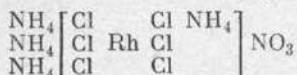


Н. К. ПШЕНИЦЫН и С. К. ШАБАРИН

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ТРОЙНЫХ СОЛЕЙ РОДИЯ

В 80-х годах XIX столетия Ф. Вильм (1), действием азотнокислого аммония на раствор хлорородиата аммония в определенных условиях, получил родиевую соль, состав которой он ошибочно выразил формулой $\text{RhCl}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Несколько позже, в связи с работой Е. Лейдье (2), Вильм исправил свою ошибку, установив окончательно, что состав выделенного им соединения отвечает формуле $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ (3). Эта тройная соль, которую Лейдье назвал хлоронитратом родия и аммония, в дальнейшем получила название соли Вильма. Со времени появления в печати работ Вильма и Лейдье никто не занимался исследованием этого интересного объекта, и лишь значительно позднее, в 1925 году, в одном из заседаний IV Менделеевского съезда, О. Е. Звягинцев (4) изложил результаты своей обстоятельной работы над изучением свойств соли Вильма в сообщении «О тройных солях родия».

Целью работы О. Е. Звягинцева явилось углубленное изучение свойств хлоронитрата родия, получение некоторых его производных и согласование структуры этих комплексных соединений с координационной теорией Вернера. На основании полученного экспериментального материала, автор пришел к заключению, что все 6 атомов хлора этого соединения входят в состав комплексного аниона и что три аммонийных группы комплекса могут быть замещены при реакциях обмена другими катионами, образующими в результате обмена труднорастворимые соединения. Частица азотнокислого аммония участвует в реакциях обменного разложения, не отщепляясь от комплекса и не изменяя своего состава. Эта частица занимает особое положение, подобное кристаллизационной воде, необычайное с точки зрения обычных представлений координационной теории. Позднее, основываясь на результатах изучения реакций обменного разложения этого соединения с солями серебра и одновалентной ртутти, а также принимая во внимание результаты определения молекулярной электропроводности, автор (5) принял для соли Вильма следующую формулу:



Из производных хлоронитрата родия О. Е. Звягинцева более подробно описывается серебряная соль, состав которой автором на основании приведенного анализа выражается формулой $[\text{RhCl}_6]\text{Ag}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$.

| Вычислено для | Найдено |
|---|------------------------|
| $[\text{RhCl}_6]\text{Ag}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ | |
| Rh — 14.30% | Rh — 13.70% |
| Ag — 45.00 | Cl — 30.00 |
| Cl — 29.54 | |
| NH ₄ — 2.50 | NH ₄ — 2.50 |

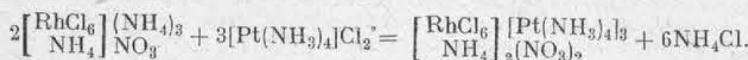
Кроме того, О. Е. Звягинцев упоминает о получении им легко разлагающихся ртутной и свинцовой производных. Анализ этих соединений автором не приводится.

Работа по дальнейшему изучению производных соли Вильма была начата нами по инициативе О. Е. Звягинцева в 1935 году в лаборатории металлургии благородных металлов Московского института цветных металлов и золота. Ближайшей целью этого исследования являлось изучение соединений, образующихся в результате реакции обменного разложения между солью Вильма и хлоридом 1-го основания Рейзе. Кроме того, в работе были ближе исследованы соединения, образующиеся при действии растворимых солей рубидия и цезия на раствор соли Вильма. Произведенные в этом на-

правлении предварительные опыты показали нам, что в указанных случаях в результате обмена получаются продукты, имеющие кристаллическое строение. Представлялось вероятным, что их изучение может быстрее привести к определенным выводам, чем дальнейшее исследование серебряной и ртутной производных соли Вильма, как известно, выделяющихся из раствора в виде аморфных, медленно фильтрующихся и трудно промываемых осадков. Далее, на основании результатов, полученных при изучении названных соединений, нами была вновь пересмотрена реакция между солью Вильма и AgNO_3 , в основном подтвердившая наши экспериментальные данные.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБМЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕЖДУ СОЛЬЮ ВИЛЬМА И ХЛОРИДОМ 1-ГО ОСНОВАНИЯ РЕЙЗЕ

