

Г. С. ЖДАНОВ, К. И. ТОБЕЛКО и З. В. ЗВОНКОВА

### РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ НАТРИЕВОЙ СОЛИ РОДАНИСТОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 26 XI 1952)

Среди минералов известен жюльенит, представляющий собой натриевую соль роданистого комплекса кобальта  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Рентгенографически для кристаллов жюльенита определена только элементарная ячейка, тетрагональная,  $a = 9,22 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,56 \text{ \AA}$  (1). Исходя из значения пикнометрической плотности  $\sigma_n = 1,648 \text{ г/см}^3$ , получим число весовых частиц, приходящихся на элементарную ячейку  $Z = 1$ .

Полное рентгеноструктурное исследование калийной соли роданистого комплекса кобальта  $\text{K}_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  проведено Г. С. Ждановым и З. В. Звонковой (2). Впервые установлено строение тетраэдрического комплекса кобальта  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$  и найден преобладающе ионный характер связей иона  $\text{Co}^{++}$  с атомом азота иона родана  $\text{SCN}$ . Для комплексных соединений никеля известны как тетраэдрические, так и плоские комплексы. Вследствие близости величин ионных радиусов кобальта  $\text{Co}^{++} 0,72 \text{ \AA}$  и никеля  $\text{Ni}^{++} 0,70 \text{ \AA}$  возможен изоморфизм кристаллических соединений кобальта и никеля.

В химической литературе указано, что из комплексных роданидов металлов типов  $\text{M}_2[\text{Э}(\text{SCN})_4]$  и  $\text{M}_4[\text{Э}(\text{SCN})_6]$ , где  $\text{M}$  — щелочной металл и  $\text{Э}$  — Fe, Co, Ni, для кобальта более характерен первый из них, для железа — второй, для никеля же выбор того или иного зависит от природы щелочного металла. Для натриевой и калийной солей роданистого никеля приводятся следующие формулы:  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SCN})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_4\text{Ni}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (3). Настоящее исследование показывает, что вопрос об образовании и строении этих соединений недостаточно изучен.

Синтез кристаллов натриевой соли комплексного роданида никеля проведен по методу, описанному в литературе (3), в Институте реактивов и Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. Идентичность кристаллов проверялась рентгенографическим методом. Кристаллы получались научным сотрудником В. П. Глушковой перекристаллизацией из изоамилового спирта и водного раствора в виде хорошо образованных пластинок синего цвета.

При хранении на воздухе кристаллы постепенно оплывали и приобретали зеленоваго-желтый оттенок. Габитус кристаллов изображен на рис. 1. Данные гониометрических измерений приведены в табл. 1. Установка осей кристалла показана на стереографической проекции (см. рис. 2).

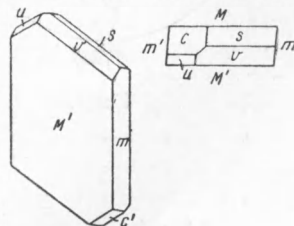


Рис. 1

Гониометрические измерения показали, что исследуемые кристаллы относятся к классу  $C_i$  триклинной сингонии. Отношение осей  $a : b : c_{\text{крист}} = 0,964 : 1 : 0,959$ . Угол между осями:  $\alpha = 104^\circ 50'$ ;  $\beta = 109^\circ 50'$ ;  $\gamma = 90^\circ 20'$ . Определение размеров элементарной ячейки проведено по рентгенограммам колебания и по развертке экваториальной слоевой

Таблица 1

Данные гониометрических измерений кристалла

Грань	$\varphi$	$\rho$	Грань	$\varphi$	$\rho$
$m$	$215^\circ 18'$	$90^\circ 00'$	$c$	$69^\circ 36'$	$24^\circ 43'$
$M'$	$300\ 23$	$90\ 00$	$s$	$194\ 55$	$36\ 06$
$m'$	$36\ 10$	$90\ 00$	$u$	$327\ 12$	$38\ 49$
$M$	$120\ 40$	$90\ 00$	$v$	$259\ 10$	$47\ 01$

линии на рентгенгонометре на  $\text{Cu}$ -излучении:  $a = 9,3 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,6 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,2 \text{ \AA}$ . Отсюда отношение осей  $a : b : c_{\text{рент}} = 0,966 : 1 : 0,957$ , что согласуется с гониометрическими данными.

