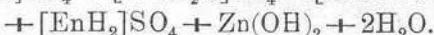
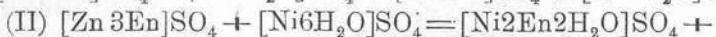
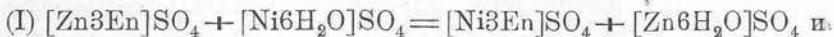


ординационных мест, мы могли бы схематически переписать приведенные на стр. 178 ур-ия следующим образом:



При этом принципиально безразлично, имеет ли место полный или только частичный переход амина, т. е. протекает ли реакция по уравнению: I или II — в обоих случаях первично происходит перекрестный обмен молекулами этилендиамина и воды между двумя комплексными катионами.

Краткое резюме.

В предлагаемой статье описаны реакции непосредственного самопроизвольно текущего перехода этилендиамина от одних центральных атомов к другим, имеющие место в водных растворах аминатов различных металлов. Реакции эти ближе изучены на системе $[Zn3En]SO_4 + NiSO_4, aq.$.

- 1) Чугаев и Швеницын, Изв. Плат. Ин-та, вып. 2. 1921.
- 2) Совершенно подобный же случай имел место при нагревании $[Cu3En][PtCl_4]$, где 1-я молекула En отщеплялась в интервале 40°—50° и не действовала на $[PtCl_4]$, в то время, как остальные 2 молекулы этилендиамина отрываются от меди при гораздо более высокой температуре и мигрируют к платине.
- 3) См. также Н. С. Курнаков, Ж. Р. Х. О. 29, 719. 1897.
- 4) Н. С. Курнаков, Ztschr. anorg. Ch. 22, 466. 1900.
- 5) А. Werner, Ztschr. für anorg. Ch. 21, 233. 1899.
- 6) В этом последнем соединении комплексно-связанная вода является одним из факторов, обуславливающих возможность оптической деятельности.

О тройных солях родия.

О. Е. Звягинцева.

(Дано IV Менделеевскому Съезду 23 сентября 1925 г.).

Проблема строения вещества в настоящее время находится в центре внимания современного естествознания. В учении о строении комплексных солей руководящей нитью для экспериментальных работ служит координа-

ционная теория Вернера. Моя работа представляет собою результат экспериментального исследования некоторых тройных солей родия и попытку согласовать эти результаты с координационной теорией.

Объектом моего исследования служила комплексная тройная соль: „хлорнитрат“ родия и его производные.

Впервые эта соль была получена Вильмом¹⁾ в восьмидесятых годах пр. ст. Вильм дал тогда для нее неверную формулу $\text{RhCl}_4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Позднее Лейдье²⁾ и сам Вильм³⁾ нашли ошибку и дали другую формулу: $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$. Ошибка Вильма заключалась в том, что он определял азот не по способу Дюма и не обнаружил присутствия азотной кислоты.

„Хлорнитрат“ — это розовые с сиреневым оттенком чешуйчатые шестигранные кристаллы, легко растворимые в воде, трудно растворимые в азотной кислоте и насыщенном растворе азотно-кислого аммония и нерастворимые в метиловом и этиловом спиртах. Водный раствор соли уже при небольшом нагревании изменяет свой розовый цвет в кроваво-красный, что указывает на её разложение. Хлорнитрат свободно выдерживает температуру 110°, при более высоких температурах — разлагается. На воздухе он слабо гигроскопичен.

Способ его получения прост: к водному раствору RhCl_3 прибавляется избыток NH_4Cl и небольшое количество соляной кислоты, раствор нагревается до кипения и к нему прибавляется большой избыток NH_4NO_3 с расчетом, чтобы после охлаждения образовался насыщенный раствор. При охлаждении жидкости выпадают кристаллы хлорнитрата, крупные или мелкие в зависимости от быстроты охлаждения. Под микроскопом кристаллы представляют из себя шестигранные таблички, сросшиеся между собой.

Вильм описал⁴⁾ очень красивый опыт получения хлорнитрата непосредственно под микроскопом в капле жидкости.