Основываясь на результатах работы О. Е. Звягинцева, можно было ожидать, что реакция между солью Вильма и хлоридом 1-го основания Рейзе должна протекать по следующему уравнению:



Для получения производной соли Вильма с солью 1-го основания Рейзе вычисленные согласно приведенному уравнению количества обоих соединений растворялись в небольших объемах воды. При слиянии этих растворов тотчас же выделяется осадок мелких кристаллов, окрашенных в землянично-розовый цвет. После отстаивания полученные кристаллы отсасывались от маточного раствора на стеклянном фильтре, промывались водой и высушивались спиртом.

При аналитическом исследовании выделенного таким образом соединения были получены результаты, не отвечающие теоретическому содержанию хлора и сумме $\text{Rh} + \text{Pt}$, вычисленным на основании приведенного уравнения. Так, например, путем непосредственного прокаливания двух павесок вещества на воздухе и последующего восстановления металлов в водороде найдено для суммы $\text{Rh} + \text{Pt}$ — 53.41 и 53.21%, против ожидавшегося теоретического содержания 50.05%. Хлор — путем спекания павески вещества с содой — был определен в количестве 31.11%, что также не отвечало теоретическому его содержанию (26.90%). В этой павеске сумма $\text{Rh} + \text{Pt}$ была определена в количестве 53.10%, что довольно хорошо совпадает с приведенными определениями суммы $\text{Rh} + \text{Pt}$ путем непосредственного прокаливания комплекса. Отметим, что во всех случаях при анализе вещество предварительно высушивалось в термостате при 110° до постоянного веса.

Принимая во внимание возможность изменения вещества при промывании его чистой водой, в последующих операциях выделения этого соединения получавшиеся кристаллы промывались раствором азотнокислого аммония и высушивались спиртом.

Анализ полученного таким образом вещества, высущенного при 110°, дал следующие результаты:

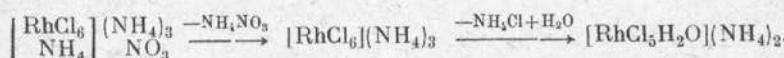
| Навеска (г) | Сумма $\text{Rh} + \text{Pt}$ (г) | Вес AgCl (г) | % $\text{Rh} + \text{Pt}$ | % Cl |
|----------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|-------|
| 1. 0.0708 | 0.0352 | — | 49.72 | — |
| 2. 0.1015 | — | 0.1466 | — | 35.73 |
| 3. 0.1027 | — | 0.1468 | — | 35.37 |

Таким образом и в данном случае, несмотря на довольно близкое совпадение суммы $\text{Rh} + \text{Pt}$ с теоретическим содержанием этих металлов в полученном комплексе, количество найденного хлора значительно превышало его теоретическое содержание.

При более внимательном изучении полученного вещества под микроскопом было выяснено, что оно не является однородным, а представляет собой

смесь двух различно кристаллизующихся веществ. Одно из них образует довольно крупные прозрачные удлиненные пластинки, другое — мелкие кристаллы кубической или октаэдрической формы. Таким образом с полной определенностью было установлено, что взаимодействие соли Вильма с хлоридом 1-го основания Рейзе протекает иначе, чем мы первоначально предполагали. Очередной задачей являлось подыскание подходящих условий получения в чистом состоянии двух различно кристаллизующихся продуктов этой реакции. В результате ряда поставленных опытов было установлено, что при непосредственном слиянии растворов соли Вильма с раствором соли 1-го основания Рейзе получается смесь обоих видов кристаллов. При более значительном разбавлении раствора соли Вильма, а равно и при выдерживании водного раствора этой соли от 10 минут и более, в результате взаимодействия этого раствора с раствором соли Рейзе образуется осадок, состоящий в главной массе из кристаллических пластинок, причем количество их тем больше, чем продолжительнее выдерживался раствор соли Вильма. При стоянии раствора соли Вильма в течение часа получались лишь кристаллические пластинки. Добавление азотнокислого аммония к раствору соли Вильма мешает образованию пластинок и благоприятствует получению мелких кубических кристаллов. При работе с раствором соли Вильма, содержащим значительное количество азотнокислого аммония, получается совершенно однородный осадок кубических кристаллов.

