

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ

О ДЕЙСТВИИ АММИАКА НА РАСТВОРЫ ХЛОРИСТОГО РОДИЯ

«Bekanntlich gehört die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorverbindungen des Platins und der Platinmetalle zu einem der interessantesten Capitel der anorganischen Chemie».

(T. Wilm. Zur Chemie der Platinmetalle, S. 42)

Несмотря на то, что реакция действия аммиака на растворы хлоридов платиновых металлов изучается уже почти полтора столетия, тем не менее мы не можем сказать, что характер этой реакции нами детально изучен. И чем больше мы эту реакцию изучаем, тем больше приходим к заключению, что и до настоящего дня она еще остается мало изученною. Последнее в особенности относится к реакции действия аммиака на растворы хлоридов родия. Изучению этого вопроса и посвящена настоящая статья.

Вокелен (1) первый наблюдал, что при действии аммиака на хлориды родия может быть получена желтая кристаллическая соль, которую он, однако, не анализировал.

Далее, Берцелиус (2) также наблюдал, что при действии избытка аммиака на раствор хлорородиата последний мало по малу теряет свой цвет и становится желтым. В то же время из раствора выпадает осадок «аммиачной окиси родия и в растворе остается основная двойная соль». При выпаривании досуха и обработке остатка водою последний нацело не растворяется и в остатке получается желтый порошок, который, по мнению Берцелиуса, представляет «соединение хлористого аммония с окисью родия».

К. Клаус (3) также говорит, что при действии аммиака на раствор какого-либо хлорородиата красная жидкость по прошествии некоторого времени мутнеет, затем становится лимонножелтою и из нее выпадает осадок гидрата окиси родия. Он говорит, что если раствор хлорородиата натрия осаждать аммиаком, избегая значительного избытка последнего, то выпадает лимонножелтый гидрат окиси родия, к которому примешано лишь небольшое количество аммиачного соединения хлорида родия.

Клаус отмечает, что на основании изучения свойств этого вещества Берцелиус сделал ошибочное заключение, будто оно должно быть соединением окиси родия с аммиаком, и считает это заключение

неправдоподобным уже по одному тому, что соединение окиси родия с аммиаком растворимо в воде и представляет сильное основание.

«Анализ этого вещества, — пишет Клаус, — установил его истинную природу: 1.004 г этого соединения дали 0.588 г металла, 0.020 г аммиака и 0.048 г хлора; таким образом, оно содержало 58.8% металла, т. е. почти столько же, сколько чистый гидрат окиси родия». Клаус отмечает, что жидкость, из которой была осаждена аммиаком окись родия, окрашена в яркожелтый цвет и «содержит еще много родия в растворенном состоянии в форме аммиачного хлористого родия или, что более вероятно, в виде аммиачной окиси родия». Последняя представляет сильное основание и разлагает при нагревании хлористый аммоний с выделением аммиака, причем сама при этом переходит в хлористое или, вернее, в аммиачное хлористое соединение. «Вот почему, — пишет Клаус, — если жидкость выпарить досуха, то получается масса, из которой вода извлекает хлористый аммоний, оставляя трудно растворимый лимонно-желтый кристаллический аммиачный хлористый родий $\text{Rh}_2\text{Cl}_3 + 5\text{NH}_3$ ».¹

По мнению К. Клауса, действие аммиака на родиевую соль заключается в следующем: аммиак сперва осаждает гидрат окиси родия, причем в результате обменного разложения, наряду с последним образуется также хлористый аммоний; образовавшийся гидрат окиси родия отчасти осаждается как таковой, отчасти соединяется с избытком аммиака, образуя аммиачное основание родия, которое далее действует, как это выше было указано, на хлористый аммоний, образуя труднорастворимый хлорпентаминхлорид $[\text{Rh}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Малая растворимость этого соединения говорит в пользу мнения Клауса, так как если бы аммиак непосредственно связывался с хлористым родием, то полученный пентаминхлорид должен был бы уже в начале реакции выделяться из раствора, чего на самом деле не наблюдается. Далее, Клаус отмечает чрезвычайно интересное обстоятельство. «Если к разбавленному родиевому раствору, — говорит он, — прибавить много аммиака, то почти все растворяется, и лишь незначительная муть указывает на образование осадка. При выпаривании этот раствор нацело переходит в хлорпентаминхлорид родия».

