

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ и В. Н. ФИЛИМОНОВА

ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ НА ПЛАТИНУ
И ПАЛЛАДИЙ ПРИ 300—350°

1

Факт взаимодействия металлов платиновой группы с хлористым аммонием при высокой температуре установлен Бунзеном [1]. В. В. Лебединский в неопубликованной работе полностью подтвердил результаты Бунзена. Бунзен установил также, что палладий хлорируется более эффективно, чем платина.

Гоффманн и сотрудники [2], хлорируя различные металлы, пришли к заключению, что пары хлористого аммония действуют значительно активнее, чем сухой хлористый водород. Они рассматривали реакцию между металлом и хлористым аммонием как вытеснение металлом водорода из аммония:



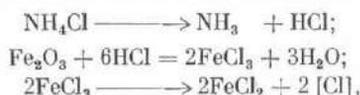
Гоффманн и сотрудники проводили опыты по хлорированию металлов в атмосфере углекислоты.

Делешин [3], изучая взаимодействие металлов платиновой группы с хлористым аммонием в присутствии хлоридов щелочных металлов, в особенности хлористого цезия, при 550—600° установил, что для успешного хода реакции необходим кислород. Согласно наблюдениям Делешина и ранее Стаса [4], чистый кислород или кислород воздуха окисляет хлористый аммоний в присутствии платины при высокой температуре; на платиновые металлы при нагревании их с хлористым аммонием действует не NH_4Cl , а хлор. В некоторых случаях Делешин проводил опыты в колбе Кьельдаля и наблюдал конденсацию паров воды в верхней части горла колбы. Он объяснил это явление сгоранием водорода, возникающего, по его мнению, из хлористого водорода. Аммиак же, по его наблюдениям, улетал из сферы реакции, не сгорая. Повидимому, в данном случае взаимодействие происходит не по реакции (1), а совершенно иным путем.

В качестве продуктов взаимодействия металлов платиновой группы с хлористым аммонием при высоких температурах Делешин выделил хлороплатинит, хлоропалладит и хлороиридит цезия и других щелочных металлов.

О. Е. Звягинцев и Л. Д. Плаксина [5] установили, что хлорирование платины и палладия хлористым аммонием наиболее полно идет в присутствии окиси железа и окиси меди, и подтвердили данные Бунзена о том, что палладий хлорируется легче, чем платина.

Авторы объяснили это явление протеканием следующих реакций:



при которых железо является передатчиком хлора. Аналогичным образом реагирует окись меди, но при реакции с нею получается вдвое меньше хлора, чем с окисью железа.

Задачей настоящей работы было изучение продуктов взаимодействия платины и палладия с хлористым аммонием в присутствии окиси железа.

2

В опытах применяли платиновую чернь, приготовленную по методу, описанному Л. А. Чугаевым [6]. Навеску платиновой черни или палладиевого порошка тщательно перемешивали с равным по весу количеством окиси железа и 20-кратным количеством перекристаллизованного и высушенного хлористого аммония. Смесь помещали в фарфоровый тигель, покрывали слоем хлористого аммония и уплотняли пестиком. Тигель нагревали в электрической тигельной печи, включенной через реостат для регулировки температуры, измерявшейся термопарой из нихром-константана. Нагревание при 300—350° продолжали 1 час с момента достижения в реакционной смеси температуры 300°.

Затем тигель вынимали из печи и постепенно охлаждали. Содержимое тигля переносили на стеклянный фильтр № 4 и промывали небольшими порциями холодной дистиллированной воды для удаления оставшегося хлористого аммония и образовавшихся при реакции хлоридов железа. Промывные воды анализировали на присутствие закисного и окисного железа. Остаток обрабатывали горячей водой, слегка подкисленной HCl для предотвращения гидролиза и прохождения платиновой черни через фильтр. Последнее всегда бывает при промывании платиновой черни чистой водой [7]. Полученный при этом раствор упаривали на водяной бане и оставляли для кристаллизации, отдельные фракции кристаллических продуктов анализировали. Некоторые вещества были выделены в столь малых количествах, что точный анализ их был невозможен. Поэтому отдельно были синтезированы соли, присутствие которых можно было ожидать, и кристаллы их сравнивали с кристаллами, выделенными из раствора.

