

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.92

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРААММИНОВ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) С ПЕРРЕНАТОМ АММОНИЯ В ВОЗДУШНОЙ И ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

В.И. Заражевский, аспирант, В.В. Гребнев, аспирант,

Е.В. Фесик, ассистент, Г.Д. Мальчиков, профессор

кафедра Наноинженерии Самарского государственного аэрокосмического

университета им. акад. С.П. Королева

e-mail: 1707-fesik@mail.ru

Изучено твердофазное взаимодействие в смесях $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и NH_4ReO_4 и $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ и NH_4ReO_4 на воздухе и в токе аргона. Установлено, что конечными продуктами термолитиз указанных смесей являются двухфазные системы, содержащие платину или палладий и диоксид рения.

The solid phase interaction in systems $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$ and $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$ in argon and on air was studied. The final products of the solid phase interaction of the specified mixtures are systems containing platinum or palladium and rhenium dioxide.

Ключевые слова: платина, палладий, рений, диоксид рения, комплексные аммиакаты, биметаллические системы.

Key words: ammonium complex compounds, platinum, palladium, rhenium, bimetallic systems.

Известны способы получения биметаллических систем термическим разложением комплексных соединений [1], их смесей [2, 3] или двойных комплексных солей (ДКС) [4 – 6] в инертной либо восстановительной атмосфере. Они отличаются относительной простотой и позволяют получать порошки металлов и сплавов.

Настоящая работа посвящена выявлению особенностей твердофазного термического разложения смесей $[M(NH_3)_4]Cl_2$, где $M = Pt, Pd$, и NH_4ReO_4 на воздухе и в токе аргона.

Экспериментальная часть

В работе для приготовления смесей использовали дихлориды тетраамминплатины(II) и тетраамминпалладия(II), которые синтезировали по известным методикам [7], реактив перренат аммония производства Уральского завода по обработке цветных металлов, гидроксид калия квалификации «хч».

Синхронный термический анализ проводили на приборе Netzsch 499C Jupiter, он включает в себя термогравиметрию (ДТГ), дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) и масс-спектрометрию (Aeolos QMS 409) выделяющихся газообразных продуктов. Навески смесей $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$ и $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$, взятых в весовых соотношениях 1:2, соответствовали ~ 100 мг. Разложение солей в атмосфере аргона проводили в закрытом корундовом тигле, а на воздухе – в трубчатой воздушной печи при скорости нагрева 5 град/мин. Фазовый состав твердых продуктов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН ($\lambda CoK_\alpha = 1.79 \text{ \AA}$, $U_a = 20$ кв, $I_a = 20$ мА, $\nu_{\text{счет.}} = 2^\circ/\text{мин}$), расшифровку рентгенограмм проводили по программам [8, 9].

Результаты и их обсуждение

Система $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$. Термолитиз соли $[Pd(NH_3)_4](ReO_4)_2$ в атмосфере водо-

рода, по данным [5], приводит к образованию при температуре выше 300°C однофазного порошка. Совпадение получаемой массы порошка с расчетной для суммы металлов привело авторов к заключению, что указанный порошок представляет собой твердый раствор с гексагональной решеткой на основе структуры рения, имеющий состав $Pd_{0.33}Re_{0.67}$. Термолитиз $[Pd(NH_3)_4](ReO_4)_2$ в атмосфере гелия со скоростью нагрева 10 град/мин сопровождается образованием металлического палладия. В атмосфере гелия двойная комплексная соль начинает разлагаться при 210°C , после чего превращается в *транс*- $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ с выделением 4 – х молекул аммиака. Заметим, что перренат аммония термически стабилен до 300°C , а исходный $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, не содержащий кристаллизационной воды, до $\sim 150^\circ\text{C}$. Авторы [5] утверждают, что отсутствие на дифрактограммах промежуточных и конечного продуктов рефлексов, соответствующих другим фазам, свидетельствует об образовании рентгеноаморфных оксидов рения.

