

COMPLEXES TRIAMMINÉS DU RHODIUM(III)

II. PRÉPARATION DE LA RHODIUM(III)-TRICHLORO-TRIAMMINE À PARTIR DE LA RHODIUM(III)-TRIHYDROXO-TRIAMMINE

ÉTUDE DE SON SPECTRE INFRAROUGE ET DE SA DÉGRADATION THERMIQUE DANS DIVERSES ATMOSPHÈRES

G. PANNETIER ET R. BONNAIRE

Laboratoire de Cinétique Chimique de la Faculté des Sciences de Paris, Paris V° (France)

P. ALEPEE, P. DAVOUS ET V. HUYNH

Laboratoire de Recherches de la Compagnie des Métaux Précieux, 94-Ivry (France)

(Reçu le 14 mars 1969)

RÉSUMÉ

L'action de l'acide chlorhydrique concentré sur $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_3]^0$ donne un précipité jaune, légèrement orangé, quasi insoluble dans l'acide et dans l'eau et non-électrolyte. Ce produit donne par pyrolyse en atmosphère inerte: de la mousse de rhodium, du chlorure d'ammonium, de l'acide chlorhydrique et de l'azote. Sa teneur en chlore a été déterminée par argentimétrie sur ses produits de pyrolyse sous vide en ampoule scellée; elle correspond, ainsi que son titre en rhodium, au complexe vrai $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{NH}_3)_3]^0$. Cette formule a été confirmée par des essais divers: conductibilité, chromatographie des gaz émis en cours de décomposition, spectrographie infrarouge etc. L'analyse thermogravimétrique en atmosphère inerte conduit au rhodium à 336°C; par réduction sous hydrogène, on l'obtient à 260°C; sous oxygène on passe par l'intermédiaire du trichlorure de rhodium. Son spectre d'absorption infrarouge est en parfait accord avec les résultats précédents; il révèle néanmoins une grande complexité dans la région des faibles fréquences; ceci permet de rejeter pour ce précipité la formule $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]_3 [\text{RhCl}_6]_2$ ou $(\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3)_5$ qui en ferait un hexachlororhodite de rhodium(III) chloro-pentammine.

SUMMARY

The action of concentrated hydrochloric acid on $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_3]^0$ gives an insoluble, orange-yellow, non-electrolyte precipitate. Pyrolysis of this product in an inert atmosphere gives rhodium, ammonium chloride, hydrochloric acid and nitrogen. Its chlorine content has been determined by argentimetry carried out on the products of vacuum pyrolysis. Together with the rhodium content this agrees with the formula $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{NH}_3)_3]^0$. This has been confirmed by conductivity, gas chromatography of effluent gases, infrared spectrophotometry etc. Thermogravimetric

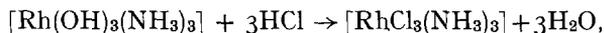
analysis in an inert atmosphere, gives rhodium at 336°C; by reduction in hydrogen, this is obtained at 260°C; in oxygen, rhodium oxide is obtained *via* rhodium trichloride as an intermediate. The infrared spectra agree with the other results; its complexity in the low frequency region enables us to disregard the formula $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]_3[\text{RhCl}_6]_2$ or $(\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3)_5$.

PRÉPARATION

Quand on verse de l'acide chlorhydrique concentré ($d=1,18-12$ N) sur de la rhodium(III)-trihydroxo-triammine: $[\text{Rh}(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_3]$, ce composé¹ qui se présente sous la forme d'une poudre jaune, change brutalement de couleur; sitôt humecté, il devient rouge pourpre, puis, au bout de quelques secondes se dissout en donnant un liquide brun rougeâtre très foncé; simultanément, quand on a versé en poids autant d'acide qu'il y avait de poudre à l'origine, le milieu est le siège d'un assez grand dégagement de chaleur qui porte la solution aux environs de 50–60°C; deux à trois minutes après le début de la préparation, sans qu'il y ait de changement apparent de couleur, on voit se rassembler dans le fond du récipient un précipité jaune un peu plus orangé que la poudre de départ; on laisse le tout se refroidir et la suspension finir de se décanter; on en sépare par transvasement le liquide surnageant, en le mettant soigneusement de côté pour en récupérer le rhodium; on lave le précipité à l'acide chlorhydrique concentré puis à l'eau distillée; il est enfin séché à l'étuve à 75°C pendant une douzaine d'heures pour en chasser l'humidité et les vapeurs acides qu'il aurait pu retenir.