Пользуясь значением пикнометрической плотности  $\sigma_{\text{п}} = 1,64 \text{ г/см}^3$  (измеренной А. Н. Абрамовой) и исходя из формулы  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SCN})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , мы получили дробное число весовых частиц в ячейке

$$Z = \frac{\sigma \cdot v}{M \cdot 1,66} = \frac{1,64 \cdot 736}{481 \cdot 1,66} = 1,54,$$

где  $v$  — объем элементарной ячейки,  $M$  — молекулярный вес. При расчете на безводный кристалл  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SCN})_4$  получено:

$$Z = \frac{1,64 \cdot 736}{337 \cdot 1,66} = 2,16,$$

что также заметно отклоняется от целого числа. Вследствие расхождения рентгенографических и химических данных оказалось необходимым уточнить содержание воды в соединении. Химический анализ на воду, проведенный в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР (В. К. Сарыгиной), показал содержание воды в кристалле 30% по весу.

Число весовых частей в элементарной ячейке кристалла, за исключением соединений переменного состава, должно быть целочисленным. Принимая  $Z = 1$  и  $2$ , находим из рентгенографических данных по формуле

$$M_{\text{рент}} = \frac{\sigma \cdot v}{1,66 \cdot Z}$$

( $\sigma_{\text{п}} = 1,64 \text{ г/см}^3$ ,  $v = 736 \text{ \AA}^3$ )  $M_{\text{рент}} = 726$  и  $363$ . Все значения  $Z > 2$  исключаются, так как дают слишком малую величину молекулярного веса, несовместимую с химическим строением комплексных соединений никеля.  $M_{\text{рент}} = 726$  приводит к химической формуле  $\text{Na}_4\text{Ni}(\text{SCN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 714,5$ );  $M_{\text{рент}} = 363$  к формуле  $\text{NaNi}(\text{SCN})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 364$ ). Отсюда следует, что указанная в литературе химическая формула  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SCN})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 481$ ) неверна.

Для выбора между двумя возможными формулами был проведен химический анализ на содержание никеля. По данным химического анализа, проведенного в ГЕОХИ АН СССР в лаборатории Д. П. Малюги полярографическим методом, содержание никеля 8,2%. Рассчитанное содержание никеля по формуле:  $\text{Na}_4\text{Ni}(\text{SCN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  равно 8,2%, по формуле  $\text{NaNi}(\text{SCN})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  16,1% (по формуле  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SCN})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  12,2%).

Таким образом, химической формулой натриевой соли комплексного роданида никеля является  $\text{Na}_4\text{Ni}(\text{SCN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Для этой формулы число весовых частиц в элементарной ячейке, в пределах точности опыта, является целочисленным ( $Z = 1,02$ ). Комплексный ион  $\text{Ni}(\text{SCN})_6^{--}$  был уже исследован рентгенографическим методом для кристалла  $\text{K}_4\text{Ni}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и имеет октаэдрическое строение (4).

Для комплексных роданистых соединений металлов группы железа (Fe, So, Ni) установлено образование, независимо от природы щелочного металла, гексароданистых комплексов в соединениях железа и никеля и тетрароданистых комплексов в соединениях кобальта.

За помощь в проведении химической части работы выражаем благодарность сотрудникам рентгеновской лаборатории Института им. Л. Я. Карпова В. П. Глушковой и А. Н. Абрамовой и сотрудникам ГЕОХИ АН СССР Д. П. Малюге и В. К. Сарыгиной.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
11 XI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Михеев, В. И. Дубинина, Зап. Лен. горн. ин-та, 13, в. 1, 127 (1939).  
<sup>2</sup> Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, ЖФХ, 24, 1339 (1950). <sup>3</sup> A. Rosenheim, R. Sohn, Z. anorg. Chem., 27, 280 (1901). <sup>4</sup> Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, В. П. Глушкова, ЖФХ, № 1 (1953).