Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 3

ХИМИЯ

В. Г. ТРОНЕВ и М. Е. ШУМИЛИНА

СИНТЕЗ ГЕКСААММИАКАТОВ ПЛАТИНЫ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ АММИАКА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 14 X 1954)

Гексааммиакат платины по существующим методам (Чугаева (1), Гринберга и Гильденгершеля (2), Дрекселя и Гердеса (3), а также Петерса (4) получается с большим трудом и с малыми выходами чистого продукта. Так, например, по последнему, наиболее удобному, методу Гринберга и Гильденгершеля выход гексааммиаката по отношению к взятой платине не выше 15—20%. Метод Дрекселя и Гердеса, очень трудоемкий, практически не применяют для синтеза гексааммиаката вследствие длительности процессов электролиза. По методу Чугаева гексааммиакат платины получается только в качестве незначительной примеси к пентаммину. Метод Петерса практически не дает гексааммиаката, а только смесь различных аммиакатов и амидосоединений. Между тем, из работ И. И. Черняева (5) известно, что гексаммины, содержащие в катионе этилендиамин, получаются сравнительно простым путем из соответствующих тетрамминов или пентамминов в присутствии сульфата аммония. По предположению И. И. Черняева, замещению последнего атома хлора в пентаммине в его опытах способствовало транс-влияние внешнесферной сульфато-группы или фосфато-группы, применявшейся в опытах Чугаева. Аналогичный прием, т. е. добавку сульфата аммония, применяли в своих опытах синтеза гексааммиакатов Гринберг и Гильденгершель (2) без ссылок на транс-влияние сульфато-группы и без указания на роль этой добавки в процессе образования смешанных гексамминов, содержащих метиламин или этиламин. Общепринято, что причиной трудностей перехода от пентамминов к гексамминам является слабое транс-влияние аммиака, что приводит к практической невозможности замещения в водных растворах последнего атома хлора на аммиак в пентаммиакате без применения особых условий, в частности дополнительных аддендов, как метиламин и др. Исходя из этого, нам представлялась интересной попытка осуществления синтеза гексааммиаката платины при помощи повышенного давления газообразного аммиака. В данном сообщении приведены результаты опытов по взаимодействию безводного хлорплатината с аммиаком под давлением, которые привели к установлению возможности синтеза таким путем гексааммиакатов платины с хорошими выходами.

Экспериментальная часть

Все наши попытки замещения последнего атома хлора в безводных соединениях пентамминового ряда, а именно в $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$, в $[Pt(NH_3)_5Cl](NO_3)_3$, в $[Pt(NH_3)_5Cl]PO_4$, действием на них газообразного аммиака при повышенном давлении при комнатной температуре и при 100° не дали положительных результатов и не привели к возможности синтеза таким путем соответствующих гексамминов. Ни повышенное давление, ни наличие сульфато- или фосфато-групп не позволяют при ком-

натной температуре заместить на аммиак последний атом хлора в пентаммина́х, в то время как при действии аммиака под давлением на хлорплатинат можно получить гексааммиакат с хорошим выходом.

Процедура наших опытов по синтезу гексааммиакатов платины была очень проста и заключалась в следующем. Навеска хлороплатината аммония от 1 до 10 г в кварцевой или стеклянной пробирке помещалась в автоклаве емкостью 50—100 мл и выдерживалась при комнатной температуре под давлением аммиака в 6—8 атм. в течение ночи или нескольких суток для того, чтобы вся масса хлороплатината прореагировала с аммиаком. После выпуска аммиака из автоклава пробирка со спекшимся слабо желтым продуктом вынималась из автоклава и взвешивалась. Прибавка в весе соответствовала, как правило, следующему уравнению реакции:

$$(NH_4)_2PtCl_6 + 7NH_3 = [Pt(NH_3)_5NH_2]Cl_3 + 3NH_4Cl. \qquad (I)$$

При сохранении полученной смеси амидопентамминхлорида с хлористым аммонием в вакуум-эксикаторе наблюдается потеря в весе около 3%, что соответствует потере одной молекулы аммиака по уравнению:

$$[Pt(NH_3)_5NH_2]Cl_3 + 3NH_4Cl \rightleftarrows Pt(NH_3)_6Cl_4 + 2NH_4Cl + \uparrow NH_3. \qquad (II)$$

Реакция (II) является, повидимому, обратимой, так как при действии аммиака под давлением на смесь гексаммина с хлористым аммонием происходит обратное взаимодействие с аммиаком с образованием амидосоединения. Но выделить амидопентамминхлорид из смеси его с хлористым аммонием нам пока не удалось, так как в водных растворах амидосоединения претерпевают изменения и превращаются, особенно в кислой среде, в смесь различных аммиакатов.