Считаясь с этими наблюдениями, мы предположили возможность разложения соли Вильма в водном растворе, которое в первую очередь должно было выразиться в отщеплении от комплекса частицы азотнокислого аммония, результатом чего являлось превращение аммонийного хлоронитрата родия в хлорородиат. Последнее соединение в результате дальнейшего изменения, связанного с отщеплением хлористого аммония и внедрением воды во внутреннюю сферу комплекса, могло перейти в аквопентахлорородиат. Совокупность всех происходящих при этом изменений могла быть представлена в виде следующей схемы:



На превращение аммонийного хлоронитрата родия в хлорородиат под действием воды в свое время указывал еще Лейдье (6) в работе, посвященной изучению соединений родия. Естественно, что присутствие в растворе большого количества аммонийной соли должно было препятствовать как отщеплению азотнокислого аммония от соли Вильма, так и превращению гексахлорородиата в аквосоль. Иначе говоря, действуя хлоридом 1-го основания Рейзе на свежеприготовленный водный раствор соли Вильма, содержащий значительное количество азотнокислого аммония, можно было ожидать образования производной соли Вильма, или производной хлорородиата аммония. Как уже было выше указано, хлорид 1-го основания Рейзе со свежеприготовленным водным раствором соли Вильма образует смесь кристаллических пластинок и мелких кубических кристаллов. Чтобы решить вопрос о природе этих соединений, мы испытали отношение соли 1-го основания Рейзе к водному раствору хлорородиата аммония. Оказалось, что в этом случае в результате обмена также получается смесь двух различно кристаллизующихся соединений, сходных по кристаллической форме с продуктами реакции между солью Вильма и хлоридом 1-го основания Рейзе. Вместе с тем при действии соли Рейзе на раствор хлорородиата аммония, содержащий значительное количество хлористого аммония, образуется однородный кристаллический осадок, состоящий из мелких кубических кристаллов.

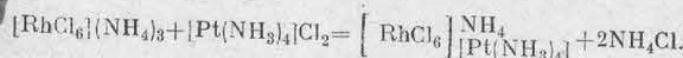
Принимая во внимание это обстоятельство, вполне естественно было предположить, что полученные нами два типа кристаллических соединений

образуются вследствие изменения соли Вильма в водном растворе, т. е. что они представляют собой соединения, возникающие в результате обмена между хлорородиатом аммония и аквопентахлорородиатом с хлоридом 1-го основания Рейзе.

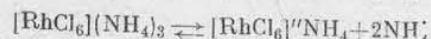
ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩЕГО МЕЛКИЕ КУБИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Это соединение получалось нами действием хлорида 1-го основания Рейзе на раствор соли Вильма, содержащий довольно большое количество азотнокислого аммония (около 21%). Наши неоднократные попытки получить продукт этой реакции в более или менее значительном количестве в результате одной операции неизменно заканчивались неудачей. Указанное обстоятельство вынудило нас, с целью получения этого вещества в достаточном количестве, ограничиться выполнением ряда небольших операций. Кроме того, вследствие незначительной растворимости соли Вильма в растворе азотнокислого аммония указанной концентрации, мы принуждены были брать для каждой операции очень небольшие навески соли Вильма (около 0.02—0.03 г).

Приготовление соединения сводилось к следующему. Навеска соли Вильма растворялась, при постоянном взбалтывании, при обычной комнатной температуре в 3—4 мл раствора азотнокислого аммония; полученный раствор отфильтровывался через небольшой фильтр. Отдельно приготавлялся раствор хлорида 1-го основания Рейзе, содержащий азотнокислый аммоний в той же концентрации, что и раствор соли Вильма. По сливании полученных таким образом растворов начинается выделение мелкокристаллического осадка. Осадок выпадает не сразу, вначале образуется лишь небольшая муть, и только при довольно продолжительном стоянии выделяется значительное количество мелких кристаллов, окрашенных в кирпично-красный цвет. Трение стеклянной палочкой о стенки пробирки заметно ускоряет выделение осадка. Образовавшиеся кристаллы, после отстаивания, отсасывались через стеклянный фильтр, промывались 18% раствором азотнокислого аммония, затем спиртом, разбавленным равным объемом воды, и высушивались абсолютным спиртом. Полученное таким образом соединение очень трудно растворимо в воде, не содержит кристаллизационной воды и при высушивании в термостате теряет в весе не больше 0.3—0.4%. Анализ этого вещества показал, что оно является производным хлорородиата аммония, отвечающим формуле $[RhCl_6]NH_4[Pt(NH_3)_4]$, которое образуется в результате взаимодействия молекулярных количеств хлорородиата аммония и хлорида 1-го основания Рейзе по уравнению:



Возникновение этого соединения можно представить следующим образом. В условиях опыта соль Вильма отщепляет частицу азотнокислого аммония, превращаясь в хлорородиат аммония. Благодаря тормозящему влиянию аммонийных ионов, образующихся в растворе в значительном количестве вследствие присутствия азотнокислого аммония, процесс диссоциации хлорородиата аммония ограничивается отщеплением двух аммонийных ионов:



Образовавшиеся комплексные анионы $[RhCl_6]^{+}NH_4^{+}$ соединяются с катионами соли 1-го основания Рейзе $[Pt(NH_3)_4]^{+}$, образуя $[RhCl_6]^{+}NH_4^{+}[Pt(NH_3)_4]$. При анализе полученного вещества найдено:

| Навеска (г) | Сумма Rh + Pt (г) | Вес AgCl (г) | % Rh + Pt | % Cl |
|----------------|----------------------|-----------------|-----------|-------|
| 0.1015 | 0.0510 | 0.1455 | 50.24 | 35.46 |

Определение азота по Дюма дало следующие результаты:

| Навеска 0.1425 | мм Hg 734.5 | t° 20° | Объем N ₂ 15.3 см ³ | Найден % N 12.09 |
|-------------------|----------------|-----------|--|---------------------|
|-------------------|----------------|-----------|--|---------------------|

Теория для $[RhCl_5]NH_4[Pt(NH_3)_4]$ ($M = 597.07$) дает:

$$\begin{aligned} Rh + Pt &= 49.93\% \\ Cl &= 35.64\% \\ N &= 11.73\% \end{aligned}$$

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ В ВИДЕ ПЛАСТИНОК

Для получения этого соединения навеска соли Вильма (0.1—0.2 г) растворялась в 30—60 мл воды при комнатной температуре, после чего полученный раствор оставлялся стоять в течение 1 часа. К этому времени приготавлялся раствор соли 1-го основания Рейзе и сливался с раствором соли Вильма. Немедленно по слиянии обоих растворов наблюдается выделение очень красивых, обладающих шелковистым блеском, пластинчатых кристаллов, окрашенных в землянично-розовый цвет. Выпавшие кристаллы промывались небольшим количеством воды и высушивались спиртом. В отличие от вещества, выделяющегося в кубических кристаллах, это соединение сравнительно легко растворяется в воде. Оно содержит довольно значительное количество воды, которую теряет при нагревании в термостате, приобретая при этом бурью окраску.

При анализе вещества найдено:

| Навеска водной соли (г) 0.1044 | Потеря при 110° (г) 0.0083 | Найден % H ₂ O | | |
|---|----------------------------------|---------------------------|--------------------|---------------|
| Навеска водной соли (г) 0.1018 | Получ. Rh + Pt (г) 0.0527 | AgCl (г) 0.1229 | % Rh + Pt 51.77 | % Cl 29.87 |
| Навеска соли, высуш. при 110°(г) 0.1003 | Получ. Rh + Pt (г) 0.0549 | AgCl (г) 0.1312 | % Rh + Pt 54.23 | % Cl 32.36 |

Определение азота по Дюма в веществе, высушенному при 110°, дало следующий результат:

| Навеска 0.1332 (г) | мм Hg 745 | t° 19 | Объем N 12.5 см ³ | % N 10.76 |
|-----------------------|--------------|----------|---------------------------------|--------------|
|-----------------------|--------------|----------|---------------------------------|--------------|

При определении азотной кислоты с помощью нитрона получен отрицательный результат.