A ce stade, le produit se présente sous forme d'une poudre assez claire, très fine et relativement dense; il conserve encore un peu d'humidité que l'on peut éliminer par lyophilisation et il est très légèrement hygroscopique: le rendement avec lequel on l'obtient est faible et la quantité ainsi précipitée ne contient guère plus de 15% de rhodium initialement présent sous forme de $[\text{Rh}(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_3]$.

Nous examinerons bien entendu en détail les raisons qui nous ont permis de déterminer la composition et la structure de ce précipité; leur exposé en sera grandement facilité en en donnant dès maintenant la conclusion: le produit ainsi préparé correspond à la formule $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]^0$, ce qui en fait une rhodium(III)-trichloro-triammine, complexe vrai, dont les conditions d'obtention suivantes



constitueraient déjà en soi une justification si la réaction précédente était autre que qualitative.

Nous noterons dès maintenant que la formation de trois molécules d'eau aux dépens de trois radicaux -OH peut déjà, dans une certaine mesure, justifier l'assez forte exothermicité de la réaction.

ANALYSE DU PRODUIT OBTENU ET DÉTERMINATION DE SA FORMULE

(1) L'une des propriétés du composé, obtenu comme il est dit précédemment, est d'être thermiquement peu stable: par simple chauffage vers 300–400°C dans le vide ou dans un courant de gaz inerte, azote ou hélium, il se décompose, ainsi que

nous l'avons vérifié par thermogravimétrie, ce sur quoi nous reviendrons ultérieurement, en laissant une mousse volumineuse dont il est facile de vérifier aux rayons X qu'elle est constituée de rhodium pur. On peut, par pesée, déterminer la teneur en métal du produit: elle varie, selon les essais, de 39,2-39,4% en bon accord avec la valeur théorique pour $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ qui est de: $102,91/260,36 = 39,53\%$.

(2) Dans un premier stade, nous avons ensuite qualitativement étudié les produits de la décomposition de ce composé. Dans ce but, nous l'avons chauffé sous courant d'azote dans un tube de Pyrex terminé par un serpentín dont la partie médiane plonge dans l'azote liquide (Fig. 1). Nous observons tout d'abord un départ d'humidité,

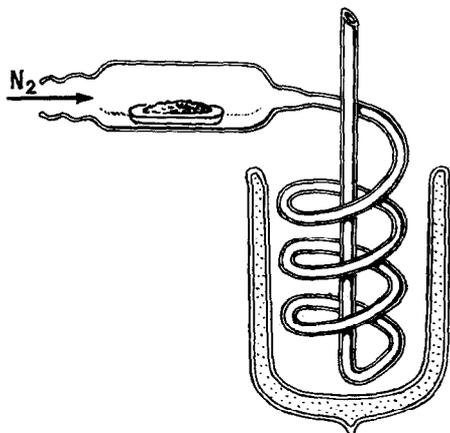
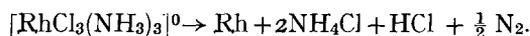


Fig. 1. Appareil de pyrolyse.

puis, lorsqu'on augmente la température de la nacelle, la formation d'un abondant dépôt de chlorure d'ammonium sur les parois froides du tube; simultanément de l'acide chlorhydrique se condense dans le serpentín; on l'identifie facilement lorsqu'on laisse l'appareil revenir à la température ambiante toujours sous courant d'azote. Si l'on chauffe par ailleurs la préparation avec une solution concentrée de soude, on observe à l'ébullition un dégagement très net d'ammoniac.

