

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ

ВЫДЕЛЕНИЕ РОДИЯ ИЗ ПЛАТИНОВЫХ ОСТАТКОВ

После выделения платины из раствора платиновой руды (шлаковой платины) в царской водке оставшийся раствор обычно подвергается восстановлению железом или цинком для того, чтобы выделить из него в свободном состоянии металлы платиновой группы — иридий, родий, палладий, оставшуюся платину и рутений.

Осажденные таким образом металлы¹ содержат, однако, наряду с платиновыми металлами громадное количество (до 70%) различных примесей. Для удаления посторонних примесей осажденные металлы подвергаются предварительной очистке, для чего их сперва сильно про-каливают и затем при помощи H_2SO_4 из них извлекают главную массу неблагородных металлов: меди, железа и др.²

Очищенные таким образом платиновые металлы³ далее обрабатываются разбавленной (1 : 3) царской водкой при кипячении с целью извлечения из них палладия и оставшейся платины. Последние почти полностью извлекаются при кипячении с царской водкой, увлекая, правда, с собой некоторое количество иридия и родия; главная масса последних двух металлов, однако, остается при этом нерастворимой.

Этот нерастворимый в царской водке металлический осадок, называемый обычно «нерастворимая чернь», и представляет наиболее богатый материал для получения чистого родия.

I. ПЕРЕВЕДЕНИЕ В РАСТВОР

Следующей после очистки операцией является переведение платиновых металлов в растворимое состояние. Для этой цели применяется ряд методов, из которых необходимо прежде всего указать на метод Вёлера (1), основанный на том, что смесь платиновых металлов с $NaCl$ при про-каливании в струе влажного хлора образует растворимые в воде двойные хлориды.

¹ Их называют «чернью»; раньше они назывались «вторыми остатками» в отличие от «первых остатков», которые представляют остаток (осмистый иридий, пустая порода и пр.), получающийся при растворении шлаковой платины в царской водке.

² Само собою разумеется, что металлы, содержащие в своем составе значительное количество таких примесей, как $PbSO_4$ или $CaSO_4$ (как это иногда наблюдается), полезно предварительно подвергнуть специальной обработке. С целью удаления $PbSO_4$ металлы можно подвергнуть кипячению с раствором уксусноаммониевой соли или с крепким раствором соды и последующей обработке уксусной или азотной кислотой, либо, наконец, сплавлению с содой и различными восстановителями.

³ «Очищенная чернь».

Сущность операции сводится к следующему: металлы прежде всего подвергаются сильному прокаливанию в струе водорода с целью восстановления. Восстановленные металлы смешиваются с 1—1½-кратным по весу количеством тонко измельченного и прокаленного хлористого натрия; смесь помещают между двумя асбестовыми пробками в фарфоровую трубку (трубка не набивается плотно: в ней должен быть оставлен сверху ход для газа) и нагревают в струе в ла ж н о г о хлора при температуре около 450°, причем нагревание начинают только тогда, когда весь воздух из трубки будет вытеснен хлором. Нагревание продолжают до тех пор, пока хлор не перестанет поглощаться смесью, что узнается по одинаковой скорости прохождения пузырьков газа через промываемые склянки: до трубки — с водой и после трубки — с 12%-ным раствором NaOH, к которому прибавлено 2% спирта (для поглощения возможных паров OsO₄). Для того, чтобы операция хлорирования прошла успешно, необходимо, чтобы металлы предварительно были очень хорошо восстановлены при сильном прокаливании около 1000° в струе водорода. При соблюдении этого условия поглощение хлора идет настолько энергично, что в трубке образуется иногда даже отрицательное давление; металлы часто раскаляются, и вся операция хлорирования заканчивается в течение 40—50 минут. По окончании реакции содержимое трубки растворяется в 10—15-кратном количестве (от веса взятой черни) горячей воды, слабо подкисленной соляной кислотой.

Осадок непрореагированного металла отфильтровывается, промывается водою, подкисленной соляной кислотой, и после высушивания прокаливается, восстанавливается в струе водорода и поступает вторично в переработку с хлором и хлористым натрием.

Полученный раствор обрабатывается большим избытком крепкой соляной кислоты (или лучше — газообразным HCl) для того, чтобы удалить избыток NaCl. Выпавший осадок хлористого натрия отфильтровывается и промывается крепкой соляной кислотой. Обычно он бывает окрашен в розовый цвет, что указывает на содержание в нем некоторого количества родия. Этот хлористый натрий после измельчения и прокаливания может быть вновь употреблен для обработки хлором новой порции платиновых металлов. Раствор после отделения избытка NaCl выпаривается почти досуха для удаления избытка кислоты, разбавляется водой так, чтобы на каждые 100 г взятой черни получилось 1½—2 л раствора, и подвергается дальнейшей переработке (см. главу «Обработка раствора»).

Кроме хлористого натрия для переведения платиновых металлов в растворимое состояние может применяться хлористый барий (2). Замена хлористого натрия хлористым барием имеет то преимущество, что последний может быть чрезвычайно просто удален из раствора помощью серной кислоты и, кроме того, применение его, по мнению Бунзена, несколько повышает процент перехода металлов в растворимое состояние.

Восстановленные металлы смешиваются с 3—4-кратным количеством тонко измельченного безводного хлористого бария; смесь также загру-

жается в фарфоровую трубку и прокаливается в струе влажного хлора при температуре темнокрасного каления до прекращения поглощения газа. По окончании реакции содержимое трубки растворяется в 10—15-кратном количестве горячей воды, слабо подкисленной соляной кислотою; осадок непрореагировавших металлов отфильтровывается, и раствор нагревается до кипения. К кипящему раствору осторожно, по немногу прибавляется горячая разбавленная 1 : 3 серная кислота в количестве, необходимом для осаждения взятого бария. Количество последнего должно быть строго учтено при начале операции, чтобы не вводить излишнее количество серной кислоты, избыток которой является нежелательным при дальнейшей переработке раствора. Лучше прибавить серной кислоты несколько меньшее количество, нежели это необходимо для полного удаления ионов бария, так как небольшой избыток последних нисколько не вредит дальнейшей операции переработки раствора.

Нужно, однако, сказать, что и этот метод является недостаточно удовлетворительным, так как процент перехода платиновых металлов в растворимое состояние невелик и достигает в лучшем случае 40—45%. Операцию, таким образом, приходится повторять 2—3 раза, чтобы достигнуть более или менее полного перехода металлов в раствор.

Второй метод переведения платиновых металлов в раствор основан на сплавлении их с различными металлами с целью получения сплавов, легко растворимых в кислотах. Наиболее часто для этой цели применяются свинец и цинк.¹ Последнему безусловно должно быть оказано предпочтение, так как при сплавлении со свинцом продуктов, содержащих родий, и последующем растворении полученного сплава сперва в разбавленной азотной кислоте, а затем в царской водке, родий распределяется между различными растворами: часть его переходит в азотно-кислый раствор, большая часть переходит в раствор с царской водкой и, наконец, значительная его часть все же остается в нерастворимом остатке, который, таким образом, должен быть подвергнут вторичному сплавлению со свинцом.

При сплавлении же с цинком и удалении избытка последнего разбавленной соляной кислотой остающийся металлический осадок чрезвычайно легко и почти нацело растворяется в царской водке.

Операция сплавления с цинком производится следующим образом. В графитовом или шамотовом тигле¹ расплавляют цинк (не менее чем в 10-кратном количестве по отношению к весу взятой черни), посыпают небольшим количеством хлористого аммония для того, чтобы обнажить поверхность расплавленного металла и сразу присыпают всю чернь, предварительно хорошо восстановленную в струе водорода. Сплавление производят в закрытом крышкою тигле при температуре, едва достигающей очень слабого темнокрасного каления, следя за тем, чтобы цинк не выгорел. Для последней цели полезно время от времени посыпать поверхность сплава порошком хлористого аммония, который с окисью цинка

¹ Цинковый сплав легко извлекается из графитового тигля и крайне трудно — из шамотового.

образует легкоплавкий шлак — хлористый цинк. Хорошо сплав покрыть каким-нибудь легкоплавким плавнем, например, смесью 50% KCl + 50% LiCl или смесью KCl, NaCl и BaCl₂, взятых в равных количествах или, наконец, смесью NaCl(30%) + CaCl₂ (70%).