Для получения гексааммиаката вынутую из автоклава смесь амидопентамминхлорида с хлористым аммонием до удаления избыточного аммиака мы сразу же растворяли в воде, отфильтровывали незначительную муть, состоявшую из продуктов гидролиза, и добавкой соответствующих кислот осаждали из раствора гексааммиакат с выходом от 90 до 100%. В зависимости от растворимости гексааммиакатов, содержащих различные анионы, удалось таким образом получить в осадке полностью гексамминсульфат и оксалат, а также с выходом в 90—95% более растворимые в избытке кислоты гексамминхлорид и гексамминнитрат.

Анализы полученных гексааммиакатов на Pt, Cl и N дали следующие результаты:

	Найдено %:	Pt 44,60;	Cl 31,00;	N 19,40
$Pt(NH_3)_6Cl_4$.	Вычислено %:	Pt 44,79;	Cl 32,13;	N 19,00
	Найдено %:	Pt 36,64;	Cl нет;	N 26,40
$Pt(NH_3)_6(NO_3)_4$.	Вычислено %:	Pt 36,13;	Cl нет;	N 25,68
	Найдено %:	Pt 39,82;	SO_4 34,33;	Cl нет
$Pt(NH_3)_6(SO_4)_2$.	Вычислено %:	Pt 39,89;	SO_4 35,17;	Cl нет

Полученные данные указывают на возможность синтеза гексааммиакатов платины с хорошими выходами сравнительно простым путем.

О механизме образования гексааммиакатов из амидопентаммина

Как известно, Л. А. Чугаев ([1]) представлял взаимодействие хлороплатината с аммиаком следующими уравнениями:

$$(NH_4)_2PtCl_6 + 5NH_3 = [Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 + 2NH_4Cl. \qquad (III)$$

Реакция (III) по Чугаеву является основной при взаимодействии хлороплатината аммония как с водным, так и безводным жидким аммиаком. Одновременно с этой основной реакцией образования пентаммина,

Чугаев допускал возможность протекания побочных реакций, приводящих к гексаммину (IV) или амидотетраммину (V):

$$(NH_4)_2PtCl_6 + 6NH_3 = [Pt(NH_3)_6]Cl_4 + 2NH_4Cl; \quad (IV)$$

$$(NH_4)_2PtCl_6 + 6NH_3 = [Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2 + 3NH_4Cl. \quad (V)$$

Из амидотетраммина действием HCl Чугаев получал чистый пентаммин. Как указывал Чугаев, выходы чистых продуктов в его опыте с жидким безводным аммиаком оставляли желать лучшего и в его работе не приводятся, так как наибольшая часть продуктов оставалась в нерастворимой в HCl смеси, содержавшей, по мнению Чугаева, главным образом тетраммин. Эти данные Чугаева перешли в учебники. Например, А. А. Гринберг ([6]) также указывает, что при действии жидкого аммиака на хлороплатинат получается смесь, главным образом, пентаммина с тетраммином и гексаммином. Как показывают наши опыты, реакция между хлороплатинатом аммония и безводным аммиаком приводит к смеси амидопентамминхлорида с хлористым аммонием, из которой можно получить при известных условиях как смесь различных аммиакатов, полученную Чугаевым, так и чистый гексамминхлорид.

Дело в том, что Чугаев растворял полученный им после действия безводного аммиака на хлороплатинат аммония продукт в соляной кислоте, причем бо́льшая часть этого продукта оставалась в нерастворимом остатке вследствие малой растворимости аммиакатов платины в соляной кислоте. Образование же в полученном Чугаевым растворе смеси тетраммина, пентаммина и гексаммина легко объяснить, если допустить возможность протекания при действии избытка HCl на амидопентаммин, получающийся по уравнению (I), следующих реакций:

$$[Pt(NH_3)_5NH_2]Cl_3 + HCl \rightarrow Pt(NH_3)_6Cl_4; \quad (VI)$$

$$[Pt(NH_3)_5NH_2]Cl_3 + 2HCl \rightarrow (Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 + NH_4Cl; \quad (VII)$$

$$[Pt(NH_3)_5NH_2]Cl_3 + 3HCl \rightarrow [Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 + 2NH_4Cl. \quad (VIII)$$

В зависимости от концентрации HCl и от температуры реакции (VI), (VII) и (VIII) могут протекать с преимущественным образованием указанных аммиакатов в смеси как в нерастворимом остатке, так и в солянокислом растворе, что и имело место в опытах Чугаева. Если же растворить амидопентамминхлорид не в HCl, как это делал Чугаев и повторяли также мы в своих опытах, но в воде или разбавленном аммиачном растворе, то при обработке такого раствора, содержащего в основном ионы гексаммина, растворами соответствующих кислот или солей можно с хорошим выходом получить чистые гексааммиакаты.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
1 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. А. Чугаев, Изв. Инст. платины, **4**, 1 (1926); C. R., **160**, 840 (1915). [2] А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, ЖПХ, **22**, 1053 (1949); **23**, 1237 (1950). [3] Drexel, Herdes, J. prakt. Chem., **26**, 257 (1882). [4] Peters, Zs. anorg. Chem., **77**, 174 (1912). [5] И. И. Черняев, А. Н. Федорова, Изв. Инст. платины, **8**, 72 (1931). [6] А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 2-е изд., 1952.