Вильм (4), также изучавший действие аммиака на растворы хлористого родия, указывает на крайнюю изменчивость состава того осадка, который при этом (на ряду с темным раствором, содержащим хлорид некоторого родиевого основания) образуется, и замечает при этом, что «количество его, а также и самый вид его, по всей вероятности, зависит от концентрации, температуры раствора, от длительности действия аммиака и, наконец, от возможного одновременного наличия различного рода примесей».

Ряд опытов показал Вильму, насколько сильно зависит образование этого желтого осадка от вышеуказанных условий. Так например, «в кипящем растворе, содержащем лишь хлорородиат аммония и немного иридия, наряду с небольшими количествами хлористого аммония и хлори-

¹ Т. е. хлорпентаминхлорид родия $[\text{Rh}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$

стого натрия, аммиак не дает никакого осадка, или если и дает осадок гидрата окиси родия, то этот осадок при дальнейшем кипячении становится все более и более мелким и практически исчезает».

«Это доказывает, — пишет Вильм, — насколько легко обычные реакции платиновых металлов оказываются модифицированными в зависимости от того, имеем ли мы дело с указанными соединениями в чистом состоянии или с примесью других аналогичных соединений указанных металлов или других примесей».

Таким образом, Вильм готов был изменение хода реакции действия аммиака на растворы хлористого родия приписать присутствию иридия. На самом деле это не так. Вильм прежде всего не придал достаточного значения тому обстоятельству, что в его растворе содержалось некоторое количество хлористого аммония и хлористого натрия; кроме того — и это главное — он приливал аммиак не к холодному, а к кипящему родиевому раствору.

Мои опыты показали, что при действии избытка аммиака на растворы хлористого родия можно вовсе избежать образования осадка гидрата окиси родия и целиком направить реакцию на образование аммиачных соединений.

Однако, не только Вильм, но и Йёргенсен (5), которому мы обязаны наиболее глубоким изучением аммиачных соединений родия, не обратил достаточного внимания на ту громадную роль, какую играют при получении пентаминовой соли соотношение количеств реагирующих веществ, наличие достаточного количества хлористого аммония, концентрация родиевой соли и, наконец, характер воздействия аммиака на направление реакции. Йёргенсен вновь пытается получить пентаминовую соль родия действием аммиака на холодный родиевый раствор и не подчеркивает при этом необходимости присутствия достаточного количества хлористого аммония.

Для отделения иридия от родия к 100 см³ раствора, предварительно выпаренного для удаления избытка кислот, Йёргенсен прибавляет 50 см³ насыщенного раствора хлористого аммония. Это количество хлористого аммония отвечает примерно 10%-му раствору его, считая, что общий объем смеси составляет 150 см³. После отфильтрования выпавшего в осадок хлорородиата, он прибавляет к фильтрату из-под хлорородиата большой избыток аммиака, который «образует красноватотемный осадок, вероятно, смесь гидрата окиси родия с гидратом окиси цинка,¹ который при стоянии, и еще быстрее при нагревании, становится желтым (гидрат окиси родия?). При выпаривании осадок постепенно растворяется и одновременно с этим осаждается хлорпентаминхлорид родия в большом количестве в виде желтых кристаллов.

В таком виде описание процесса действия аммиака на растворы хлористого родия с целью получения пентаминовой соли вошло² в

¹ Родиевый раствор содержал значительные количества цинка, который применялся для сплавления с родием, для того чтобы перевести последний в растворимое в кислотах состояние.

² P. P a s c a l. Traité de la chimie minérale и др.