Сплав поддерживают при указанной температуре в течение 1—2 часов, время от времени перемешивая. По окончании сплавления остывший сплав извлекают из тигля и обрабатывают разбавленной 1 : 1 технической соляной кислотой, часто меняя последнюю. После растворения всего избыточного цинка остаток декантируют водою,¹ слабо подкисленной соляной кислотой, и растворяют в царской водке обычного состава. Для растворения необходимо брать объемистые сосуды и приливать царскую водку при нагревании крайне осторожно, очень небольшими порциями, так как растворение идет весьма бурно и при несоблюдении указанных предосторожностей могут быть большие потери. Чтобы не расходовать лишнего количества кислот и большими объемами не задерживать дальнейшего выпаривания раствора, количество царской водки нужно брать минимальное, прибавляя новую ее порцию лишь тогда, когда предыдущая порция окажется практически использованной. Раствор для этой цели лучше прокипятить. В среднем расход царской водки на 1 кг черни, примерно, 3—4 л.

Раствор вместе с оставшимся небольшим остатком металлов переносится в фарфоровую чашку, выпаривается и подвергается дальнейшей обработке.

В качестве примера, иллюстрирующего операции переведения платиновых остатков в растворимое состояние путем сплавления с цинком, я могу привести описание одного из проведенных мною опытов.

14.76 г восстановленных в струе водорода платиновых металлов (состав которых был неизвестен) сплавлялись с 10-кратным количеством цинка в течение 2 часов. Сплав обрабатывался разбавленной соляной кислотой для извлечения цинка и остаток растворялся далее в царской водке. Нерастворимый остаток прокаливался в струе водорода и взвешивался; он весил 0.68 г. Таким образом, из 14.76 гр. черни в растворимое состояние перешло 14.08 г, что составляет 95.5% от веса взятой черни.

Правда, в некоторых случаях, в зависимости от состава черни и от условий сплавления, процент перехода металлов в раствор оказывается значительно ниже и едва достигает 68—70%.

Более совершенным методом переведения платиновых металлов в раствор является метод сплавления их с азотокислым барием, перекисью натрия или с оксилитом.

Приводимые ниже данные показывают, что в этом случае процент перехода металлов в растворимое состояние несколько выше, нежели при переработке по методу Велера и может быть доведен почти до 75%.

10 г черни после сплавления в течение 2 часов при яркорыжем калении с 30 г оксилита (французского) оставляют 4.15 г нерастворимого

¹ Остающееся в растворе небольшое количество цинка не мешает дальнейшей операции извлечения родия.

в царской водке осадка. Процент перехода в растворимое состояние равен 58.5%.

15 г черни после 2-часового сплавления при яркокрасном калении с 45 г оксилита (английского) оставляют 4.57 г, что составляет 69.5% перехода в растворимое состояние.

10.02 г черни при сплавлении с 50 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в течение 2 часов дают 74.4% перехода в растворимое состояние.

Применение оксилита для переведения в раствор нерастворимой черни имеет, однако, то неудобство, что для этой операции нельзя употреблять шамотовых тиглей, так как они настолько разъедаются щелочным плавом, что вторично применены для той же операции быть не могут; кроме того, в растворе оказывается большое количество кремневой кислоты, которое делает совершенно невозможными дальнейшие операции выпаривания и фильтрования. Поэтому, в случае применения оксилита необходимо употреблять железные тигли.

Наиболее совершенный метод переведения платиновых металлов в раствор применяется в настоящее время на французских платиновых заводах (5); он основан на спекании смеси платиновых металлов с перекисью бария.

Металлы, предварительно не восстановленные водородом, тщательно смешиваются с 3—5-кратным по весу (в зависимости от качества применяемой перекиси) количеством перекиси бария и в шамотовом или железном или, еще лучше, в никелевом тигле прокаливаются при температуре 700—800° в течение 3—4 часов. По охлаждении легко отстающую от тигля массу измельчают и обрабатывают 2—3 раза кипящей водою для извлечения главной массы окиси и двуокиси бария, после чего растворяют в царской водке ($1 \text{ объем } \text{HNO}_3 + 6\text{--}7 \text{ объемов HCl}$), в количестве $2\text{--}2\frac{1}{2}$ л на 1 кг взятых металлов, осторожно прибавляя малыми порциями смесь кислот и доводя под конец раствор до кипения. Раствор разбавляют вдвое водою и дают отстояться нерастворившемуся остатку, который затем отфильтровывают, промывают водою, подкисленной соляной кислотой, прокаливают и прибавляют к новой перерабатываемой порции металлов.

Однако, при удачно прошедшей операции количество не перешедших в раствор металлов бывает ничтожно малым, так как платиновые металлы практически нацело переходят при этом в растворимое в кислотах состояние.

Раствор платиновых металлов выпаривают досуха, пропаривают 2—3 раза с соляной кислотою, снова выпаривают досуха, сухой остаток смачивают крепкой соляной кислотою, растворяют в горячей воде и отфильтровывают образовавшийся осадок кремнекислоты. Раствор доводят до кипения и к нему прибавляют горячую разбавленную (1 : 3) серную кислоту для удаления избытка ионов бария. Здесь также необходимо избегать прибавления избытка серной кислоты, по причинам, указанным выше, и помнить, что небольшой избыток BaCl_2 не будет вредным при дальнейших операциях.

Осадок BaSO_4 отфильтровывают, промывают кипящей водою и полученный раствор вместе с промывными водами сгущают до небольшого

объема (1½—2 л на 100 г взятых металлов) и подвергают дальнейшей переработке (см. ниже отдел: «Обработка раствора»).

В качестве примера, иллюстрирующего процесс переведения платиновых металлов в растворимое состояние путем спекания их с перекисью бария, приведу описание одного из проведенных мною опытов.

Было взято 100 г «черни» со следующим содержанием платиновых металлов: Pt — 2.0%, Ir — 3.3%; Pd — 3.6%, Rh — 22.3%, Au — 0.38% (сумма благородных металлов — 31.58%). Чернь, как обычно, спекалась с 3-кратным количеством BaO₂ в муфельной печи при температуре 800° в течение 2 часов. Спекшаяся масса измельчалась и извлекалась 2—3-кратным количеством кипящей воды для удаления главной массы окиси и двуокиси бария, после чего растворялась в царской водке состава (6 ч. HCl + 1 ч. HNO₃). Количество царской водки, необходимое для переведения в раствор всех металлов, было равно 1500 см³ на взятые 100 г «черни». Нерастворимого остатка было получено 32 г. Цвет его указывал на то, что чернь была почти целиком переведена в раствор. Из раствора было осаждено 308 г BaSO₄. Полученный раствор выпаривался, пропаривался сперва с соляной кислотой для удаления азотной кислоты, и затем с водой для удаления соляной кислоты.

II. ОБРАБОТКА РАСТВОРА И ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРОПЕНТАМИНХЛОРИДА РОДИЯ [Rh₅NH₃Cl]_{Cl₂}

Полученный тем или иным из вышеописанных методов раствор, содержащий родий, иридий, следы платины, палладия и рутения наряду с небольшим количеством неблагородных металлов (медь, железо и др.), подвергается следующей переработке. К раствору прибавляется царская водка в количестве 20—25 см³ на каждые 100 г перерабатываемой черни для более полного окисления иридия в четырехвалентное состояние, и смесь кипятится в течение 40—45 минут. К еще кипящему раствору прибавляют твердый хлористый аммоний в количестве 250—300 г на каждый литр раствора или соответствующее количество насыщенного раствора его, и смесь выдерживают около полчаса при температуре 50—60°. Жидкость еще теплую (во избежание осаждения родиевой соли) быстро фильтруют с отсасыванием через бюхнеровскую воронку. На фильтре остается осадок, представляющий смесь хлороиридата и хлорплатината, содержащих некоторое количество хлорородиата аммония. Осадок промывается насыщенным раствором хлористого аммония до слаборозовой окраски у промывной жидкости. Осадок затем поступает в дальнейшую переработку на иридий и платину.

