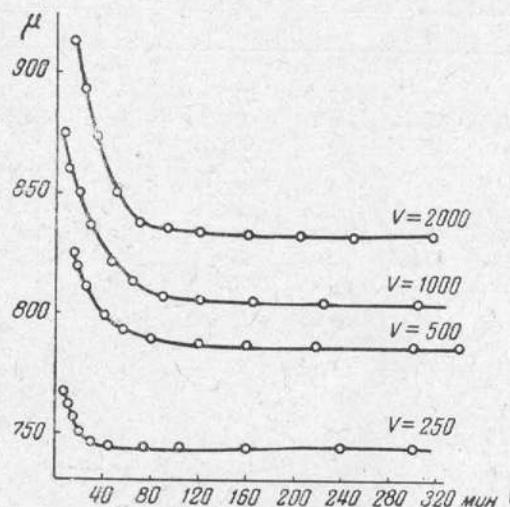
Таблица 14

Молярная электропроводность  $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  при  $45^\circ\text{C}$ 

$\nu = 250 \text{ л/М}$		$\nu = 500 \text{ л/М}$		$\nu = 1000 \text{ л/М}$		$\nu = 2000 \text{ л/М}$		$\nu = 4000 \text{ л/М}$	
$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$	$t$	$\mu$
7	766.2	14	825	5	875	15	913	10	931.6
10	763	17	820	10	860.5	25	894.8	15	918
15	756.7	25	812.5	20	850.9	35	873.2	22	902.8
20	750.5	40	799	30	837.5	50	851	30	894
30	745.7	55	793	45	821.9	70	838.4	43	872
45	744.3	80	789	65	813.5	95	836.8	55	860.8
105	742	105	789	90	808	125	835	70	854
160	741	120	787.5	120	806.3	160	833.2	90	846.8
240	741	160	787	165	806.3	205	833.2	105	843
300	741	*220	787	205	806.3	250	833.2	130	840
350	741	300	787	280	806.3	310	833.2	160	838.4
		340	787	320	806.3			220	837
								300	835.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что гидратация хлорородиатного иона в водном растворе при 25° С не имеет места, но идет при 45° С.



Фиг. 9. Молярная электропроводность водных растворов  $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  при 45° С.

2. Водные растворы хлороиридита калия и аммония обнаруживают ненормальный ход изменения электропроводности, указывающий на уменьшение числа ионов в растворе.

3. На уменьшение числа ионов в растворе указывают и наблюдения за изменением кажущегося молекулярного веса.

4. В растворах хлороиридитов, повидимому, происходит ассоциация анионов, сущность которой нами не выяснялась.

5. По химическому поведению в водном растворе зеленая соль Шеницына более близка к хлороиридиту, а соль Вильма — к хлорородиату, чем друг к другу.

## ЛИТЕРАТУРА

- Lamb A. B. a. Marden I. W. J. Am. Chem. Soc., **33**, 1873—1911 (1911).
- Freundlich H. u. Pape H. Z. physik. Chem., **86**, 458—478 (1914).
- Freundlich H. u. Bartels R. Z. physik. Chem., **101**, 177—184 (1922).
- Werner A. u. Miolati A. Z. physik. Chem., **14**, 515 (1894).
- Lamb A. B. a. Fairhall L. T. J. Am. Chem. Soc., **45**, 378—395 (1923).
- Bronsted I. N. Z. physik. Chem., **122**, 383—397 (1926).
- Garrick F. J. Trans. Far. Soc., **33**, 486—496 (1937).
- Lamb A. B. J. Am. Chem. Soc., **61**, 699—708 (1939).
- Чугаев Л. А. Изв. Инст. по изучению платины, **4**, 3—36 (1926).
- Черняев И. И. и Якшин М. М. Там же, **17**, 29—54 (1940).
- Якшин М. М. ДАН СССР, **28**, 330—332 (1940).
- Lamb A. B. a. Stevens R. G. J. Am. Chem. Soc., **61**, 3229—33 (1939).
- Shedlovsky J. Am. Chem. Soc., **54**, 3 (1932).
- Буровая Э. Е. Тр. лаборатории кристаллографии АН СССР, **1**, 37—39 (1939).