3

Для выяснения роли окиси железа в ходе реакции были поставлены в описанных выше условиях опыты с заменой Fe_2O_3 на другие добавки. Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	Взято для опыта			Перешло в раствор Pt	
	Pt-черни	NH_4Cl	Добавка	(в г)	(в %)
	(в г)				
1	0,1002	2	Fe_2O_3 0,1	0,0838	83,8
2	0,0978	2	MnO_2 0,02	0,0005	0,51
3	0,0968	2	MnO_2 0,1	0,0005	0,52
4	0,0912	2	BaO_2 0,2	0,0002	0,22
5	0,1048	2	CuO 0,1	0,0006	0,57
6	0,1003	2	CuO 0,1	0,0005	0,50

Результаты показывают, что применение двуокиси марганца, перекиси бария и окиси меди вместо Fe_2O_3 не способствует переходу платины в раствор. Для окиси меди это не согласуется с данными О. Е. Звягинцева и Л. Д. Плаксиной [5], что можно объяснить, по всей вероятности, наличием примесей во взятой ими окиси меди.

4

Опыты нагревания платины с Fe_2O_3 и NH_4Cl , проведенные в описанных выше условиях, дали наиболее важные результаты. Опыт 1 приведен в табл. 1. Дальнейшие опыты были поставлены с целью исследования продуктов реакций.

Опыт 7. Взято для опыта NH_4Cl — 200 г; Fe_2O_3 — 10 г; Pt-черни 9,729 г; шамотовый тигель. Получено 5 л раствора. Найдено в 50 мл раствора 0,0207 г Pt; всего перешло в раствор 24,28% Pt. При слишком большой навеске количество платины, перешедшей в раствор, очень невелико, повидимому, из-за трудности равномерного прогревания смеси в тигле.

Анализ выделенных кристаллических продуктов:

1. Желтые кристаллы; под микроскопом — октаэдры и комбинации куба с октаэдром.

0,1011 г вещества дали 0,0455 г Pt и 0,1898 г AgCl
 0,1047 г » » 0,0472 г Pt и 0,2959 г AgCl
 Найдено: Pt — 45,00; 45,08%; Cl — 46,48; 46,28%
 Вычислено для $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$: Pt — 43,96%; Cl — 47,91%

Таким образом желтые кристаллы представляют собой хлороплатинат аммония с небольшой примесью соединений с большим содержанием платины.

2. Светложелтый мелкокристаллический осадок, выпадающий при длительном стоянии раствора:

0,1014 г вещества дали 0,0491 г Pt и 0,1423 г AgCl
 0,1166 г » » 0,0566 г Pt и 0,2636 г AgCl
 Найдено: Pt — 48,42; 48,54%; Cl — 34,71; 34,71%
 Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$: Pt — 48,18%; Cl — 35,01%

Эти анализы показали несомненное наличие в продуктах реакции соли Гро.

Опыт 8. Взято для опыта NH_4Cl — 50 г; Fe_2O_3 — 2,5 г; Pt-черни — 2,4209 г; фарфоровый тигель. В водный раствор перешло ~ 52% Pt.

Анализ выделенных кристаллических продуктов:

1. Желтая соль; под микроскопом октаэдры и комбинации куба с октаэдром.

0,0601 г вещества дали 0,0266 г Pt
 0,0668 г » » 0,0295 г Pt
 0,0985 г » » 0,1825 г AgCl
 Найдено: Pt — 44,26; 44,12%; Cl — 45,83%
 Вычислено для $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$: Pt — 43,96%; Cl — 47,91%

Следовательно, полученный в опыте 8 хлороплатинат аммония содержит примесь соединений с более высоким содержанием платины.