Для извлечения родия из фильтрата последний подвергается действию избытка амиака или углекислого амmonия с целью переведения хлорида родия в кристаллический малорастворимый хлорпентаминхлорид [Rh₅NH₃ Cl]_{Cl₂}.

Однако, в случае применения водного амиака для получения хлорпентаминхлорида, как показали мои опыты, необходимо соблюдать строго определенные условия, а именно, необходимо, чтобы в растворе, к которому приливается амиак, присутствовал хлористый аммоний в коли-

честве, примерно 20% от общего объема жидкости. Кроме того, необходимо полуторный или даже двойной объем теплого аммиака приливать к горячему родиевому раствору и притом возможно быстро. Только при соблюдении этих условий можно избежать образования вредного осадка гидрата окиси родия, который в дальнейшем чрезвычайно трудно реагирует с аммиаком.

Затем смесь нагревается до слабого кипения. При этом очень быстро наблюдается изменение цвета: красный раствор становится желтым; при дальнейшем кипячении из него начинают выпадать алмазноблестящие кристаллы пентаминовой соли родия $[Rh_5(NH_3)_5Cl]Cl_2$ светлого лимонно-желтого цвета. Когда уже не наблюдается более увеличения осадка пентаминовой соли, кипячение прекращают и после охлаждения раствор сливают с осадка. Последний проваривается 1—2 раза с разбавленной 1 : 2 соляной кислотой, отфильтровывается, промывается холодной разбавленной 1 : 10 соляной кислотой и под конец — спиртом. Выход технической пентаминовой соли родия достигает 80—85%.

Слитый с осадка раствор с целью выделения из него еще некоторого количества пентаминовой соли можно выпарить досуха и полученную массу извлечь горячей разбавленной 1 : 5 соляной кислотой. В остатке получается небольшое количество пентаминовой соли, правда, значительно уступающей по своей чистоте первой порции соли.

Как показали мои дальнейшие опыты, водный аммиак может быть с успехом заменен твердым углекислым аммонием; последний при нагревании в растворе распадается с образованием свободного аммиака, который таким образом и внедряется во внутреннюю сферу родиевого комплекса. Преимущество последнего метода заключается в том, что углекислый аммоний можно прибавлять к холодному (содержащему хлористый аммоний) родиевому раствору, избегая, таким образом, опасности потерь от разбрзгивания раствора; кроме того, углекислый аммоний можно прибавлять к родиевому раствору в твердом состоянии, что дает возможность избежать нежелательного увеличения объема реакционной смеси.

Получение пентаминовой соли по этому методу сводится к следующему. К холодному родиевому раствору, содержащему примерно 20—30 г металла в 1 л,¹ прибавляется твердый хлористый аммоний в таком количестве, чтобы образовался раствор, содержащий примерно около 20% его, и затем добавляется небольшими порциями (во избежание всепенивания, если раствор был несколько кислым) твердый углекислый аммоний в количестве, почти в $1\frac{1}{2}$ раза превышающем количество взятого хлористого аммония. Смесь нагревают в сосуде, закрытом стеклом или крышкою, в течение 2—3 часов, доводя под конец смесь до кипения. При этом очень скоро наблюдается перемена цвета: раствор становится желтым, и из него начинают выпадать алмазноблестящие кристаллы

¹ При среднем содержании платиновых металлов в «черни», равном 30—35%, следует так рассчитывать объем раствора, чтобы 50—60 г черни приходилось на 1 л раствора.

пентаминовой соли родия светло-лимонно-желтого цвета. Раствору дают охладиться и сливают его с осадка; последний нагревают до кипения с разбавленной 1 : 2 соляной кислотой и по охлаждении отфильтровывают и промывают холодной разбавленной (1 : 10) соляной кислотой. Аммиачный маточный раствор можно точно так же выпарить досуха и после извлечения из него разбавленной 1 : 5 соляной кислотой хлористого аммония и др. примесей, получить еще некоторое добавочное количество пентаминовой соли, правда, значительно более грязной, нежели первая порция соли.

Впрочем, поскольку при выпаривании маточного раствора всегда получается очень незначительное дополнительное количество пентаминовой соли и притом всегда очень загрязненной, можно маточный раствор не выпаривать, а просто по охлаждении подкислить соляной кислотой. Обычно в этих условиях пентаминовая соль выпадает практически на цело.

Опыты, проведенные мною совместно с А. В. Мироновым с целью сравнения указанных выше двух методов (с водным аммиаком и с углекислым амmonием) показали, что в смысле выходов и чистоты получаемого продукта (при условии дальнейшей одинаковой его очистки) эти методы являются практически одинаковыми; однако, высказанные выше соображения о возможности снижения общего объема растворов и избежании разбрзгивания, говорят за широкое применение углекислого аммония при выделении родия в виде пентаминовой соли.

Очистка пентаминовой соли родия

Полученный из платиновых остатков по одному из описанных выше методов хлорпентаминхлорид родия содержит всегда примесь иридия, палладия, меди, железа и пр. Он может быть очищен от этих примесей различными методами.

Для этой цели мною прежде всего испытывался метод кристаллизации хлорпентаминового хлорида родия из воды. Принимая во внимание некоторое различие в растворимости пентаминовых солей иридия и родия и пользуясь почти полной нерастворимостью последней в разбавленной соляной кислоте, можно было предположить, что, подвергая повторной кристаллизации техническую пентаминовую соль родия, удастся освободиться, по крайней мере, от главной массы наиболее трудно отделяемой примеси — пентаминовой иридевой соли. Был проделан ряд опытов, из которых я здесь приведу лишь несколько.

1) 11.30 г технической, неочищенной пентаминовой соли родия растворились при кипячении в 450 см³ воды. Кипящий раствор фильтровался через горячую воронку в смесь 75 см³ крепкой соляной кислоты (уд. в. 1.19) и 30 см³ воды (общий объем раствора 555 см³; содержание соляной кислоты в нем равно 5.98%). Через 5 минут еще горячий раствор сливался с выпавшего осадка. Дальнейшее прибавление в отдельной пробе крепкой соляной кислоты не вызывало видимого образования осадка пентаминовой соли; осадок отфильтровывался и промывался холодной разбавлен-

ной 1 : 10 соляной кислотой и под конец — спиртом. Высущенный осадок весил 9.03 г, что составляет 87.0% выхода.

2) Полученная соль была подвергнута повторной кристаллизации, для чего 9.03 г ее растворялись в 410 см³ кипящей воды и полученный раствор горячим фильтровался в смесь, состоящую из 50 см³ крепкой соляной кислоты и 25 см³ воды (общий объем раствора — 485 см³, содержание соляной кислоты в нем — 4.57%). Из горячего раствора выпало 7.88 г соли, что составляет 87.26% взятого количества.

3) 89.1 г более чистого по виду хлорпентаминохлорида после вторичной перекристаллизации дали 80.2 г соли, или 89.5% выхода.

Перекристаллизованные указанным образом образцы пентаминовой соли родия уже по внешнему виду заставляли предполагать значительное содержание в них примесей: все они имели красноватый оттенок вместо нормального лимонножелтого цвета, и соль, перекристаллизованная дважды, по внешнему виду почти совершенно не отличалась от соли, подвергшейся одной кристаллизации. Качественное испытание всех этих образцов (после их разрушения прокаливанием в токе хлора смеси их с хлористым натрием) указывало на значительное содержание в них иридия.

Таким образом, было показано, что простая перекристаллизация пентаминовой соли родия из воды, сопряженная в указанных условиях с потерей до 10—13% соли и приводящая к накоплению громадного количества отработанных растворов, не может служить методом ее очистки.

С целью проверки предложенного Н. Н. Барабошкиным метода очистки пентаминовой соли родия, основанного на растворении последней в 8%-ном растворе едкого натра при кипячении и последующей фильтрации полученного раствора в концентрированную соляную кислоту, мною совместно с А. В. Мироновым был проделан ряд опытов. Опыты показали, что хотя в этих условиях и получается значительное сокращение объемов жидкости, однако, при этом наблюдается частичное разрушение пентаминовой соли; кроме того, получающийся при этом продукт (хлорпентаминохлорид) не отличается чистотой и содержит примесь — иридий.

Далее, нами было показано, что даже если взять не 8%-ный, а 4%-ный раствор едкого натра и растворять в нем пентаминовую соль при кипячении, то все же происходит довольно глубокое изменение пентаминовой соли.