1) Th. Wilm. Ber, **16** p. 3084. 1883

2) Leidié. Ann. d. Ch. et Ph. XVII, p. 277, 1889; Bull. Soc. Chim. **50**, 664. 1888.

3) Журнал Р. Ф. Х. О-ва, **24**, стр. 526, 1892; Fremy, Enc. Chim. III, с 17, f. 3, p. 293 статья Leidié.

4) Вильм. Ж. Р. Ф. Х. О-ва, **24**, стр. 535; 1892.

Мною была многократно получена эта соль, анализ одного из образцов которой дал следующие результаты:

Навески 0,0416 и 0,0354 гр.

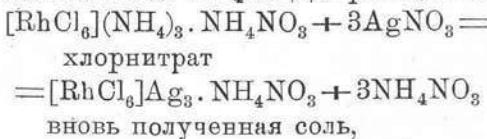
Вычислено для	гр.	Получено:
$\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$		
% / %		% / %
Rh	22,88	21,87—22,31.
Cl	47,33	48,4
NH ₄	16,0	16,3
0,0091; 0,0079.	0,0202	
0,0058		

После работ Вильма и Лейдье, т. е. с 1892 г., изучением хлорнитрата родия никто не занимался, хотя он представляет некоторый интерес, так как не имеет аналогов среди солей других платиновых металлов.

С целью изучения его строения мной было предпринято его исследование и получены некоторые производные, при чем выяснились некоторые любопытные данные.

1. *Положение хлора.* Согласно теории Вернера та или иная группа или атом могут находиться в комплексном соединении либо во внутренней сфере, заключаемой в условном буквенном обозначении в квадратные скобки, либо во внешней сфере в виде ионов. В хлорнитрате имеется 6 атомов хлора на один атом родия. С целью выяснить их положение было исследовано отношение этой соли к азотно-кислому серебру: хлор-ион не замедлил бы обнаружить себя в виде осадка хлористого серебра. Но опыт показал иное: при прибавлении к свеже-приготовленному раствору хлорнитрата AgNO_3 выпадает светло-розовый аморфный осадок нового соединения, а раствор остается бесцветным и не содержит более родия. Отсюда следует, что хлор-ион в хлорнитрате отсутствует и все 6 атомов хлора находятся во внутренней сфере.

Для того, чтобы уяснить себе, что происходит при описанной реакции с азотно-кислым серебром, были произведены количественные опыты: навеска хлорнитрата растворялась в воде и к раствору прибавлялся слабый раствор ляписа до прекращения образования осадка и обесцвечивания раствора; образовавшаяся соль взвешивалась; в растворе определялось содержание аммония в виде NH_4Cl . Для реакции по уравнению:



вычислено, что 1) навеска 0,0941 гр. хлорнитрата должна дать 0,1506 гр. серебряной соли; действительно получено 0,1507 гр.; 2) навеска 0,0370 гр. хлорнитрата должна дать 0,0592 гр. серебряной соли и в растворе—0,0130 гр. NH_4Cl ; действительно получено—0,0601 гр. соли и 0,0130 гр. NH_4Cl .

Из этой реакции также ясно, что три главных валентности родия в хлорнитрате замещены тремя аммонийными группами, которые замещаются тремя атомами серебра.

Кроме серебряной соли мной были получены действием соответствующих азотнокислых солей— ртутное замещенное и свинцовое замещенное хлорнитрата.