Il devenait donc vraisemblable d'imaginer que l'on avait affaire à un complexe aminé du rhodium III dont la décomposition thermique se faisait suivant:



Nous avons alors vérifié ces premières constatations en étudiant par chromatographie² les gaz émis en cours de la pyrolyse de notre produit, l'analyse est faite sur une colonne de Porapak Q de 2 mètres de long maintenue à 90°C. On constate d'abord une légère perte d'eau dès le début du chauffage (40°C) accompagnée d'un effet faiblement endothermique — nous avons ultérieurement vérifié par thermogravimétrie qu'il s'agit d'une petite quantité d'eau d'insertion due au caractère légèrement hygroscopique de la poudre — puis, vers 260°C, débute la dissociation proprement dite qui se fait avec dégagement d'azote et d'acide chlorhydrique. Cette dissociation devient très rapide à 350°C et s'accompagne d'un effet endothermique important.

Le chlorure d'ammonium est condensé avant l'introduction des produits de pyrolyse dans la colonne de chromatographie.

Cette technique, plus fine, confirmait le schéma de décomposition proposé précédemment et incitait, pour en savoir davantage, à essayer de faire, par exemple, un dosage du chlorure d'ammonium dégagé; comme les autres produits de décomposition de $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ sont volatils on pouvait penser que la seule pesée du tube de la Fig. 1, avant et après dépôt du chlorure d'ammonium devait suffire à en faire la détermination; en fait, si la majeure partie se condense sur les parois de l'appareil, une certaine fraction du NH_4Cl formé, constituée de particules très fines, est entraînée par le courant d'azote et échappe à la détection; un essai, dont la partie "pyrolyse du complexe" est faite différemment en tube scellé, sous vide, nous donne qualitativement les mêmes résultats: 30-33% de chlorure d'ammonium, très en défaut par rapport au 41% théoriques attendus.

Pour avoir une idée précise de la quantité de chlore contenu dans la molécule, nous nous sommes alors basés sur les considérations suivantes.

(a) Le nitrate d'argent agissant sur la solution (faiblement concentrée car le produit est très peu soluble) ne donne pratiquement pas de précipité de chlorure d'argent à froid; par contre, si la solution a été préalablement portée assez longtemps à l'ébullition, nous avons un précipité très net; nous en concluons que le chlore est dissimulé et que nous avons affaire à un complexe chloroamminé, complexe qui est détruit à l'ébullition sans doute par hydrolyse.

(b) Pour préciser la teneur en chlore nous avons opéré par argentimétrie; nous

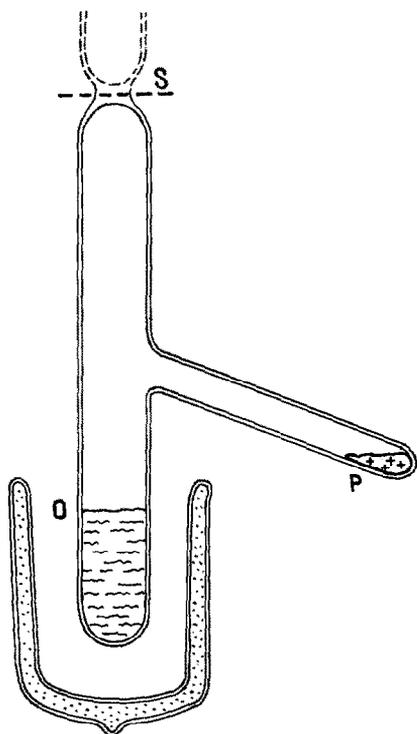


Fig. 2. Appareil de dosage du chlore.

avons opéré dans un tube à deux branches (Fig. 2); des quantités connues d'eau est de produit sont respectivement placées en O et P; l'eau est congelée à la température de l'azote liquide et un bon vide fait dans le tube avant de le sceller en S; on décompose alors le produit à analyser tout en maintenant l'eau à 77 °K et on laisse ensuite l'eau redevenir liquide pour dissoudre NH_4Cl et HCl ; on ouvre enfin S et on fait une gravimétrie classique au nitrate d'argent sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue; nous avons abouti à une teneur moyenne en chlore de 40,1% résultat en bon accord avec la teneur théorique de 40,85%.