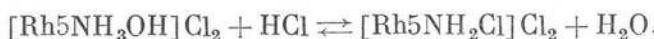
Для того, чтобы убедиться в справедливости высказанного предположения, что под влиянием NaOH происходит распад хлорпентаминохлорида и превращение его в какое-то новое, более бедное аммиаком соединение, нами был проделан следующий опыт.

Было взято 5 г достаточно чистой пентаминовой соли лимонножелтого цвета; эта соль кипятилась в течение 2 часов с 75 см³ 4%-ного раствора NaOH. Затем полученный раствор горячим профильтровывался и подкислялся соляной кислотой. Никакого осадка пентаминовой соли при этом не образовывалось. При последующем кипячении раствор сильно краснел, из него начинали выпадать крупные призматические кристаллы яркоожелтого цвета, ничем не отличающиеся при рассматривании под

микроскопом от тех, которые были нами получены при очистке грязной пентаминовой соли, когда мы случайно слишком долго нагревали ее в растворе едкого натра. Выход этой яркоокрашенной соли был 3.9 г.

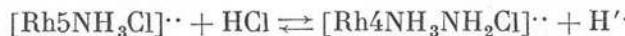
Таким образом, этим опытом мы ясно показали, что при очистке пентаминовой соли родия ее отнюдь нельзя кипятить и даже вообще долго нагревать с раствором NaOH и тем более — с крепким 8%-ным раствором.

Когда я очищаю пентаминовую соль, я растворяю ее, во-первых, не в 8%-ном, а в 3—4%-ном растворе NaOH , и, во-вторых, отнюдь не нагреваю до кипения. Достаточно взять на каждый грамм пентаминовой соли 10 см³ 3—4%-го раствора NaOH и нагреть его до 85—90°, чтобы взятая пентаминовая соль целиком растворилась. При больших количествах пентаминовой соли лучше даже сначала нагреть щелочной раствор до 90° и затем в него присыпать небольшими порциями пентаминовую соль, все время энергично перемешивая раствор и поддерживая температуру около 85—90° С, но не доводя его до кипения. Полученный раствор я фильтрую в горячем состоянии (во избежание кристаллизации соли) по возможности быстро прямо в ходинку соляную кислоту. При этом мгновенно выпадает очень мелкокристаллическая лимонно-желтого цвета неизмененная яхлорпентаминовая хлористая соль родия. Последующее прогревание полученной осадка со стоящим над ней кислым раствором представляется чрезвычайно полезным, так как 1) оно очищает осадок от примесей других металлов (Pd , Fe и др.) и 2) превращает гидроксо-соль, которая частично здесь может образоваться, обратно в хлорпентаминхлорид родия:

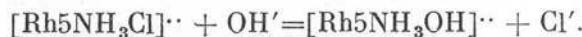


Однако, нужно заметить, что и этот метод очистки пентаминовой соли родия не освобождает ее от главной примеси — иридия.

Выше было указано, что при длительном кипячении пентаминовой соли родия с раствором едкого натра она претерпевает довольно глубокое изменение. Естественно было бы прежде всего предположить, что под влиянием гидроксильных ионов пентаминовая соль, отщепляя ион водорода, переходит в амидо-тетрамин:



Однако, невозможность обратного получения пентамина нагреванием с соляной кислотой и выделение запаха аммиака при кипячении раствора пентаминовой соли со щелочью указывают на то, что здесь реакция идет иначе, а именно под влиянием щелочи, повидимому, происходит не только замещение хлора гидроксилем



но и отщепление молекул аммиака с образованием продуктов более бедных им.

Чтобы показать, что при кипячении с раствором NaOH пентаминовая соль дает продукт более бедный аммиаком, нами был проделан ряд опытов

по превращению полученного соединения обратно в пентамин путем присоединения к нему аммиака. Рядом опытов удалось установить, что присоединение аммиака идет довольно легко, причем ярко-желтая соль превращается в светлый лимонно-желтый пентамин.

Наиболее удобным для этой цели является следующий рецепт: на 1 г желтой соли прибавляется 0.5 г (до 2.0 г) твердого углекислого аммония и 10 см³ воды, и смесь кипятится до тех пор, пока вся желтая соль не превратится в лимонно-желтый пентамин.

Состав получающейся желтой соли в настоящее время изучается. Хотя, как показали наши наблюдения, метод очистки пентаминовой соли путем переведения ее через гидроксо-соединения и не достигает своей цели, именно очистки ее от главной примеси — иридия, однако, в процессе очистки ее другими методами (см. ниже нитратный метод) он играет важную роль.

Для изыскания наиболее рационального метода очистки пентаминовой соли родия мною были проделаны следующие опыты с предложенным Иергенсеном (6) методом очистки пентаминовой соли родия $[Rh_5NH_3Cl]Cl_2$ путем переведения ее через ксантонитрат $[Rh_5NH_3NO_2](NO_3)_2$ в надежде одною этой сравнительно легко протекающей реакцией достигнуть получения чистой родиевой соли:

1) Опыт проделывался с очень чистою пентаминовою солью с целью определения процента потери соли при ее очистке через ксантонитрат.

11.57 г чистого хлорпентаминахлорида растворялось в 100 см³ 3%-ного раствора едкого натра при нагревании до 90°. Горячий раствор желтого цвета был отфильтрован от небольшой мути, и к нему было прибавлено 20 г твердой азотистонатриевой соли. Смесь снова нагревалась до полного растворения прибавленной соли. По охлаждении к раствору прибавлялась при энергичном перемешивании разбавленная 1:2 азотная кислота. Когда было прилито 70 см³ кислоты, вскипание раствора почти прекратилось. Всего было прибавлено 100 см³ разбавленной 1:2 азотной кислоты. Образовался чисто белый осадок ксантонитрата $(Rh_5NH_3NO_2)(NO_3)_2$; отстоявшийся раствор — почти бесцветен.

Отфильтрованный через 10—12 часов, промытый и высушенный осадок ксантонитрата весил 13.53 г, что составляет 96.16% теоретического количества. Полученная соль представляет мелкокристаллический пушистый порошок снежнобелого цвета.

2) 19.80 г красноватой технической пентаминовой соли, однажды перекристаллизованной из воды, растворялись в 175 см³ 3%-го раствора NaOH. При нагревании между 85° и 87°C начинается и быстро заканчивается растворение соли. К горячему раствору, обладающему цветом крепкого чая, было прибавлено 35 г твердого NaNO₂ и для растворения последнего смесь снова нагревалась до 90°. Вся операция с начала растворения пентаминовой соли и до конца растворения NaNO₂ продолжалась 30 мин. Горячий раствор был профильтрован и по охлаждении к нему прибавлялась небольшими порциями при энергичном перемешивании разбавленная 1:2 азотная кислота в количестве 250 см³. Через 10—12 часов полученный осадок желтого цвета отфильтровывался и промывался, как и в предыдущих опытах. Выход был 22.13 г (92% теор.). Полученная соль

растворялась в 300 см³ кипящей воды, и раствор фильтровался в 100 см³ холодной концентрированной HNO₃. Выпавший желтого цвета осадок ксантонитрата весил 21.64 г (потеря при перекристаллизации ксантонитрата составляет 6.44%).

3) 3.1 г очень грязной, неочищенной пентаминовой соли с сильно красноватым оттенком из различных маточных растворов от кристаллизации пентаминовых солей нагревались на электрической плитке с 40 см³ 3.5%-го раствора NaOH до полного растворения соли. К горячему раствору было прибавлено 6.3 г твердого NaNO₂. По растворении последнего и охлаждении к смеси было прибавлено 50 см³ разбавленной (1:1.5) азотной кислоты. Образовавшийся желтого цвета осадок через 10—12 часов был отфильтрован, промыт сперва разбавленной 1:2 азотной кислотой, затем спиртом. Вес сухого ксантонитрата — 3.5 г, что составляет 92.83% от теоретического количества.