Согласно полученным нами данным, разложение смеси $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ и NH_4ReO_4 в токе аргона имеет сложный характер. Наблюдаемые процессы можно объединить в четыре стадии, характеризующиеся тремя эндо- и одним экзоэффектом (рис. 1). На рис. 2 приведены кривые термического анализа смеси $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ и NH_4ReO_4 и данные масс-спектрометрического анализа образующейся газовой фазы. В табл. 1 приведены температурные интервалы, температуры и изменения массы для выше указанных стадий термических превращений, а также данные масс-спектров для соответствующих стадий и состав предполагаемых газообразных и твердых продуктов разложения.

На первой стадии в температурном

интервале 270 – 280°C на кривых ТГ и ДСК наблюдаются эндоэффекты (275, 277°C), экспериментальная потеря массы составляет 3.5%,

что соответствует удалению из смеси одной молекулы аммиака и двух молекул оксида азота(II) ($\Delta m_{теор.} = 3.4\%$).

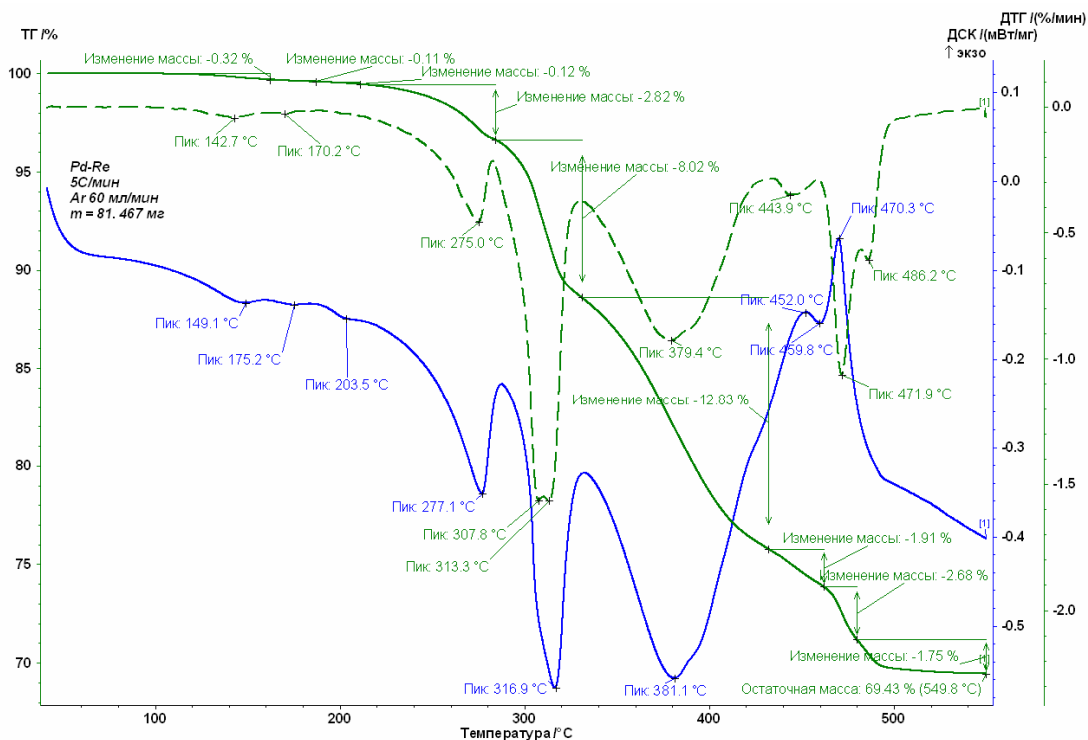


Рис 1. Кривые термического анализа смеси $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ и NH_4ReO_4 в токе аргона.