2. Часть маточного раствора от осаждения хлороплатината была дополнительно обработана хлористым аммонием. Осадок содержал желтые

октаэдры с примесью зеленовато-желтых мелких пластинок. Отмучиванием в спирту удалось разделить смесь кристаллов и исследовать.

а) Желтые октаэдры; анализ их дал результаты, соответствующие составу хлороплатината аммония:

0,1818 г вещества дали 0,0806 г Pt и 0,3495 г AgCl

0,1248 г » » 0,0546 г Pt и 0,2395 г AgCl

Найдено: Pt — 44,33; 43,75%; Cl — 47,56; 47,47%

б) Мелких зеленовато-желтых кристаллов было очень небольшое количество. Сделать анализы их не удалось. Кристаллический габитус близко подходит к пентаминхлороплатинату, полученному синтетически.

3. В другой части маточного раствора после отделения основной массы хлороплатината аммония постепенно выделился мелкокристаллический желтый осадок. Анализ его дал следующие результаты:

0,0976 г вещества дали 0,0486 г Pt и 0,1394 г AgCl

0,1179 г » » 0,0570 г Pt и 0,1676 г AgCl

Найдено: Pt — 49,28, 48,35%; Cl — 35,33, 35,16%

Вычислено для $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$: Pt — 48,18%; Cl — 35,01%

Опыт 9. NH_4Cl — 50 г; Fe_2O_3 — 2,5 г; Pt-черни — 2,4272 г; фарфоровый тигель. В раствор перешло 56% Pt. При первой отмывке реакционной массы горячей водой и выпаривании фильтра получено небольшое число кристаллов, представляющих собой смесь игл, октаэдров и шестиугольных пластинок, напоминающих пентаминхлороплатинат. Разделить смесь и определить состав компонентов не удалось. При второй отмывке получено 1,635 г $(NH_4)_2PtCl_6$.

0,1071 г вещества дали 0,0472 г Pt и 0,2087 г AgCl

0,1360 г » » 0,0599 г Pt и 0,2626 г AgCl

Найдено: Pt — 44,07; 44,04%; Cl — 48,20; 47,76%

После упаривания маточного раствора на водяной бане получена вторая порция $(NH_4)_2PtCl_6$ в количестве 0,507 г.

0,1088 г вещества дали 0,0478 г Pt

Найдено: Pt — 43,93%

Вычислено для $(NH_4)_2PtCl_6$: Pt — 43,96; Cl — 47,91%

Выделенный в опыте 9 хлороплатинат аммония в количестве 2,142 г отвечает 68% Pt, перешедшей в раствор.

Опыт 10. NH_4Cl — 50 г; Fe_2O_3 — 2,5 г; Pt-черни — 2,5 г; фарфоровый тигель. В раствор перешло 36,32 % Pt. Выделено:

а) $(NH_4)_2PtCl_6$ — 0,44 г. Анализ не производился.

б) Мелкие желтые кристаллы в количестве 0,05 г. Микроанализ их на содержание Pt дал следующие результаты:

1,771 мг вещества дали 0,857 мг Pt

1,642 мг » » 0,795 мг Pt

Найдено: Pt — 48,39%; 48,60%

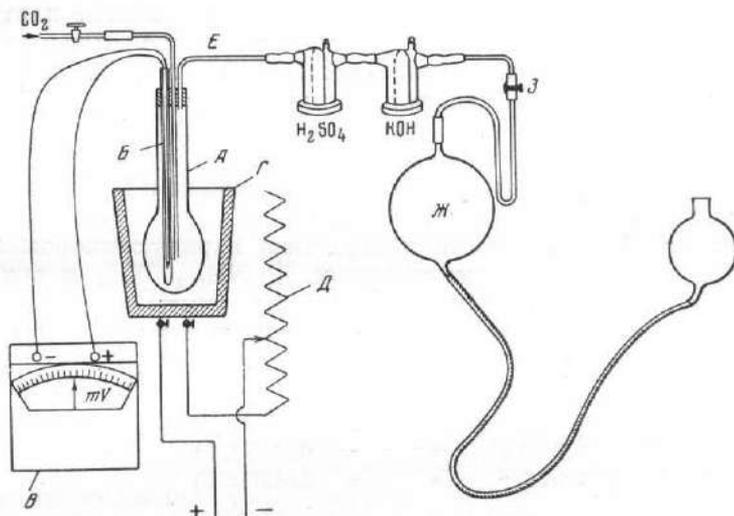
Вычислено для $[Pt 4NH_3 \cdot Cl_2]Cl_2$ (соль Гро): Pt — 48,18%

Следовательно, выделенная соль является солью Гро.