4) С целью очистки полученный ксантонитрат, также как и в предыдущем опыте, подвергался перекристаллизации, для чего он растворялся в 40 см³ воды и раствор фильтровался горячим в 20 см³ крепкой азотной кислоты (уд. в. 1.38). По охлаждении выпавший осадок отфильтровывался и промывался сперва разбавленной (1:2) азотной кислотой, затем спиртом. Перекристаллизованный таким образом ксантонитрат весил 3.10 г (потеря при перекристаллизации — 11.4%). Цвет перекристаллизованного ксантонитрата остается таким же желтым, каким он был и до кристаллизации, что указывает на его недостаточную чистоту.

Из приведенных опытов 2 и 3 можно видеть, что очистка технической пентаминовой соли путем превращения ее в ксантонитрат не достигает цели даже в том случае, если применить дополнительную кристаллизацию полученного продукта из воды и азотной кислоты.

Желая добиться получения более чистого продукта, я сделал попытку превратить полученный ксантонитрат родия [Rh5NH₃NO₂](NO₃)₂ обратно в хлорохлорид [Rh5NH₃Cl]₂Cl₂. С этой целью мною были проделаны следующие опыты:

3.10 г ксантонитрата, полученного в 3-м опыте, кипятилось в течение 3 часов с разбавленной 1 : 1 соляной кислотой. Происходило выделение окислов азота; осадок при этом не растворялся, а постепенно изменял свой цвет соответственно изменению состава. По охлаждении осадок был отфильтрован, промыт и высушен. Вес осадка равнялся 2.06 г. Цвет его — бледный, грязновато-желтый. При дальнейшем кипячении с соляной кислотой соль продолжала выделять окислы азота, что указывало на то, что процесс замещения нитрогруппы хлором еще не закончился. Наряду с этим качественная проба показала в соли присутствие иридия.

В другом опыте 2.58 г ксантонитрата кипятилось с 50 см³ разбавленной 1:1 соляной кислоты в течение 6 часов. Полученная в результате этого соль по внешнему виду мало напоминала хлорпентаминхлорид: она имела грязножелтый цвет, и кристаллы ее не обладали характерным для кристаллов хлорпентаминхлорида блеском. Из взятых 2.58 г ксантонитрата теоретически должно было бы получиться 2.11, в моем же опыте было получено 2.40 г соли, т. е. на 13.8% больше теоретического количества, что указы-

вает на то, что даже после 6-часового кипячения с соляной кислотой не все нитрогруппы ксанто-соли заместились хлором.

В дальнейшем была сделана попытка найти более легкий путь превращения ксантонитрата в хлорохлорид. С этой целью я превратил ксанто-нитрат сперва в сульфат, а затем уже в хлоро-хлорид. Вот результаты одного из моих опытов.

1.0 г ксантонитрата растворялся в 5 см³ концентрированной серной кислоты при нагревании на электрической плитке. При этом происходило энергичное выделение окислов азота. К полученному раствору было осторожно прибавлено 25 см³ воды и смесь охлаждена. По охлаждении осадка не обнаружилось; раствор окрашен в ярко-желтый цвет. Избыток серной кислоты был нейтрализован (до очень слабо кислой реакции) аммиаком и раствор кипятился с избытком соляной кислоты в течение 15—20 минут. По охлаждении было отфильтровано 0.58 г яркоокрашенной в желтый цвет соли, по внешнему виду совершенно не напоминающей хлорпентамихлорида.

Последней попыткой облегчить процесс превращения ксанто-соли в пурпуро-хлорид был следующий опыт:

2.0 г грязного ксантонитрата нагревались на электрической плитке с 25 см³ воды и 15 см³ 7%-ного раствора NaOH. При 85°C вся соль целиком растворилась. К горячему раствору было прибавлено 40 см³ разбавленной (1:1) соляной кислоты, и смесь кипятилась в течение 15—30 минут. Раствор при этом постепенно желтел, из него выделялись окислы азота и по мере дальнейшего кипячения выделились светло-желтые, блестящие кристаллы хлорида. По охлаждении осадок был отфильтрован, промыт и взвешен. Выход — 1.51 г. Из маточного раствора при дальнейшем кипячении с прибавлением новых количеств соляной кислоты никаких кристаллов более не выделялось. Если считать, что выделившийся продукт представляет хлорохлорид [Rh₅NH₃Cl]Cl₂, то выход его составляет 90.5% теоретического. Однако, по внешнему виду полученный продукт отличается от хлорохлорида: цвет его значительно более ярко-желтый, нежели цвет нормального хлорохлорида. Испытание этого продукта показало присутствие в нем заметных количеств иридия.

Таким образом, из приведенных здесь опытов можно видеть, что «нитритный» метод очистки технической пентаминовой соли родия является неудовлетворительным, во-первых, вследствие своей громоздкости и длительности, во-вторых, вследствие большого расхода реагентов и, наконец, вследствие недостаточной чистоты получаемого конечного продукта.

С целью проверки имеющегося в литературе (Иёргенсен, 4) нитратного метода на чистоту получаемого продукта, а также с целью выяснения процента потери металла при процессе переведения хлорида [Rh₅NH₂Cl]Cl₂ в нитрат [Rh₅NH₃Cl](NO₃)₂ и обратном переходе от полученного нитрата к хлориду мною был проделан ряд опытов.

1) 28.29 г хлорида (Rh₅NH₂Cl)Cl₂ нагревались на электрической плитке при частом перемешивании в течение 6 часов с 300 см³ концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1.38).

Однако, даже через 6 часов нагревания не удалось добиться полного исчезновения ионов хлора. Тогда смесь была доведена до кипения, которое поддерживалось в течение 15 минут. После этого реакция на ион Cl' исчезла. К охлажденной смеси был прибавлен равный объем воды, и смесь оставалась стоять в течение 12 часов. Выпавший осадок отфильтровывался и промывался сперва разбавленной 1 : 2 азотной кислотой и затем спиртом. Сухой нитрат $[\text{Rh}_5\text{NH}_3\text{Cl}] (\text{NO}_3)_2$ весил 33.38 г, что составляет 97.55% теоретического количества.

2) 51.21 г пентами nhлорида обрабатывались на водяной бане 510 см³ концентрированной азотной кислоты в течение 12 часов. Реакция с раствором AgNO_3 все еще указывала на присутствие ионов хлора. Тогда смесь подвергалась еще кипячению в течение 25 минут, после чего хлор-ион исчез. К горячей смеси, на дне которой был уже осадок нитрата $[\text{Rh}_5\text{NH}_3\text{Cl}] (\text{NO}_3)_2$, был прибавлен равный объем воды, и смесь была охлаждена. Отстоявшийся раствор был слит с осадка, осадок промыт сперва декантацией, а затем на фильтре разбавленной 1 : 1½ азотной кислотой (промывных вод было собрано 800—900 см³) и под конец — спиртом. Полученный таким образом нитрат весил 59.53 г, что составляет 93.51 теоретического количества.

3) 79.0 г дважды перекристаллизованного хлорида $[\text{Rh}_5\text{NH}_3\text{Cl}] \text{Cl}_2$ нагревалось с 1000 см³ крепкой азотной кислоты уд. в. 1.38 в течение 3½ часов и затем при кипячении в течение 20 минут, после чего смесь разбавлялась равным объемом воды и охлаждалась. Выделившийся нитрат весил 91.20 г (97.59% выхода).

4) Хлорид $[\text{Rh}_5\text{NH}_3\text{Cl}] \text{Cl}_2$, однажды уже очищенный через нитрат, в количестве 68.96 г обрабатывался 750 см³ крепкой азотной кислоты (уд. в. 1.38) при кипячении в течение 2 часов. Затем смесь была разбавлена равным объемом воды, и по охлаждении из нее выделено 78.42 г нитрата, что соответствует 97.34% теор.

Эти опыты показывают, что 1) выход нитрата из хлорида колеблется около 97—98% (в среднем 97.50%) теоретического,¹ 2) длительность нагревания с азотной кислотой нисколько не отражается на выходе нитрата и 3) что без особого ущерба длительное нагревание может быть заменено более кратковременным кипячением смеси и что кипячение во всяком случае не вредит дальнейшему ходу очистки соли.

Дальнейшие опыты были проделаны с целью определения процента потери при переходе от нитрата обратно к хлориду.