(3) Si tous les faits précédents sont en accord avec la formule $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]$, d'autres preuves en seront encore apportées au cours de l'étude infrarouge et thermogravimétrique; mais un autre produit pouvait répondre également aux analyses précédentes: c'est l'hexachlororhodite (III) de rhodium(III)-chloro-pentammine $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]_3 [\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_6]_2$ dont la formule globale est $(\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3)_5$. Ce composé étant ionique nous devrions pouvoir le différencier de $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]^0$ qui est un non électrolyte par des mesures de conductimétrie.

Nous avons effectué une mesure de la conductibilité de la solution à environ $2 \cdot 10^{-4}$ mole-litre $^{-1}$; le résultat obtenu est pratiquement celui de l'eau distillée utilisée (10,2 μS au lieu de 9,5 μS), alors que pour un sel ionique tel que $(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ on a une conductibilité de 286 μS à la concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mole-litre $^{-1}$: pareillement pour une solution de sel ionique, KCl , à la concentration de 10^{-4} mole-litre $^{-1}$, l'on obtient une conductibilité de 265 μS .

Ces mesures ainsi que l'étude infrarouge que nous allons aborder, vont nous permettre de rejeter définitivement la formule $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]_3 [\text{RhCl}_6]_2$.

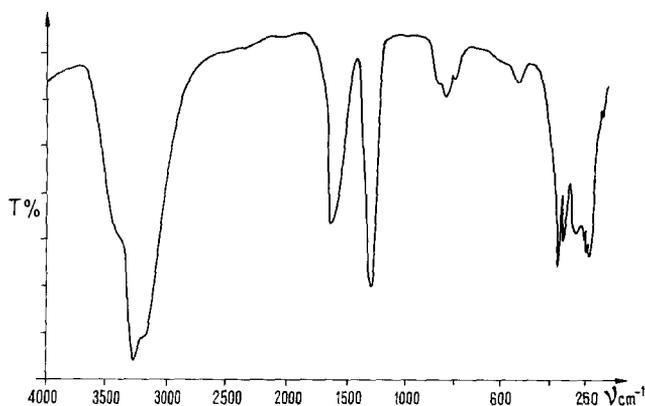


Fig. 3. Spectre d'absorption infrarouge.

(4) Nous avons enregistré le spectre d'absorption infrarouge de notre produit, entre 4000 et 250 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 521 et entre 250 et 200 cm^{-1} à l'aide d'un appareil Beckmann I-R-12. La poudre est dispersée soit dans une pastille de bromure de potassium, soit pour la région de 600–200 cm^{-1} dans du polyéthylène fondu. Le spectre ainsi obtenu est représenté Fig. 3. Nous y trouvons les bandes caractéristiques des complexes amminés: vibrations de valence de NH_3 à 3200 et 3290 cm^{-1} , l'épaule observé à 3400 cm^{-1} environ pouvant être attribué à l'eau de mouillage; la bande intense que nous observons à 1620 cm^{-1}

correspond à la déformation dégénérée du groupement NH_3 et celles à 1300 et 1290 cm^{-1} à la déformation symétrique. Nous attribuerons le groupe de bandes à 780 , 822 et 855 cm^{-1} aux mouvements de balancement de NH_3 et celui à 505 , 490 et 475 cm^{-1} aux vibrations de valence rhodium–azote, conformément aux attributions proposées par NAKAMOTO⁴. Dans la région des vibrations de valence rhodium–chlore nous trouvons un nombre élevé de bandes dont les nombres d'ondes sont 320 , 298 , 272 , 258 , 248 , 240 et 210 cm^{-1} . Notons que dans cette région, on peut avoir aussi les vibrations de déformation N-Rh-N.