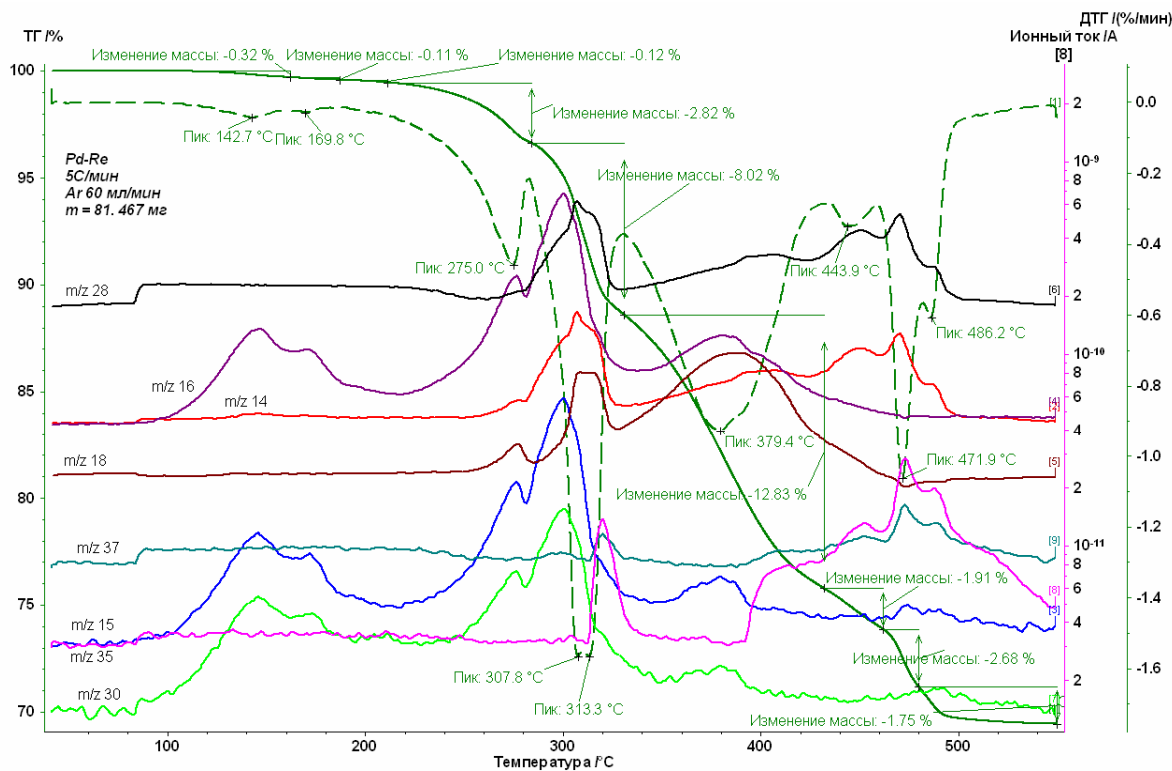


Рис. 2. Кривые термического анализа смеси $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ и NH_4ReO_4 в токе аргона и данные масс-спектрометрического анализа газовой фазы.

Таблица 1. Данные термического и масс-спектрометрического анализа, интерпретация отдельных стадий разложения смеси $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ и NH_4ReO_4 в токе аргона.