в) Кроме $(NH_4)_2PtCl_6$ и $[Pt(NH_3)_4 \cdot Cl_2]Cl_2$, выделено еще небольшое число бесцветных мелких кристаллов и зеленовато-желтых пластинок,

микроанализ которых на содержание Pt дал неопределенный результат, не позволяющий судить о их составе.

Опыты 11—13. Для исследования выделяющихся при реакции газов были поставлены опыты в колбе Кьельдаля. Температура поддерживалась около 300°. Колба была присоединена к источнику углекислого газа. Медленный ток CO_2 , проходя через колбу, увлекал газообразные продукты реакции в газометр. CO_2 поглощался раствором KOH в склянке Тищенко (фиг. 1). Газы собирали в газометр; водород определяли объемным путем по методу Гоффманна [8]. Для опытов брали: NH_4Cl — 20 г; Fe_2O_3 — 1 г; Pt-черни — 1 г. Растертую смесь переносили в колбу Кьельдаля на



Фиг. 1.

А — реакционная колба; Б — термопара; В — милливольтметр; Г — тигельная печь; Д — реостат; Е — газоотводная трубка; Ж — газометр; З — зажим

250 мл; из прибора вытесняли воздух током CO_2 в течение $1\frac{1}{2}$ час. После этого включали печь, которая постепенно нагревалась. При 180° были замечены капли воды, осевшие в верхней части горла колбы у пробки. Сильное газообразование происходило при 220°.

Через 1 час после достижения 325° печь выключали и убирали. Колба остывала при усиленном токе CO_2 . По охлаждении колбы до комнатной температуры закрывали винтовой зажим газометра и последний отделили от прибора. В реакционной колбе отчетливо чувствовался запах аммиака.

Результаты анализа показали, что в описанных условиях, как и следовало ожидать, водород не выделяется.

В результате проведенного исследования выяснено, что основным продуктом реакции платины с хлористым аммонием в присутствии окиси железа является хлороплатинат аммония.

Соединений двухвалентной платины в продуктах реакции обнаружить не удалось.

Анализ хлороплатината аммония показали, что во всех случаях содержание платины в нем несколько выше теоретического. Это служило доказательством того, что кроме хлороплатината в продуктах реакции присутствовали другие соединения с более высоким содержанием платины.

При фракционной кристаллизации растворов, полученных обработкой

продуктов реакции, кроме хлороплатината аммония, получена соль Гро. Наличие ее установлено анализом.

Кроме того, выделена еще одна соль, природу которой удалось установить только сравнением ее кристаллов с кристаллами синтезированной соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{\text{Cl}}^{\text{PtCl}_6} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5

Поскольку среди выделенных продуктов реакции взаимодействия платины с сухим хлористым аммонием установлено присутствие тетрамина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, было сделано предположение о возможности образования в этих условиях также других аммиачных соединений платины. Дихлоротетраамминхлороплатинат (соль Гро) является плохо растворимой в воде солью и выделяется из раствора, очевидно, не вступая в реакцию с $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, представляющим основной продукт реакции.

Пентаммин $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ и триаммин $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ очень хорошо растворимые соли. По всей вероятности, они могут в этих условиях вступать во взаимодействие с хлороплатинатом аммония и давать соединения с двумя комплексными ионами.

Для выяснения возможности присутствия наряду с хлороплатинатом аммония соединений его с пентаммином $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ и триаммином $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ были поставлены следующие опыты.