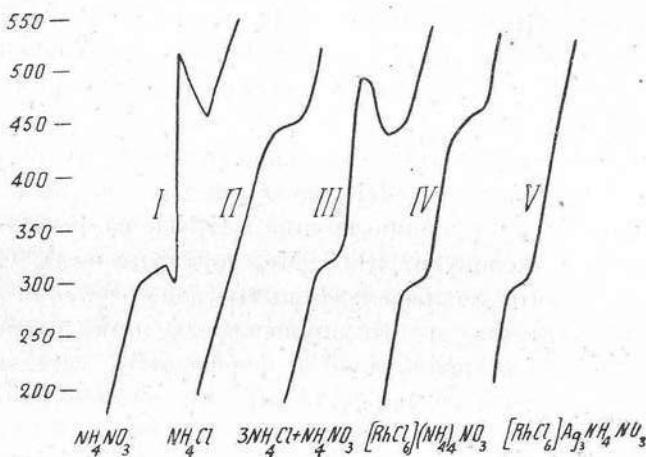
2. *Положение азотнокислою аммония.* При всех этих замещениях группа NH_4NO_3 прочно удерживается в составе солей. Сам собой возникает вопрос: каким образом к вполне насыщенной группе $[\text{RhCl}_6]\text{Me}_3$, где все главные и добавочные валентности насыщены, присоединяется еще азотнокислый аммоний.

Можно сделать два предположения: либо эта группа, разбившись на составные части NH_4 и NO_3 , входит вместе с хлором во внутреннюю сферу, либо группа NH_4NO_3 как таковая присоединяется к молекуле $[\text{RhCl}_6]\text{Me}_3$ подобно воде. С целью выяснения этого я проделал опыты для изучения разложения хлорнитрата и его производных при нагревании. Испытуемые соли помещались в фарфоровый тигель Розе, сквозь отверстие в крышке которого продевался конец термопары. Фарфоровый тигель помещался в графитовый и опускался в электрическую печь, нагретую до 610° . Температурная кривая разложения соли записывалась регистрирующим пирометром академика Н. С. Курнакова¹⁾. На прилагаемом чертеже воспроизведены эти кривые. (I) кривая нагревания азотнокислого аммония; здесь имеется остановка около 360° и, затем, некоторое понижение, указывающее на явление перегрева и быстрое повышение вследствие выделения теплоты (кривая взрыва). Вторая кривая (II)—разложения хлористого аммония с остановкой между 420 — 440° . Третья кривая (III) показывает ход разложения смеси хлористого и азотнокислого аммония в молекулярных количествах 3:1; здесь имеются обе остановки и при 360° и при 430° . Четвертая (IV) кривая относится к хлор-

1) Н. С. Курнаков. Изв. СПБ. Политехн. Ин-та. I. 1904. Zeit. f. anorg. Chem. 42. 184. 1904.

нитрату Вильма: здесь имеется небольшая пологая площадка между 280 и 300° и другая при 420°, соответствующая выделению NH_4Cl . Нет никакого сомнения, что первая площадка соответствует выделению азотокислого аммония. То, что она сдвинута вниз против первой (I) кривой, объясняется меньшим перегревом. Параллельно с этим был произведен количественный опыт, при котором соль не нагревалась выше температуры выделения NH_4NO_3 ; потеря в весе была 16% против теоретического содержания NH_4NO_3 —17,8%¹⁾.

Наконец, пятая (V) кривая изменения температуры нагревании серебряной производной хлорнитрата Вильма.



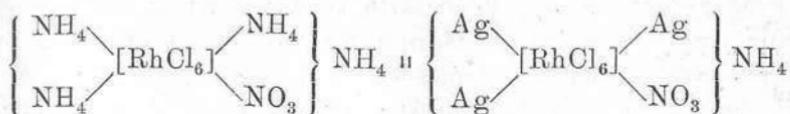
содержит только одну остановку при 300°, соответствующую NH_4NO_3 , остановки NH_4Cl нет, так как в этой соли эта группа отсутствует: она замещена.

Кривые нагревания показывают, что азотокислый аммоний как таковой присоединяется к двойной соли $[\text{RhCl}_6]\text{Me}_3$ подобно воде и отщепляется при нагревании.

Тоже самое происходит и в растворе при стоянии или нагревании, как описал уже Вильм: хлорнитрат отщепляет NH_4NO_3 и переходит в обычную двойную соль, кристаллизующуюся в виде $[\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}]$. Цвет раствора при этом меняется, переходя из розового в кроваво-красный.

¹⁾ Интересно отметить, что при дальнейшем нахождении соли при той же температуре происходит потеря в весе, но гораздо более медленная.