современную справочную литературу. А между тем, опыт показывает, что если начать получать пентаминовую соль согласно этому рецепту, то, в зависимости от концентрации родия и соотношения взятых количеств хлористого аммония и аммиака, можно большую часть родия превратить в некристаллический, аморфный, нерастворимый в воде и крайне трудно растворимый в аммиаке осадок и получить, таким образом, ничтожный выход пентаминовой соли.

Настоящая работа была предпринята мною с целью выяснения условий наиболее благоприятных для внедрения аммиака во внутреннюю сферу родиевого комплекса и получения таким образом аммиачных производных, и в частности, хлорпентаминового хлорида родия $[\text{Rh}_5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Мои опыты показали, что для того, чтобы при действии аммиака на родиевые растворы не образовывался вредный осадок гидрата окиси родия, трудно растворимый в избытке аммиака даже при длительном кипячении, нужна прежде всего вполне определенная концентрация родиевой соли в растворе и вполне определенные при данной концентрации родия соотношения количеств аммиака и хлористого аммония. Опыт показывает, что присутствие последнего (и притом в достаточном количестве) является совершенно необходимым. И, наконец, залогом успеха при получении пентаминовой соли родия, кроме указанных условий, служат быстрота и резкость действия аммиака. Последний необходимо приливать горячим в кипящий родиевый раствор и притом возможно быстро.

Роль хлористого аммония в этой реакции сводится к понижению степени диссоциации слабого аммонийного основания до минимума и получению, таким образом, раствора с более или менее одинаковой и притом крайне малой концентрацией ионов OH .

Необходимость снижения до минимума концентрации гидроксильных ионов сама собой очевидна, так как в противном случае они неизбежно должны вступить в сочетание с ионами родия и образовать нерастворимый гидрат окиси, дальнейшее взаимодействие которого с аммиаком вследствие его ничтожной растворимости будет крайне замедлено. Если же в растворе будет достаточное количество хлористого аммония, то получающийся при нагревании недиссоциированных молекул NH_4OH свободный аммиак постепенно начнет замещать хлор во внутренней сфере комплекса и давать соответствующие аммиачные соединения.

Мне удалось показать (6), что если действовать очень небольшим количеством аммиака (или уксуснокислого аммония) на хлориды родия в присутствии хлористого аммония, то удастся внедрить во внутреннюю сферу комплекса одну молекулу аммиака и получить моноамин родия $(\text{NH}_4)_2[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$.

Далее мною было показано (7), что при осторожном действии на хлориды родия аммиака или уксуснокислого аммония, взятых в количестве, точно отвечающем 3 молекулам NH_3 на 1 атом родия, удастся внедрить во внутреннюю сферу комплекса три молекулы аммиака и получить таким образом триаминхлорид $[\text{Rh}_3\text{NH}_3\text{Cl}_3]$.

Кроме того, мне совместно с З. В. Александровой (8) удалось показать, что при осторожном воздействии некоторого избытка аммиака на раствор хлоридов родия удастся изолировать соединение, отвечающее тетраминовому ряду и дающее сравнительно мало растворимый нитрат такого состава $[\text{Rh}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2]\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$.

И, наконец, если, как выше было указано, к кипящему родиевому раствору, содержащему до 20% NH_4Cl , прилить сразу большой избыток аммиака и подвергнуть смесь длительному кипячению, то скоро начинают выпадать прекрасно образованные, блестящие лимонножелтого цвета кристаллы хлорпентаминового хлорида родия $[\text{Rh}_5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Гексаминхлорид родия $[\text{Rh}_6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$, как известно, получается при длительном нагревании хлорпентаминхлорида с избытком аммиака.

Таким образом, из аммиачных соединений хлористого родия остается пока не выделенным только соединение диаминового ряда $\text{Me}[\text{Rh}_2\text{NH}_3\text{Cl}_4]$.

При получении всех этих соединений необходимо стремиться к тому, чтобы при действии аммиака на растворы хлоридов родия не образовывался вредный продукт — гидрат окиси родия, так как дальнейшее его превращение в аммиачные соединения даже при длительном кипячении с избытком аммиака, повидимому, никогда не удастся провести нацело.