Опыт 14. Был синтезирован трихлоротриамминхлороплатинат по методу И. И. Черняева [9] из цис-дихлородиаминоплатины.

0,1017 г вещества дали 0,0488 г Pt

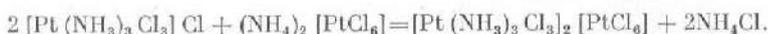
0,1050 г » » 0,0505 г Pt

0,1036 г » » 0,0497 г Pt

Найдено: Pt 47,98; 48,09; 47,97%

Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Pt} - 48,07\%$

Далее были поставлены два опыта получения хлороплатината триаммина, образование которого, как мы рассчитывали, могло пойти согласно реакции



Опыт 15. Растворы 1,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ в 120 мл горячей воды и 3,43 г (25%-ный избыток) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в небольшом количестве горячей воды сливали вместе, подкисляли 1 каплей 20%-ной HCl. Смешанный раствор нагревали на водяной бане 1 час. После охлаждения и стояния в течение 2 недель постепенно выделились желтые кристаллы октаэдрической формы в количестве 1,08 г. Анализ их дал следующие результаты:

0,1032 г вещества дали 0,0459 г Pt

0,1030 г » » 0,0450 г Pt

Найдено: Pt — 44,48; 43,69%

Соль близка по составу к хлороплатинату аммония, для которого вычислено Pt 43,96%.

Следовательно, в условиях опыта № 15 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ на дают нерастворимого двухъядерного соединения.

Опыт 16. Вместо $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ был поставлен опыт с H_2PtCl_6 . 1,7 г $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворили в небольшом количестве горячей воды и к раствору добавили из бюретки теоретическое количество (19,31 мл) раство-

ра H_2PtCl_6 , содержащего 0,01716 г Pt в 1 мл. Раствор выпаривали на водяной бане до начала выделения кристаллов и подвергали кристаллизации. Выделенные фракции анализировались на содержание платины.

а) Желтые многогранники в количестве 0,33 г:

0,1078 г вещества дали 0,0536 г Pt
Найдено: Pt — 49,72%

б) Сrostки кристаллов неопределенной формы в количестве 0,15 г:

0,1005 г вещества дали 0,0484 г Pt
Найдено: Pt — 48,16%
Вычислено для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]_2[\text{PtCl}_6]$: Pt — 60,29%

что значительно превышает содержание платины в выделенных солях. Таким образом, получить желаемую соль нам не удалось.

Аналогично опытам с триаммином были поставлены опыты с пентаммином $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$.

Опыты синтеза пентамминхлороплатината по Л. А. Чугаеву [10] описаны нами в отдельной статье*. Они привели к положительному результату.

Сравнение кристаллов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученной синтетически, и кристаллов соли, выделенной из продуктов основных опытов, позволило считать их тождественными.

6

Было исследовано взаимодействие палладия с хлористым аммонием в присутствии окиси железа в описанных выше условиях. Можно было ожидать, что палладий будет реагировать подобно платине, но с образованием солей двухвалентного металла, так как при температурах выше 280° хлоропалладат аммония неустойчив [11].

Опыт 17. NH_4Cl — 50 г; Fe_2O_3 — 2,5 г; порошка Pd — 2,3 г; фарфоровый тигель. Смесь нагревалась при 300—350° в течение 1 часа. Осталось пересторенным только 0,36% палладия.

При промывании реакционной массы на фильтре холодной водой получен раствор, окрашенный в буро-красный цвет. В этом растворе при определении каломельным методом найдено 1,01 г Pd, который находится там в виде хлоропалладита. При промывании реакционной массы горячей водой и последующим охлаждением раствора выделено 2,31 г желтой соли. Качественная реакция с аммиаком указывает присутствие палладозамина.

Анализ перекристаллизованной соли дал следующие результаты:

0,1076 г вещества дали 0,0551 г Pd
0,1016 г » » 0,0520 г Pd
Найдено: Pd — 51,21; 51,18%
Вычислено для $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$: Pd — 51,58%

Следовательно, согласно данным анализа, соль отвечает палладозамину. Выделенный палладозамин содержит около 50% палладия, перешедшего в раствор. Остальная часть находится в виде красного хлоропалладита аммония.