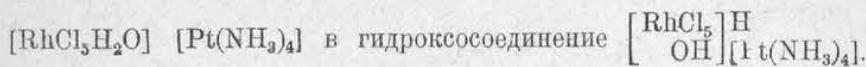
Приведенные аналитические данные указывают, что состав полученного соединения довольно близко отвечает формуле $[RhCl_5H_2O][Pt(NH_3)_4]H_2O$.

Вычислено для $[RhCl_5H_2O][Pt(NH_3)_4]H_2O$ ($M = 579.57$):
 $Rh + Pt = 51.43\%$; $Cl = 30.59\%$; $N = 9.67\%$

Любопытно, что аналитические данные для вещества, высущенного при 110°, близко отвечают формуле $[RhCl_5][Pt(NH_3)_4]$. Таким образом при 110° теряются не только кристаллизационные соединения, но и внутрисферная вода комплексного аниона $[RhCl_5H_2O]''$.

Вычислено для $[RhCl_5][Pt(NH_3)_4]$ ($M = 543.53$):
 $Rh + Pt = 54.85\%$; $Cl = 32.62\%$; $N = 10.31\%$

Молекулярная электропроводность для $[RhCl_5H_2O] \cdot [Pt(NH_3)_4] \cdot H_2O$ при 25° и разбавлении 1/1000 равна 259,1 обратным омам, что заставляет считать, что в водном растворе это соединение распадается на три иона. Очевидно, что функции третьего иона берет на себя водород воды комплексного аниона $[RhCl_5H_2O]''$, и это сопровождается превращением аквосоли



ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБМЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СОЛИ ВИЛЬМА С СОЛЯМИ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

С целью получения рубидиевого соединения соль Вильма и азотнокислый рубидий растворялись отдельно в небольших объемах воды. Непосредственно после фильтрования обоих растворов раствор соли Вильма приливался к раствору азотнокислого рубидия. Если растворы достаточно концентрированы, немедленно выпадает однородный осадок мелких кристаллов, окрашенных в землянично-розовый цвет. Выделившиеся кристаллы были собраны на стеклянном фильтре, промыты спиртом, разбавленным равным объемом воды, и высушены абсолютным спиртом. Для анализа полученное вещество предварительно высушивалось при 110° до постоянного веса.

| Навеска сухого вещества (г) | Получено AgCl (г) | Rh (г) | % Cl | % Rh |
|-----------------------------|-------------------|--------|-------|-------|
| 0.4190 | 0.4822 | 0.0264 | 37.87 | 22.19 |

Данные анализа показывают, что выделенное соединение представляет собой аквопентахлорородиат рубидия $[RhCl_5H_2O]Rb_2$, для которого теоретическое содержание хлора и родия соответственно равно 37.79 и 21.93%. Вместе с тем полученные результаты свидетельствуют, что в водном растворе соли Вильма, не содержащем растворимых хлоридов, необходимо считаться с довольно быстро протекающим процессом изменения этого соединения, который приводит к образованию аквопентахлорородиата.

Микроскопическое исследование осадка, образующегося при взаимодействии хлористого цезия со свежеприготовленным раствором соли Вильма, показало, что он представляет собой кристаллическую смесь, состоящую из мелких октаэдров и призм. В результате поставленных опытов было обнаружено, что количество призматических кристаллов в осадке возрастает вместе с увеличением промежутка времени, протекающего с момента растворения соли Вильма до прибавления к этому раствору хлористого цезия. Далее было установлено также, что раствор соли Вильма после предварительного стояния в течение 40 мин. образует с хлоридом цезия совершенно однородный осадок, состоящий из мелких призм. Анализ этого осадка показал, что его состав близко отвечает формуле $[RhCl_5H_2O]Cs_2$, т. е. что выделенное таким образом соединение является аквопентахлорородиатом цезия. Очевидно, что это соединение могло получиться только при взаимодействии хлористого цезия с аквопентахлорородиатом аммония, который образовался в результате изменений, претерпеваемых солью Вильма в водном растворе.