С целью выяснения условий, способствующих переходу гидрата окиси родия в раствор и превращения его в пентаминовую соль, я проделал большое количество опытов, из которых я приведу здесь лишь те, которые имели вполне определенный результат.

Для опытов мною были приготовлены три раствора: № 1 — раствор хлористого родия, содержащий 0.015 г металла в 1 см³; № 2 — раствор, содержащий, кроме родия, также некоторое количество палладия, иридия и меди. Общее содержание этих металлов было 0.046 г в 1 см³; № 3 — раствор, подобный № 2, но с содержанием около 0.01 г металлов в 1 см³.

Прежде всего я имел в виду найти такие условия, при которых осадок гидрата окиси родия быстро и нацело переходил бы в раствор. С этой целью мною были проделаны следующие опыты.

Опыт 1-й. 10 см³ раствора № 1 нагреваются на водяной бане и затем к раствору прибавляются 10 см³ водного аммиака (уд. в. 0.89). Тотчас же образуется осадок, быстро принимающий желтый цвет. При нагревании в течение 1 часа осадок по внешнему виду мало изменяется и практически почти совершенно не переходит в раствор.

Опыт 2-й. К 10 см³ раствора № 1 прибавляется 2 г твердого хлористого аммония. К нагретому на водяной бане раствору по не многу прибавляется 10 см³ водного аммиака. Образуется муть. Раствор постепенно из красного становится желтым. Через 40 минут нагревания начинают появляться кристаллы пентаминовой соли.

Таким образом, опыт 2-й показывает, что присутствие хлористого аммония ускоряет реакцию растворения гидрата окиси родия в аммиаке.

Опыт 3-й был поставлен с целью выяснить влияние скорости приливания аммиака на реакцию растворения гидрата родия. Для этой цели 10 см³ того же раствора (№ 1) нагреваются на водяной бане с 2 г

твердого хлористого аммония и к нему прибавляются сразу 10 см³ аммиака. Осадок $\text{Rh}(\text{OH})_3$ не образуется; появляется лишь муть. Красный раствор постепенно становится желтым. При нагревании через 35 мин. появляются кристаллы пентаминовой соли.

Таким образом, прибавление сразу большого количества аммиака, препятствуя, повидимому, образованию осадка гидрата окиси родия, в то же время способствует более быстрому образованию пентаминовой соли родия.

Опыт 4-й отличается от предыдущего тем, что к 10 см³ раствора хлористого родия, содержащего 2 г NH_4Cl и нагретого на водяной бане, прибавляется сразу не холодный, а кипящий аммиак.

Красный цвет раствора мгновенно переходит в желтый; появляющаяся слабая муть уже через 2—3 минуты исчезает, и из прозрачного раствора очень быстро, через 5—6 минут нагревания, начинают выпадать кристаллы пентаминовой соли. Такое быстрое исчезновение мути гидрата родия и быстрое появление кристаллов пентаминовой соли говорят за то, что прибавление кипящего аммиака ускоряет превращение гидрата окиси родия в пентаминовую соль.

Итак, были выработаны условия, необходимые для того, чтобы наиболее полно и быстро перевести в раствор осадок гидрата окиси родия.

Дальнейшие опыты были направлены на изыскание оптимальных условий (степень концентрации и длительность нагревания) для наиболее полного превращения перешедшего в раствор родия в пентаминовую соль. Опыт показывает, что для получения пентаминовой соли еще недостаточно того, чтобы гидрат окиси родия растворялся в аммиаке, так как при растворении его в избытке аммиака в первую очередь происходит образование промежуточных аммиачных соединений, которые при этом не выпадают из раствора даже при подкислении последней соляной кислотой. Лишь при более длительном воздействии аммиака эти промежуточные легко растворимые аммиачные соединения начинают превращаться в пентаминовую соль, которая сама собою выпадает из раствора и последние следы которой могут быть выделены из раствора при подкислении последнего соляной кислотой.