Raisonnons alors uniquement sur les vibrations de squelette des complexes en considérant les groupements NH_3 comme ponctuels (approximation justifiée par la séparation des fréquences des vibrations de NH_3 par rapport à celles relatives au reste de la molécule). Sans tenir compte de l'influence de la structure cristalline de ces composés, nous noterons que dans un cas nous avons un ensemble de deux ions: l'un $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ a la symétrie O_h (Fig. 4 (a)) et doit présenter une seule fréquence de valence Rh-Cl, du type T_{1u} entre 200 et 350 cm^{-1} . Par analogie avec $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ nous devons nous attendre à l'observer vers 300 cm^{-1} et dans le spectre d'absorption infrarouge de RhCl_3 , dont nous parlerons plus loin et que l'on obtient par thermolyse de $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ sous azote, nous l'obtenons à 330 cm^{-1} ; l'autre, $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$,

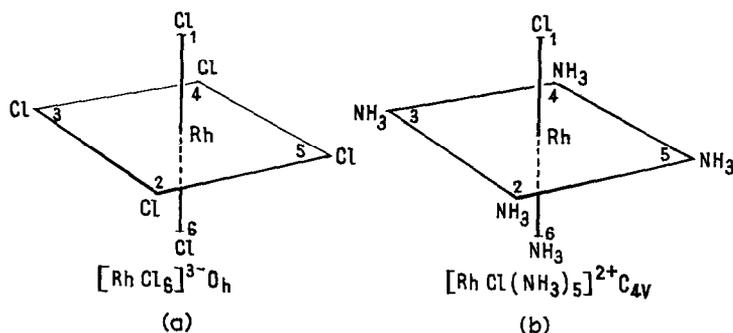


Fig. 4. Ions hexachlororhodite et rhodium(III)-chloro-pentammine.

présente la symétrie C_{4v} (Fig. 4 (b)) et la théorie des groupes nous permet de prévoir la dénombrement suivant des vibrations: $\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1(\text{IR}, \text{R}) + 2B_1(\text{R}) + B_2(\text{R}) + 4E(\text{IR}, \text{R})$, ($\text{IR} =$ active en infrarouge- R , active en Raman). Dans ce dénombrement nous avons parmi les vibrations actives en infrarouge une vibration de valence Rh-Cl de type A_1 et une vibration de déformation Cl-Rh-Cl de type E . Par analogie avec l'étude de NAKAGAWA ET SHIMANOUCI⁵ pour l'ion analogue du cobalt nous considérons que seule la vibration de type A_1 peut apparaître entre 300 et 200 cm^{-1} . Nous devrions donc avoir dans cette région un spectre relativement simple, ce qui n'est pas notre cas.

Dans le cas du composé $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ nous devons envisager deux isomères: le cis, (Fig. 5 (a)), rhodium(III)-trichloro-1-2-3-triammine 4-5-6 et le trans (Fig. 5 (b)), rhodium(III)-trichloro-1-2-6-triammine 3-4-5. Pour l'isomère cis, qui a la symétrie C_{3v} nous avons le dénombrement des vibrations du squelette suivant: $\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1(\text{IR}, \text{R}) + A_2 + 5E(\text{IR}, \text{R})$ et pour l'isomère trans de symétrie C_{2v} : $\Gamma_{\text{vib}} = 6A_1(\text{IR}, \text{R}) + A_2(\text{R}) + 4B_1(\text{IR}, \text{R}) + 4B_2(\text{IR}, \text{R})$. Il est important de noter que dans ces

deux isomères il existe deux familles d'atomes de chlore, une famille située sur l'axe de symétrie et dans les miroirs et l'autre uniquement dans les miroirs. Nous pouvons en déduire qu'il est vraisemblable que cette différence se traduira par plusieurs bandes dans le spectre d'absorption infrarouge et comme notre préparation nous conduit sans doute au mélange des deux isomères il est logique de penser que ces structures peuvent rendre compte de la complexité observée dans le spectre entre 200 et 300 cm^{-1} (ainsi d'ailleurs que de la multiplicité des bandes observées dans la région des vibrations Rh-N et des dédoublements observés dans les bandes des groupements NH_3).

On voit donc que le résultat obtenu en infrarouge est un argument de plus en faveur de la représentation par $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ du composé préparé à partir de $[\text{Rh}(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_3]$.