1) Нитраты, полученные в предыдущих опытах 1 и 2, были соединены вместе в количестве 92.91 г и были растворены в 1100 см³ горячей (85°) воды. Горячий раствор фильтровался в разбавленную соляную кислоту (2 объема кислоты + 1 объем воды). Далее горячий раствор был слит с образовавшегося осадка хлорида $[\text{Rh}_5\text{NH}_3\text{Cl}] \text{Cl}_2$ и последний был промыт холодной разбавленной (1 : 2) соляной кислотой и затем спиртом.

¹ Само собою разумеется, что, поскольку анализ полученного нитрата проделан не был, нельзя быть уверенным, что здесь получается нитрат $[\text{Rh}_5\text{NH}_3\text{Cl}] (\text{NO}_3)_2$; вполне возможно, что здесь образуется частично нитрато-нитрат $[\text{Rh}_5\text{NH}_3\text{NO}_3] (\text{NO}_3)_2$.

Таким образом, было получено 68.96 г хлорида, что составляет 87.61% теоретического количества.

2) 91.20 г нитрата (см. опыт № 3 получения нитрата) растворялись в 1 350 см³ горячей воды и фильтровались в 400 см³ крепкой соляной кислоты (уд. в. 1.19). Из горячего раствора¹ было выделено 74.76 г хлорида, что составляет 96.75% теоретического количества.

3) Раствор 78.42 г нитрата (см. опыт 4 получения нитрата) в 900 см³ горячей воды фильтровался в 200 см³ крепкой соляной кислоты (содержание соляной кислоты в полученном растворе 8.06%). Горячий раствор был слит с выпавшего осадка хлорида, который после промывания холонной разбавленной 1:2 соляной кислотою и спиртом и высушивания весил 59.96 г. Выход хлорида из нитрата составляет 90.25% теоретического.

4) 21.87 г грязного нитрата (красноватого цвета) растворялись в 200 см³ горячей (82—85°) воды, и раствор был профильтрован в 70 см³ крепкой соляной кислоты (уд. в. 1.19). Полученный горячий раствор (содержание соляной кислоты в нем равно 11.49%) был слит и осадок промыт разбавленной 1 : 2 соляной кислотою (сперва декантацией, а затем на фильтре) и под конец — спиртом. Сухой хлорид весил 17.50 г, что составляет 94.45% теоретического количества.

5) 14.45 г грязного нитрата розоватого цвета растворялись в 145 см³ горячей (85°) воды, и раствор фильтровался в 45 см³ крепкой соляной кислоты. Через 5 минут горячий солянокислый раствор (содержащий 10.5% HCl) отфильтровывался, и осадок промывался 50—70 см³ разбавленной 1 : 2 соляной кислотою и под конец — спиртом. Выход хлорида — 11.54 г, что составляет 94.26% теоретического количества.

Из полученных данных видно, что выход хлорида [Rh5NH₃Cl]Cl₂ из нитрата [Rh5NH₃Cl](NO₃)₂ может быть доведен до 95—96% теоретического. Что же касается чистоты получаемого при этом продукта, то нужно отметить, что качественное испытание показало отсутствие в нем иридия. Таким образом, нужно придти к заключению, что при процессе превращения хлорпентаминхлорида в нитрат образующаяся при этом согласно уравнению:



царская водка окисляет иридий до четырехвалентного состояния, разрушая его пентаминовую соль [Ir5NH₃Cl]Cl₂ и переводя его в растворимые соединения, которые дальше уже не осаждаются из раствора соляной кислотой и могут быть, таким образом, отделены от родия.

Хотя подобная очистка и связана с потерей некоторого количества пентаминовой соли родия, достигающей 8—10%, однако, эта потеря в значительной мере искупается чистотою того продукта, который может быть получен в результате однократной очистки. Применяя же двукратную очистку пентаминовой соли через нитрат, можно получить химически чистый родий².

¹ Содержание соляной кислоты в растворе составляет 10.12%.

² См. конец настоящей статьи, стр. 94.

В дальнейшем мне представлялось интересным сделать попытку снизить количество расходуемой на переведение хлорпентамихлорида $[Rh_5NH_3Cl]Cl_2$ в нитрат $[Rh\ 5NH_3Cl](NO_3)_2$ азотной кислоты и довести его до минимума.

В этой части работы мне существенную помощь оказал опять А. В. Миронов.

Для опытов мы брали довольно чистую техническую пентаминовую соль родия светлого лимонно-желтого цвета, однажды уже очищенную растворением в $NaOH$ и фильтрацией полученного раствора в HCl .

Нами были проделаны следующие опыты:

1) 482 г пентамихлорида обрабатывалось при нагревании 48.2 см³ крепкой азотной кислоты (на 1 г соли бралось 10 см³ HNO_3) сперва на водяной бане 45 мин., а затем при кипячении до исчезновения реакции на ион хлора. Смесь разбавлялась равным объемом воды и охлаждалась. Выпавший белый с яблочнозеленым оттенком нитрат промывался сперва декантацией, разбавленной 1 : 2 HNO_3 и затем на фильтре спиртом. Выход нитрата 5.6 г.

При обратном переведении нитрата в хлорид обычным способом было получено 4.53 г мелкокристаллического хлорохлорида светлого лимонно-желтого цвета. Потеря при очистке составляет 6.0%.

2) 4.82 г пентамихлорида обрабатывалось при нагревании 36 см³ крепкой азотной кислоты до исчезновения реакции на ион хлора (на 1 г соли 7.5 см³ HNO_3). Вытеснение хлора здесь прошло так же легко и в тот же самый промежуток времени, как и в опыте 1, когда на 1 г соли бралось 10 см³ HNO_3 .

Выход нитрата составлял 5.65 г. Обратно было получено 4.51 г хлорида светло-лимонно-желтого цвета, по внешнему виду ничем не отличающегося от хлорида в опыте 1. Потеря при очистке — 6.0%.

3) 4.82 г пентамихлорида обрабатывалось при нагревании 24 см³ крепкой HNO_3 (на 1 г соли 5 см³ HNO_3) до исчезновения реакции на ион хлора. Здесь точно так же, как и в предыдущих случаях, вытеснение хлора прошло довольно легко и в одинаковый же промежуток времени. Выход нитрата 5.7 г. Обратно хлорида было получено 4.52 г. Цвет его, как будто, еще лучше, нежели в двух первых опытах. Потеря при очистке 6.0%.

Таким образом, этими опытами нам удалось показать, что количество азотной кислоты, необходимой для очистки пентаминовой соли родия, может быть без ущерба снижено, по крайней мере, на половину (а именно: на 1 г соли достаточно 5 см³ азотной кислоты). Кроме того, этими опытами мы еще раз подтвердили, что потеря пентаминовой соли, как таковой (не считая примесей), при подобной очистке очень невелика (6%).

Для того, чтобы убедиться, что количество азотной кислоты можно еще более снизить, доведя его до 3 см³ на 1 г соли, нами были поставлены еще два дополнительных опыта, которые попутно должны были решить вопрос о том, можно ли вообще этим методом очистить очень грязную пентаминовую соль, в роде той (с лиловым оттенком), которая нами была получена непосредственно из очень грязных исходных продуктов.

1) Для опыта было взято 3.0 г пентаминовой соли с лиловым оттенком (см. выше) и обработано при нагревании 30 см³ крепкой азотной кислоты (на 1 г соли 10 см² HNO₃) до исчезновения реакции на ион хлора. Кислота оказалась сравнительно слабо окрашенной. По окончании реакции смесь разбавлялась равным объемом воды и охлаждалась. Выпадал осадок нитрата, который как всегда, промывался декантацией разбавленной 1 : 2 азотной кислотой. Вес его был равен 3.42 г. Цвет несколько ненормальный, с лиловым оттенком.

При переведении полученного нитрата обратно в хлорид (обычным способом) последний был получен, по крайней мере, по внешнему виду, в очень чистом состоянии, — отличного светло-лимонножелтого цвета, что говорит за то, что очистка очень грязной пентаминовой соли «нитратным» методом в его обычной форме (применяя 10-кратное количество HNO₃) дает очень чистый продукт. Маточный раствор из-под хлорида был несколько окрашен в желтый цвет. Выход хлорида 2.77 г.