Таким образом, для наиболее полного выделения родия из раствора в виде пентаминовой соли необходимо не только избегать образования осадка гидрата окиси родия, но и добиться также того, чтобы аммиак наиболее быстро и полно вошел во внутреннюю сферу родиевого комплекса.

Если присутствие хлористого аммония необходимо для того, чтобы избежать вредного осаждения гидрата окиси родия, то его присутствие, повидимому, также необходимо и для того, чтобы образовавшееся при действии аммиака на гидрат окиси родия свободное растворимое родиевое основание $[\text{Rh}5\text{NH}_3\text{Cl}](\text{OH})_2$ заменило путем обменного взаимодействия с хлористым аммонием свои гидроксилы на хлор и превратилось таким образом в мало растворимый хлорид $[\text{Rh}5\text{NH}_3\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$.

Для того, чтобы найти условия наиболее быстрого и полного внедрения аммиака во внутреннюю сферу комплекса, мною прежде всего были поставлены опыты по выяснению влияния концентрации хлористого аммония на скорость реакции образования пентаминовой соли.

Опыт 5-й. К 25 см³ раствора прибавляется 3.1 г NH₄Cl. Смесь доводится до кипения на электрической плитке и к ней прибавляется двойной объем кипящего аммиака. Осадок гидрата окиси родия при этом не образуется; не образуются, однако, также и кристаллы пентаминовой соли, даже при длительном кипячении раствора.

Опыт 6-й. К 25 см³ того же раствора родия, содержащего 5 г (т. е. 20%) NH₄Cl и нагретого до кипения, прибавляется сразу 50 см³ кипящего аммиака. Цвет раствора сразу становится зеленоватым,¹ и при кипячении уже через 1/2 часа из него начинают выпадать в большом количестве прекрасно образованные кристаллы пентаминовой соли родия.

Опыт 7-й. К 10 см³ раствора хлористого родия № 1 (0.015 г родия в 1 см³) прибавляется 7 г твердого хлористого аммония (получается раствор, содержащий примерно около 70% NH₄Cl). Смесь нагревается до кипения и к кипящему раствору прибавляется сразу 15 см³ кипящего аммиака. Цвет раствора мгновенно переходит в ярко-желтый; никакого осадка гидрата окиси родия не образуется, и из раствора уже через 5 минут начинают выпадать кристаллы, по виду напоминающие обычные кристаллы пентаминовой соли родия. Для более полного выделения из раствора образовавшейся пентаминовой соли, после 15—20 минут дополнительного кипячения, была прибавлена, еще к горячему раствору, концентрированная соляная кислота до кислой реакции. Однако вместо полного выделения пентаминовой соли произошло полное ее растворение. Раствор оказался окрашенным в ярко-желтый цвет. При охлаждении раствора из него частично выделялись обратно кристаллы пентаминовой соли, загрязненные, однако, значительной примесью кристаллов другой формы (крупные крестообразные, зазубренные кристаллы). Раствор и по охлаждении остался ярко-желтым, что указывало на то, что он содержит значительное количество родиевой соли, по своему составу отличной от состава пентаминовой соли. В настоящее время мною изучаются условия образования и химическая природа этого вещества.

Таким образом, последние три опыта показывают, что для правильного течения реакции действия аммиака на растворы хлористого родия с целью получения пентаминовой соли необходимо присутствие достаточного количества (не менее 20%) хлористого аммония. Присутствие же более значительных количеств NH₄Cl (до 70%), не изменяя по внешнему виду течения самой реакции и даже, как будто, ускоряя ее, оказывает на самом деле модифицирующее влияние на характер этой реакции и ведет к образованию каких-то новых продуктов, изучение которых должно составить предмет дальнейшей работы в этом направлении.

¹ Благодаря присутствию некоторого количества меди.