При анализе полученной цезиевой соли найдено:

| Навеска (г) | Rh (г) | AgCl (г) |
|-------------|--------|----------|
| 1. 0.4084 | 0.0200 | 0.1387 |
| 2. 0.1250 | 0.0229 | 0.1597 |

Найдено

Rh — 18.50; 18.32%
Cl — 31.75; 31.59

Теория для $[RhCl_5H_2O]Cs_2$

Rh — 18.25%
Cl — 31.45

Попытки получения в чистом виде цезиевой соли, кристаллизующейся в мелких октаэдрах, не привели к положительному результату. При осаждении раствора соли Вильма хлористым цезием, непосредственно следующим за растворением этой соли, всегда получалась смесь, состоящая из обоих видов кристаллов, с преобладанием соединения, выделяющегося в октаэдрических кристаллах.

Считая, что превращение гексахлорородиата аммония в соответствующую акво-соль является обратимым процессом, зависящим от концентрации аммонийных солей, мы пытались повышением концентрации этих солей помешать образованию акво-соли и вместе с тем создать благоприятные условия для выделения гексахлорородиата цезия. Однако и в этом случае образующиеся октаэдры всегда содержали небольшую примесь призматических кристаллов, вследствие чего состав выделяемого осадка лишь приблизительно отвечал нормальному хлорородиату цезия $[RhCl_6]Cs_3$.

Заканчивая описание всех наиболее существенных результатов этой работы, необходимо отметить, что, кроме изложенного нами выше, на базе полученного экспериментального материала была вновь пересмотрена реакция между солью Вильма и азотнокислым серебром. Полученные при этом результаты могут быть кратко сформулированы следующим образом.

Попытки получения серебряной производной соли Вильма действием азотнокислого серебра на водный раствор этой соли успеха не имели. Выделяющийся осадок во всех случаях не содержал азотнокислого аммония; сумма $Rh + Ag$ в нем была значительно повышенной по сравнению с теоретическими данными. Из раствора соли Вильма, содержащего значительное количество азотнокислого аммония, действием нитрата серебра удалось выделить соединение, по своему составу отвечающеециальному родиату серебра $Ag_3[RhCl_6]$. В этом случае для суммы $Rh + Ag$ было найдено 66.99% и 66.88%. Для $Ag_3[RhCl_6]$ теория дает: $Rh + Ag = 66.72\%$.

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции обменного разложения соли Вильма с хлоридом 1-го основания Рейзе, а также с нитратом серебра и хлоридами рубидия и цезия.

2. Действием соли 1-го основания Рейзе на раствор соли Вильма в воде, содержащий определенное количество азотнокислого аммония, получено соединение, отвечающее формуле $[RhCl_6]^{NH_4} [Pt(NH_3)_4]$, а при действии соли 1-го основания Рейзе на водный раствор соли Вильма выделено соединение, состав которого может быть выражен формулой:



3. На основании полученного экспериментального материала установлено, что во всех случаях обмена в водной среде частица азотнокислого аммония сравнительно легко отщепляется от соли Вильма, в результате чего образуется гексахлорородиат аммония, который, претерпевая дальнейшее изменение, переходит в аквопентахлорородиат:



4. Повышением концентрации аммонийных солей удается в большинстве случаев задержать последний процесс и изолировать производные, отвечающие гексахлорородиату аммония. С другой стороны, производя контроль превращения хлорородиата в аквопентахлорородиат (что легко удается благодаря различной кристаллической форме их производных), можно выделить производные, отвечающие второму соединению.

• 5. Полученный экспериментальный материал свидетельствует о том, что производные соли Вильма путем простых реакций обменного разложения в водной среде не могут быть получены. Однако не исключена возможность образования этих соединений в условиях получения соли Вильма, т. е. при значительной концентрации азотокислого аммония, нагревании и при соблюдении прочих специальных условий, которые в значительной степени должны зависеть от катиона, замещающего три аммонийных группы комплексного хлоронитрата родия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Wilm. Ber. 16, 3084 (1883).
2. Leidié E. Recherches sur le rhodium. Bull. Soc. Chim. 50, 664 (1888).
3. Вильм Ф. В. О некоторых солях родия. ЖРФХО, 24, 526 (1892).
4. Звягинцев О. Е. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 5, 182 (1927).
5. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 7, 113 (1929).
6. Leidié E. Annales de Chimie et de Physique. 17, 257 (1889).

Поступило в редакцию
15 июля 1938 г.