А. В. Николаев и А. М. Рубинштейн [11] указывают, что твердый $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ начинает разлагаться при 285°; конец разложения, по их данным, наступает при 465°. Наибольший эндотермический эффект

* См. статью в этом же выпуске.

наблюдается при 350°. Таким образом, при температурах наших опытов палладозамин мог только начинать разлагаться.

Палладий реагирует в условиях наших опытов более энергично, чем платина, и дает продукты реакции в виде смеси хлоропалладита и палладозамина.

ВЫВОДЫ

1. Чистая платина очень слабо реагирует с хлористым аммонием при 300—350°.

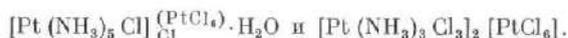
2. Хлористый аммоний в смеси с окисью железа реагирует с платиной и палладием, давая растворимые в воде соединения, содержащие хлор.

3. Соединений двухвалентной платины в продуктах реакции не обнаружено.

4. Из соединений четырехвалентной платины основным продуктом реакции является хлороплатинат аммония (более 60%).

5. Кроме хлороплатината аммония, обнаружены также аммиачные соединения платины. Было установлено посредством выделения соли и ее анализа, что в продуктах реакции присутствует соль Гро (дихлоротетраамминплатехлорид). Таким образом, хлористый аммоний служит не только хлорирующим реагентом, но также отщепляет аммиак, который вступает в реакцию.

6. Сказалось, что хлороплатинат аммония, полученный при реакции, содержит повышенное количество платины против теоретического. Это заставило предположить, что в хлороплатинате аммония присутствуют аммиачные соединения с большим содержанием платины, чем в хлороплатинате, а именно:



7. Для подтверждения того, что пентаамминхлороплатинат содержится в продуктах реакции платины с NH_4Cl и Fe_2O_3 при 300—350°, мы синтезировали эту соль по методу Л. А. Чугаева. При изучении продуктов кристаллизации из растворов была выделена соль, которая оказалась по своему габитусу сходна с синтезированной нами солью.

8. Триамминхлороплатинат нам синтезировать не удалось; его наличие в продуктах реакции не было установлено.

9. Опыты с палладием показали, что после нагревания смеси его с NH_4Cl и Fe_2O_3 при 300—350° металл почти полностью переходит в растворимые в воде соединения. В продуктах реакции были найдены палладозамин и хлоропалладит аммония в приблизительно равных количествах.

10. Наши опыты проводились в условиях, отличающихся от условий опытов Гоффманна и Делепина, также изучавших взаимодействие металлов с хлористым аммонием при высоких температурах. Этим, очевидно, и можно объяснить, что выделенные нами продукты реакции отличаются от продуктов, выделенных Делепином. Последний работал при температурах, значительно превышавших температуры наших опытов, а именно при 500—600°, в то время как хлороплатинат аммония разлагается при значительно более низких температурах. С платиной Гоффманн не работал.

Поступило в редакцию
14 января 1950 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Bunson. Ann. Chim. (Lib.), 1868, 146, 265.
2. K. A. Hofmann, F. Hartmann u. K. Nagel. Ber. 1925, 58, 808.
3. M. Marcel Deleraine. Bull. Soc. Chim., 1939, 6, 1471.
4. I. Stas. Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels. Bruxelles, 1865, 311.
5. О. Е. Звягинцев и Л. Д. Плаксина. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 24, 121.
6. Л. А. Чугаев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1929, вып. 7, 209.
7. Ф. П. Тредвелл и В. Т. Голл. Качественный анализ. Госхимиздат, М.—Л., 1946, стр. 565.
8. K. A. Hofmann. Ber., 1916, 49, 1650.
9. И. И. Черняев. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1939, вып. 16, 6.
10. Л. А. Чугаев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1926, вып. 4, 3.
11. А. В. Николаев и А. М. Рубинштейн. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, в. 21, 126.