Кроме того, этими опытами было показано, что присутствие целого ряда примесей, в том числе иридия, палладия и др. (см. опыт 6-й), отнюдь не влияет на направление реакции действия аммиака на растворы хлоридов родия.

Для выяснения вопроса о том, насколько концентрация аммиака влияет на реакцию образования пентаминовой соли, мною были проделаны следующие опыты.

Опыт 8-й. К 25 см³ нагретого до кипения раствора № 3, содержащего 5 г NH₄Cl (что составляет примерно 20% раствора) приливаются 25 см³ кипящего аммиака (уд. в. 0.89). Через 40 минут кипячения выпадает мелкий осадок красновато-кирпичного цвета. Никакого образования кристаллов пентаминовой соли при дальнейшем нагревании не наблюдается.

Опыт 9-й. К 25 см³ того же родиевого раствора (с тем же содержанием хлористого аммония) нагретого до кипения, быстро прибавляется 50 см³ (двойной объем по сравнению с 8-м опытом) кипящего аммиака. Мути не образуется почти никакой. Раствор кипятится в течение 25 минут. Появляются прекрасные кристаллы пентаминовой соли. Нагревание продолжается (без кипячения) еще 1½ часа. Выпадает очень много кристаллов пентаминовой соли.

Опыт 10-й. К 10 см³ раствора № 2 прибавляется 2 г NH₄Cl, смесь нагревается на водяной бане и затем к ней сразу прибавляется 15 см³ (полуторный объем) горячего аммиака. При нагревании, только через 40 мин., начинают появляться кристаллы пентаминовой соли.

Опыт 11-й. Отличается от предыдущего количеством приливаемого аммиака. К 10 см³ раствора № 2, содержащего 2 г NH₄Cl, сразу приливается 30 см³ кипящего аммиака. Появление кристаллов пентаминовой соли наблюдается уже через 10—12 минут.

Таким образом, существует некоторый минимум аммиака, который при данном количестве родия и хлористого аммония необходим для правильного течения реакции образования пентаминовой соли родия, а именно, объем прибавляемого раствора аммиака (уд. в. 0.89) должен быть в 1½—2 раза больше объема родиевого раствора, при 0.01—0.04 г родия в 1 см³ и около 20% хлористого аммония в первоначальном родиевом растворе.

Подводя итоги полученным результатам, можно прежде всего сказать, что присутствие иридия и других примесей не влияет на характер и направление реакции и что для более быстрого и полного выделения родия из раствора в виде пентаминовой соли должны быть соблюдены следующие условия:

1. Родиевый раствор должен содержать хлористый аммоний (в среднем около 20%).

2. Объем прибавляемого аммиака должен быть в 1½—2 раза более объема родиевого раствора.

3. Растворы родия и аммиака необходимо сливать друг с другом в нагретом до кипения состоянии и по возможности более быстро.

4. Для более полного выделения пентаминовой соли необходимо длительное (до начала кристаллизации) нагревание реакционной смеси с аммиаком.

5. Из раствора, оставшегося после выделения главной массы кристаллов пентаминовой соли, последняя может быть дополнительно выделена путем подкисления охлажденного раствора соляной кислотой.

Следует отметить, что увеличению выхода пентаминовой соли, несомненно, способствует выпаривание аммиачного раствора, если и не досуха, как это рекомендует Клаус, то по крайней мере, до удаления избытка аммиака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ann. Ph. Chem. [I] 93, 204.
2. Ann. Ph. Chem. Pogg. 13 (1828) 437 : Traité de chimie, t. 11, p. 186, Bruxelles, 1838.
3. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat, 1854.
Русск. перевод см. Изв. Платин. инст., вып. 6, стр. 214, 264.
4. T. W i l m. Zur Chemie der Platinmetalle, St. Petersburg, 1882.
5. J. pr. Chem. [2] 27 (1883) 434.
6. Изв. Платин. инст., вып. 11, стр. 5.
7. Изв. Платин. инст., вып. 12, стр. 67.
8. Изв. Платин. инст., вып. 12, стр. 74.