2) 5 г той же пентаминовой соли, которая была применена в 1-м опыте, нагревалась с 15 см³ азотной кислоты (на 1 г соли 3 см³ азотной кислоты) до исчезновения реакции на хлор, на что потребовалось ровно столько же времени, как и в 1-м опыте. Кислота была окрашена сравнительно мало. После разбавления водою и охлаждения из раствора было выделено 5.79 г нитрата, цвет которого ничем не отличался от нитрата, полученного в 1-м опыте.

Нитрат далее, как обычно, был превращен в хлорид, которого было получено 4.47 г. Цвет его, как и в 1-м опыте, отличный светло-лимонножелтый. Маточный раствор из-под хлорида несколько более окрашен в желтый цвет, нежели в 1-м опыте.

Таким образом, оба поставленных нами вопроса этими опытами были решены в положительном смысле, а именно: что применяя нитратный метод очистки, можно вообще получить, повидимому, очень чистую пентаминовую соль родия, и, во-вторых, что количество азотной кислоты, расходуемой на очистку, может быть сведено до минимума (не более 3 см³ азотной кислоты на 1 г соли), а быть может, и еще менее — до 1 см³ азотной кислоты на 1 г соли, применяя некоторое разбавление кислоты водою во избежание образования во время реакции слишком густых смесей.

Следует однако добавить, что при переведении хлорида в нитрат, как я уже об этом ранее писал, необходимо, чтобы очищаемая пентаминовая соль была предварительно хорошо проварена с соляной кислотой и еще лучше, — сперва очищена с помощью NaOH, а потом уже прогрета с соляной кислотой, так как в противном случае есть опасность образования нитрато-нитрата [Rh₅NH₃NO₃](NO₃)₂ в отличие от хлоронитрата [Rh₅NH₃Cl](NO₃)₂, очень мало растворимого в горячей воде. Кроме того, при употреблении небольших количеств азотной кислоты по сравнению со взятой для очистки пентаминовой солью, для ускорения процесса вытеснения хлора, может быть, лучше прибавлять пентаминовую соль небольшими порциями к предварительно нагретой почти до кипения азотной кислоте и возможно чаще перемешивать реакционную смесь.

Как известно, для превращения пентаминовой соли родия в металл соль подвергается осторожному прокаливанию.

Однако, получающийся при этом металл всегда оказывается частично окисленным, поэтому он для восстановления прокаливается в токе водорода и охлаждается в токе CO_2 .

Для иллюстрации получения пентаминовой соли родия обоими описанными выше методами я приведу здесь описание двух опытов, проведенных мною совместно с А. В. Мироновым в лаборатории Платинового института.

Для опыта бралось 40 г черни, содержащей 22.3% родия (при общем содержании благородных металлов в 31.58%). Чернь переводилась в растворимое состояние методом спекания с перекисью бария. Полученный после удаления ионов Ba^{++} и избытка кислот раствор платиновых металлов, объем которого был равен 360 см³, нагревался до 80° С, и к нему прибавлялось 250 см³ 25%-го раствора хлористого аммония. Выпавший по охлаждении осадок двойных хлоридов платиновых металлов (вес 4.9 г) отфильтровывался, и раствор несколько выпаривался. При охлаждении выпал кристаллический осадок нечистого хлорородиата аммония.

Последний промывался небольшим количеством крепкого раствора хлористого аммония. Промывные воды были собраны отдельно; из них впоследствии было выделено 0.3 г грязной пентаминовой соли, которая при очистке через нитрат дала 0.15 г чистой соли.

Полученный нечистый хлорородиат аммония (несколько влажный) весил 30.9 г. Он разделялся пополам по 15.45 г. Каждая порция растворялась в 150 см³ воды.

1) К 150 см³ полученного таким образом раствора, содержащего 15.45 г нечистого хлорородиата аммония, прибавлялось 30 г твердого хлористого аммония. Смесь нагревалась почти до кипения, и к ней добавлялось 200 см³ горячего крепкого водного аммиака. Смесь кипятилась на электрической плитке в течение около 1½ часов. При этом происходило упаривание раствора, примерно на 1/3, и запах аммиака почти совершенно исчезал. По охладению было прибавлено 20 см³ крепкой соляной кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровывался, промывался разбавленной соляной кислотой и спиртом. Выход грязной соли 9.62 г. Цвет соли светло-желтый. Для очистки полученная соль растворялась в 100 см³ 4%-го раствора NaOH при нагревании, и раствор профильтровывался в 20 см³ крепкой соляной кислоты. Смесь была прогрета некоторое время с соляной кислотой и оставлена охлаждаться. Выход очищенной таким образом соли равен 8.5 г. Цвет лимонножелтый, хороший.

Маточный раствор из-под выпавшей первоначально пентаминовой соли, окрашенный в красновато-желтый цвет, при выпаривании выделил еще 0.72 г желтого осадка, который после очистки при помощи NaOH дал 0.42 г пентаминовой соли.

2) Параллельно был проведен опыт с таким же количеством родиевого раствора, ис с применением твердого углекислого аммония.

К 150 см³ родиевого раствора было прибавлено 30 г твердого хлористого аммония и 50 г твердого углекислого аммония. Смесь нагревалась в течение того же периода времени (1½ часа) до кипения.

Выход грязной пентаминовой соли здесь был равен 9.67 г. Маточный раствор, чистого лимонно-желтого цвета, при охлаждении и стоянии не выделяет никаких кристаллов.

После очистки с помощью NaOH (в одинаковых условиях с 1-м опытом) 9.67 г грязной соли было получено 8.10 г очищенной пентаминовой соли. Из маточного раствора из-под 9.67 г соли при выпаривании было получено еще 0.95 г соли, которые после очистки с NaOH и HCl дали 0.70 г очищенной соли, цвет которой, правда, был несколько красноват. Таким образом, общий выход очищенной пентаминовой соли в этой операции оказался равным $8.10 + 0.70 = 8.80$ г.

Из этих двух опытов видно, что количества полученных солей и их чистота практически одинаковы (1-й опыт — 8.92 г и 2-й опыт — 8.80 г).

Далее мне хотелось провести опыт выделения пентаминовой соли родия прямо из грязного раствора, полученного из черни, не производя предварительного выделения кристаллического хлорородиата аммония, для того чтобы сравнить количество полученной при этом пентаминовой соли с количеством ее, полученным из предварительно выкристаллизованного хлорородиата. Для этой цели мы произвели переработку второй порции первоначального родиевого раствора.

Как и в первом случае, здесь мы брали 330 см³ грязного родиевого раствора, полученного путем переведения очищенной черни в раствор и содержащего около 40 г металлов, прибавляли к нему 250 см³ 25%-го раствора хлористого аммония и отфильтровывали по охлаждению его выделившиеся двойные хлориды платины и иридия. Последних было получено 4.8 г.

После отделения двойных хлоридов к раствору, содержащему уже 62.5 г хлористого аммония, было добавлено еще 87.5 г твердого хлористого аммония, для того чтобы довести общую концентрацию его в растворе до 20%, и затем было прибавлено 170 г твердого углекислого аммония.¹ Из них первые 20 г пошли на нейтрализацию кислот, содержащихся в растворе.

Смесь подвергалась кипячению. Уже через 1 час появились на дне лимонно-желтые кристаллы пентаминовой соли родия. Нагревание продолжалось всего 3½ часа. Горячий раствор был слит с кристаллами, последние промывались декантацией, холодным 42,5%-ным раствором хлористого аммония, затем на фильтре разбавленной соляной кислотой и, наконец, спиртом. Выход соли 15.3 г, цвет ее — светло-лимонно-желтый с некоторым сероватым оттенком.

Соль растворялась в 150 см³ 4%-го раствора NaOH, и горячий раствор фильтровался в 80 см³ крепкой соляной кислоты. Выпавшая соль прогревалась около 1 часа на водяной бане вместе со стоящим над ней кислым раствором. Однако, цвет полученной соли все же остался несколько более светлым, нежели обычно. Выход такой соли составлял 14.46 г.

¹ Это количество углекислого аммония можно было бы еще несколько снизить, нейтрализуя сперва раствор содою или едким натром.