3. Строение хлорнитрата и его производных. Все эти данные и особенности кривые разложения при нагревании, напоминающие кривые обезвоживания, заставляют принять для хлорнитрата и его производных трехслойное строение, где во внутренней сфере находится комплекс $[RhCl_6]$. Возможная формула здесь:



Группа $[RhCl_6]$ ведет себя как металл типа Co, Ni, Pt и т. п. Указанное представление о „третьей сфере“ не противоречит теории Вернера и является лишь некоторым ее расширением.

4. Свойства производных хлорнитрата. Серебряная соль получается действием $AgNO_3$ на свеже приготовленный раствор хлорнитрата в холодной воде. Это бледно-розовый аморфный осадок, по строению напоминающий хлористое серебро. Анализ дал следующие результаты:

Вычислено для формулы		Получено:
$[RhCl_6]Ag_3 \cdot NH_4NO_3$:		%
Rh	14,80%	13,7
Ag	45,00 "	—
Cl	29,54 "	30,0
NH ₄	2,50 "	2,5

При стоянии или нагревании под слоем воды соединение частично распадается и вода окрашивается в розовый цвет. Аммиак легко растворяет соль, после нейтрализации аммиака снова выпадает осадок, но уже состоящий из смеси хлористого серебра и серебряно-родиевой соли; раствор остается окрашенным. В воде, метиловом спирту и этиловом спирту $[RhCl_6]Ag_3 \cdot NH_4NO_3$ не растворима. При нагревании, как показывает кривая V на чертеже, соль отщепляет NH_4NO_3 при температуре 250—300°.

Ртутная соль получается действием азотнокислой закиси ртути на свеже-приготовленный раствор хлорнитрата родия. Это объемистый аморфный осадок телесного цвета, трудно-растворимый в холодной воде и спирту. При нагревании или стоянии под слоем воды разлагается, окрашивая воду в оранжевый цвет. При промывании спиртом или водой также

частично разлагается. Поэтому анализа этой соли сделать не удалось и лишь по аналогии с серебряной солью для него можно написать вероятную формулу: $[RhCl_6]Hg_3 \cdot NH_4NO_3$.

Азотнокислая окись ртути не дает никакого осадка с раствором хлорнитрата.

Свинцовая соль еще менее прочна чем ртутная; она получается действием раствора азотнокислого свинца на раствор хлорнитрата родия: раствор при этом не обесцвечивается, но часть родия выпадает в осадок в виде бурой, хлопьевидной, аморфной соли, состав которой изучить не удалось. При выпаривании жидкости остается красно-бурый осадок неопределенного состава. Повидимому, замещение аммония свинцом идет не нацело или же имеют место какие-либо побочные реакции.

Резюме.

1. Исследовано строение хлорнитрата родия, при чем установлено, что хлор находится во внутренней сфере молекулы и не реагирует с азотнокислым серебром, три группы аммония могут быть замещены другим металлом, группа NH_4NO_3 при этом остается неизменной. Эта последняя занимает особое положение, подобное кристаллизационной воде, необъяснимое с точки зрения обычных представлений координационной теории Вернера¹⁾.

2. Впервые для изучения строения комплексных соединений применен метод кривых нагревания при помощи регистрирующего пирометра академика Н. С. Курнакова.

3. Впервые получены соли $[RhCl_6]Ag_3 \cdot NH_4NO_3$
и $[RhCl_6]Hg_3 \cdot NH_4NO_3$

В заключение считаю своим приятным долгом принести глубокую благодарность академику Н. С. Курнакову за постоянный интерес к моей работе и многочисленные ценные указания, так же приношу благодарность за помощь Н. И. Подкопаеву, А. Т. Григорьеву и В. В. Черных.

Ленинград, Платиновый Институт КЕПС
при Академии Наук СССР.
Сентябрь 1925 г.

1) A. Werner. Neuere Anschauungen auf d. Gebiete d. anorg. Chem. 4-e Auflage. p. 317, 1920.