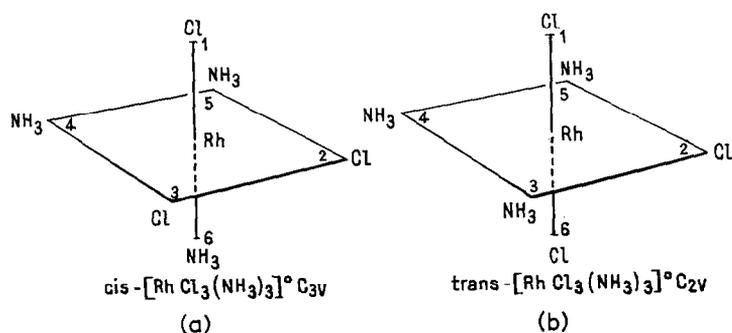


Fig. 5. Isomères de la rhodium(III)-trichloro-triammine.

ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DE $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ DANS DIVERSES ATMOSPHÈRES

Nous avons complété les études faites sur la composition et la structure du produit préparé par celle de son comportement en fonction de la température dans diverses atmosphères.

Comme nous le constaterons les résultats obtenus sont autant de confirmations indirectes de ce que nous avons déjà avancé.

En atmosphère inerte (azote) nous avons un produit qui, après une légère perte d'eau de mouillage (au cours de la purge sous vide, 10^{-4} torr, de la thermobalance) reste stable jusqu'à 90°C, température à laquelle débute une dissociation extrêmement lente qui se prolonge jusqu'à 330°C, début de la décomposition proprement dite, extrêmement brutale. Le résidu est du rhodium métallique pulvérulent gris foncé. La courbe de thermolyse est représentée Fig. 6 (vitesse de chauffe, 22°C/h).

En atmosphère réductrice d'hydrogène ($P_{\text{H}_2} = 1$ atm.; vitesse de chauffe, 100°C/h) nous constatons qu'après une perte d'eau à la mise sous vide, analogue à celle observée en atmosphère d'azote, la décomposition débute dès l'origine du chauffage, d'une manière très lente jusqu'à 147°C, température de début de la réduction, conduisant, après une légère inflexion dans la courbe de thermolyse, au rhodium métallique gris clair à 255°C, rhodium qui est bien cristallisé ainsi que nous le montre le diagramme de diffraction des rayons X.

Nous avons donc un produit qui, tout en étant relativement stable thermique-

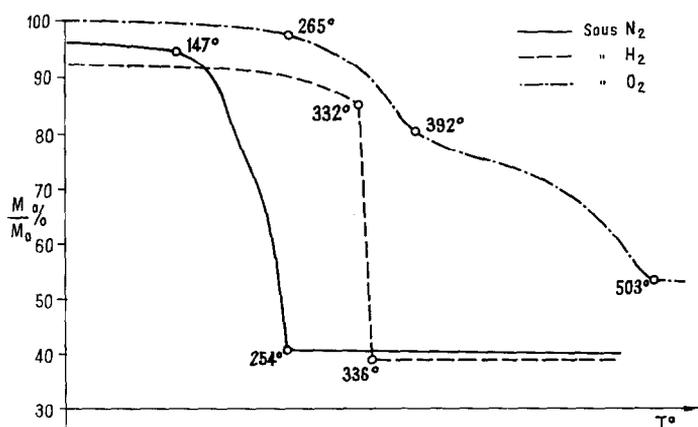


Fig. 6. Courbes d'analyse thermogravimétrique.

ment, est très facilement réductible et conduit alors à un rhodium métallique bien cristallisé.

En atmosphère oxydante (oxygène), avec une vitesse de chauffe de $30^\circ/\text{h}$, nous observons une perte de poids lente mais continue dès la température ambiante. La décomposition reste lente tout au long du chauffage. A 390°C environ, nous observons un pseudo palier, puis la décomposition continue jusqu'à 617° , température où nous obtenons l'oxyde de rhodium Rh_2O_3 sous une forme mal cristallisée ainsi que le montre l'analyse radiocristallographique. Nous pouvons isoler le produit intermédiaire par mise en température stationnaire à $320\text{--}330^\circ\text{C}$; le produit ainsi obtenu est le trichlorure de rhodium rouge-brun. Le comportement de ce trichlorure dans l'oxygène est conforme aux données de la littérature⁶; il conduit à Rh_2O_3 vers $750\text{--}800^\circ\text{C}$; nous pouvons conclure que le résidu obtenu au cours de la thermolyse, à 650°C s'il a effectivement une composition correspondant à Rh_2O_3 , n'est pas bien formé au point de vue cristallographique car il a été formé à trop basse température.

DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE RAYONS X DE $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ EN POUDRE

Nous avons enfin caractérisé le produit préparé à l'état de poudre par son dia-

TABLEAU I

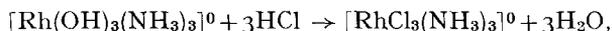
d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité	d_{hkl} (Å)	Intensité
5,64	m	3,60	f	2,28	f
5,44	F	3,20	tf	2,06	f
5,13	f	3,00	m	2,00	f
4,95	f	2,93	f		
4,84	f	2,73	f	1,98	f
4,67	f	2,66	f	1,94	f
4,54	m	2,52	f	1,87	f
3,99	f	2,50	f	1,83	f
3,71	f	2,40	f	1,800	f

F = forte, m = moyenne, f = faible, tf = très faible.

gramme de diffraction de rayons X à l'aide d'un montage de Seeman-Bohlin avec une anticathode en fer ($K\alpha_1 = 1,93597 \text{ \AA}$). Les distances interréticulaires observées sont rassemblées dans le Tableau I.

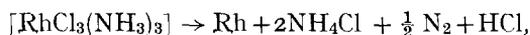
CONCLUSION

L'action de l'acide chlorhydrique sur la rhodium(III)-trihydroxo-triammine fournit une méthode simple et inédite de préparation de la rhodium(III)-trichloro-triammine; la réaction qui y conduit, bien que non quantitative



est plus simple que celle qui est décrite dans la littérature, celle de LEBEDINSKII⁷, le seul qui en ait donné une méthode de préparation. Il n'est d'ailleurs pas prouvé que l'action simultanée du chlorure d'ammonium et de l'acétate d'ammonium en présence d'un peu d'acide acétique sur l'hexachlororhodite d'ammonium qu'utilisait cet auteur dans sa méthode de préparation, ait plutôt fourni $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ que son polymère d'ordre 5: $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]_3 [\text{RhCl}_6]_2$. L'étude du spectre infrarouge de notre préparation et la mesure de sa conductivité nous ont permis de prouver que la méthode de précipitation que nous utilisons donnait réellement le complexe vrai $[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]^0$ et non l'hexachlororhodite de rhodium(III)-chloro-pentammine.

Nous avons en outre précisé les conditions de dégradation thermique de ce composé en fonction de la température et en présence d'atmosphères diverses: sous azote, comme sous hydrogène, la décomposition se fait suivant:



mais s'amorce plus tôt sous hydrogène (150°C) que sous azote (330°C); sous oxygène, tant que l'on ne dépasse pas 325°C, la pyrolyse donne RhCl_3 comme produit intermédiaire stable; à plus haute température, le chlorure est à son tour oxydé de sorte que la réaction d'oxydation s'écrit:



Quelques caractéristiques physiques de ce corps dont sa figure de diffraction de rayons X, ont en outre été étudiées.

REMERCIEMENTS

Les signataires de ce mémoire appartenant à la Faculté des Sciences de Paris sont redevables au Centre National d'Etudes Spatiales de la possibilité qui leur a été donnée de faire ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. PANNETIER, R. BONNAIRE, P. ALEPEE, P. DAVOUS ET V. HUYNH, *J. Less-Common Metals*, 18 (1969) 275.
- 2 G. DJEGA-MARIADASSOU ET G. PANNETIER, *J. Gas Chromatog.*, 5 (1967) 471.

- 3 P. POULENC ET G. CIEPKA, dans P. PASCAL (Ed.), *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome XIX, Masson, Paris, 1958, p. 367.
- 4 K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1963.
- 5 I. N. NAGAKAWA ET T. SHIMANOCHI, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 759.
- 6 L. WOHLER ET W. MULLER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 149 (1925) 125.
- 7 V. V. LEBEDINSKII, *Izvest. Inst. Izucheniyyu Platiny i Drug. Blagorod. Metal.*, 12 (1935) 67.

J. Less-Common Metals, 18 (1969) 285-294