Слитый с первоначально образовавшихся кристаллов горячий аммиачный раствор подкислялся соляной кислотой и оставлялся до следующего дня охлаждаться. На другой день из него выпало еще 8.6 г грязного осадка буро-оранжевого цвета.

Если бы мы при очистке с NaOH и HCl полученных 8.6 г пентаминовой соли случайно не перевели в раствор соединение более бедное аммиаком (подвергая кипячению с более крепкой, чем обычно, щелочью), то мы имели бы еще, по крайней мере, 5 г очищенной пентаминовой соли. Кроме того, мы могли бы иметь еще около 0.8 г соли, если бы взяли не 330 cm^3 , а 360 cm^3 первоначального раствора, как это мы сделали в первом опыте.

Таким образом, общий выход очищенной пентаминовой соли родия из взятых 360 cm^3 грязного раствора (заключавшего 40 г металлов) был бы в этом случае равен $14.46 + 5.0 + 0.8 = 20.26$ г.

Это указывает на то, что можно получить, повидимому, той же степени чистоты (по крайней мере, если судить по цвету соли) пентаминовую соль родия прямо из грязного раствора, полученного из черни, и притом в количестве большем, нежели в случае предварительного выкристаллизования хлорородиата.¹ Последняя операция вряд ли вообще целесообразна, так как она не достигает основной цели — отделения иридия: как показывают данные анализа, выкристаллизовывающийся хлорородиат аммония обычно содержит до 6—7% иридия.

Что же касается количества углекислого аммония, расходуемого мною на выделение родия из грязных растворов, то оно, несомненно, может быть значительно снижено, на что указывает, например, приведенная ниже операция выделения пентаминовой соли родия из очень грязного раствора, где количество углекислого аммония взято даже меньше, нежели в опыте с выкристаллизованным хлорородиатом аммония. Надо полагать, что количество твердого углекислого аммония может быть снижено до 6—8 г на 1 г смеси металлов.

При сравнении результатов этих двух опытов видно, что из первой порции, содержащей 40 г «черни» или соответственно 8.92 г чистого родия, при упаривании раствора было получено 30.9 г нечистого хлорородиата аммония, которые дали $8.92 + 8.80 = 17.72$ г очищенной через NaOH и HCl пентаминовой соли. Из второй порции, содержащей то же количество родия без предварительной кристаллизации хлорородиата аммония, было получено 20.26 г очищенной через NaOH и HCl пентаминовой соли. Из них 14.46 г соли были далее очищены через нитрат и дали 13.56 г чистой пентаминовой соли. На этом основании можно сказать, что если бы таким же образом была очищена через нитрат вся полученная из второй порции пентаминовая соль (20.26 г), то из нее можно было бы получить около 19.0 г чистой соли, что дало бы около 6.5 г чистого родия, т. е. 74.5% от исходного его содержания в перерабатываемой «черни».

Если же предварительно выкристаллизовать грязный хлорородиат аммония (см. 1-й опыт), то таким образом можно получить только 17.74 г

¹ В этом последнем случае было получено $8.9 + 8.80$ г = 17.72 г пентаминовой соли (см. выше).

очищенной через нитрат пентаминовой соли, что соответствует 5.87 г чистого родия, т. е. 65.8% от исходного его содержания в перерабатываемом материале.

Новая операция выделения родия в виде пентаминовой соли

Целью этой операции была повторная проверка в несколько большем масштабе всех деталей проведенных нами предыдущих процессов и закрепление выработанной методики.

Материалом для этой операции служил очень грязный хлорородиат аммония в виде лилово-красного мелкокристаллического порошка, анализ которого показал в нем следующее содержание благородных металлов: Rh — 21.85%, Pt — 0.02%, Ir — 4.53%, Pd — 0.09% и Au — 0.04%.

140 г такого хлорородиата растворялось в 1400 см³ воды и к ним было прибавлено 280 г NH₄Cl (для образования 20%-го раствора) и 420 г твердого углекислого аммония (количество несколько меньшее, чем в 1-й операции). Смесь кипятилась на электрической плитке в течение 4 часов. Часть раствора при этом выпаривалась, и аммиак почти весь удалялся. Горячий раствор темнолилового цвета был слит с осадка (темного серо-лилового цвета), и последний промывался несколько раз декантацией 10%-ным раствором NH₄Cl и затем прогрет на водяной бане в течение около 1/2 часа с разбавленной 1 : 1 соляной кислотой. Осадок отфильтровывался, промывался разбавленной 1 : 10 соляной кислотой и затем спиртом. Выход 76.2 г. Цвет осадка серо-лиловый.

Слитый с кристаллов аммиачный раствор охлаждался и затем подкипаялся соляной кислотой. При этом из него выпало 7.2 г соли 2-го сорта. Через ночь выпало еще 6.6 г соли 3-го сорта.

Полученные 76.2 г соли 1-го сорта понемногу бросались в 735 см³ нагретого до 90° 4%-го раствора NaOH, и по растворении всей соли полученный раствор был профильтрован в 250 см³ крепкой соляной кислоты. Выход перекристаллизованной соли 1-го сорта 72.3 г, потеря 4%. Цвет светлолилово-серый.

2-й сорт соли (7.2 г) после такой-же очистки дал 4.2 г соли.

3-й сорт (6.6 г), после очистки с NaOH и HCl дополнительно очищался через нитрат (которого было получено 3.2 г) и дал очень чистого по цвету (светло-лимонно-желтого) хлорида 1.8 г; 1-й сорт очищался далее через нитрат следующим образом: 72.3 г соли нагревалось с 220 см³ крепкой HNO₃ в течение 2 часов до исчезновения реакции на хлор во взятой пробе. Темный лилово-красный раствор разбавлялся равным объемом воды и охлаждался под краном. С выпавшего и отстоявшегося серо-лилового осадка раствор сливался, и осадок несколько раз промывался холодной разбавленной 1 : 2 азотной кислотой, которая каждый раз извлекала большое количество какого-то окрашенного в яркий лилово-красный цвет соединения. Однако нам не удалось добиться получения совершенно бесцветных промывных жидкостей, и мы из боязни растворить нитрат прекратили промывание. Отфильтрованный и высушенный осадок был светлолилово-серого цвета. Вес его равен 79.4 г.

Полученные 79.4 г нитрата растворялись в 800 см³ нагретой до 90—95° воды и раствор фильтровался в 240 см³ крепкой соляной кислоты. Выпало 62.15 г хлорида, цвет которого оказался несколько необычным — с розовато-белым оттенком, что как будто указывало на содержащуюся в нем примесь. Однако, анализ, произведененный председателем Аналитической комиссии Платинового института Б. Г. Карповым, показал, что эта соль исключительно чиста: она содержит лишь 0.0043% Pt+Pd, совершенно не содержит иридия и содержит лишь незначительные следы неблагородных металлов.¹

Таким образом даже из крайне грязного материала, в котором содержится очень большое по сравнению с родием количество иридия (в нашем опыте отношение иридия к родию было Ir : Rh=1 : 4.43), предлагаемым методом можно получить очень чистый родий и притом с выходом, достигающим 75% теоретического количества.

Поступило в редакцию 17 мая 1935 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wöhler, Ann. Ph. Chem. Pogg., 31, 161, (1834); Клаус К. Материалы к химии платиновых металлов. Изв. Плат. инст., вып. 6, стр. 195.
2. Bunsen, An. Chem. Pharm. Lieb, 146, 265 (1869).
3. S. Claire Deville et Debray. Du platine et des métaux qui l'accompagnent. Ann. chim. phys., [3], 56, 385 (1859).
4. Jörgensen. Reines Rhodium, Ztschr. anorg. Ch. 34, 82 (1903).
5. См. Duparc L. et m-lle Tikonovitz h. Le platine et les gîtes platinifères de l'Oural et du Monde. 1920, Genève. Сокращенный русский перевод в Изв. Платин. инст., вып. 5, стр. 323.
6. Jörgensen, Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen, J. prakt. Chem. [2] 34, 410 (886).

¹ При другой операции, проведенной в еще большем масштабе, нам таким образом удалось получить из «черни» родий, содержащий лишь 0.07% иридия и не содержащий никаких других примесей. При повторной очистке через нитрат полученной таким образом пентамииновой соли нами был получен родий, в котором анализом не удалось обнаружить даже и следов иридия.