№ стадии	Темперный интервал, °С	Т _{эффект} , °С*		Δ m, %		m/формула	Состав, брутто	
		ДТГ	ДСК	Эксп.	Теор.		Газовая фаза	Твердая фаза
1.	210 – 280* (100 – 280)	«-» 275	«-» 277	- 3.5	- 3.4	16/NH ₃ 30/NO	NH ₃ 2NO	Pd ₃ Re ₆ H ₅₇ N ₁₅ O ₂₂ Cl ₆
2.	280 – 340	«-» 307 «-» 313	«-» 316	- 8.0	- 8.1	16/NH ₃ 28/N ₂ 18/H ₂ O 30/NO	5NH ₃ N ₂ H ₂ O 2NO	Pd ₃ iRe ₆ H ₄₀ N ₆ O ₁₉ Cl ₆ + iPd
		ΣΔ m₁₋₂		- 11.5	- 11.5			
3.	340 – 420	«-» 379	«-» 381	- 12.8	- 12.9	18/H ₂ O 37;35/HCl 16/NH ₃	6H ₂ O 3HCl 5NH ₃	Re ₆ H ₁₀ O ₁₃ N ₁ Cl ₃ + 3Pd
		ΣΔ m₁₋₃		- 24.2	- 24.3			
4.	420 – 500	«-» 444 «-» 471 «-» 486	«-» 459 «+» 452 «+» 470	- 6.3	6.2	18/H ₂ O 37;35/HCl 16/NH ₃	H ₂ O 3HCl NH ₃	3Pd + 6ReO ₂ + (2H)
		ΣΔ m₁₋₄		30.5	30.5			
		m тв. остатка		69.5	69.5			

* Указаны интервалы температуры, в которых произошли основные изменения; (в скобках – общий интервал) на ДТГ; ** «+» -экзо-, «-» – эндоэффекты; *** ΣΔ m – суммарная потеря массы, относящаяся к протеканию вышестоящих стадий процесса.

Присутствие аммиака и оксида азота(II) в газовой фазе в указанном интервале температур подтверждается сигналом на масс-спектрах продуктов газовой фазы. Далее, на второй стадии, на ДТГ-, ДСК – кривых наблюдаются эндоэффекты при температурах 307, 313, 316°С, сопровождающиеся экспериментальной потерей массы 8.0% (Δm_{теор.} = 8.1%). Сигналы масс-спектров указывают на присутствие в газовой фазе аммиака, воды, хлористого водорода, оксида азота(II) и азота. Если предположить, что на данной стадии удаляются пять молекул аммиака, одна – азота, две – оксида азота(II), одна молекула воды – это означает полное восстановление палладия [10].

Третья стадия разложения отмечается на ДТГ-, ДСК – кривых широкими эндоэффектами при 379, 381°С, соответственно, сопровождающимися потерей массы 12.8%. Эта величина хорошо согласуется с теоретически вычисленным значением потери массы (Δm_{теор.} = 12.9%) в предположении, что удаляются шесть молекул воды, три молекулы хлористого водорода и

пять молекул аммиака. Сигналы в масс-спектрах в указанном температурном интервале подтверждают факт присутствия перечисленных соединений в газовой фазе.

Заключительная стадия разложения смеси сопровождается экзо- (при температурах 444, 459, 486, 471°С) и эндоэффектами – при 452 и 470°С. По данным масс – спектрометрии в газовой фазе присутствуют аммиак, хлористый водород и вода. Экспериментальное значение потери массы составляет 6.3% (Δm_{теор.} = 6.2%). Общая потеря массы – 30.5% (Δm_{теор.} = 30.5%), что соответствует 3Pd+6ReO₂. Это согласуется с данными работы [11], согласно которым NH₄ReO₄ в инертной атмосфере разлагается до ReO₂.

Таким образом, конечный твердый продукт разложения смеси $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$ в токе аргона представлен металлическим палладием и диоксидом рения. В табл. 2 суммированы результаты рентгенофазового анализа твердого продукта термолитиза, которые подтверждают присутствие этих фаз.

Таблица 2. Рентгенографические характеристики продукта твердофазного термолитиза системы $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$ в токе аргона

Продукт термолитиза – фаза Pd				Продукт термолитиза – фаза ReO ₂			
2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)	2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)
47.3	100	2.230	2.23	29.9	100	3.438	3.401*
55.0	50	1.937	1.94	35.6	90	2.926	2.865
81.4	30	1.372	1.371	47.3	80	2.230	2.299
99.7	30	1.170	1.170	48.8	20	2.165	2.169*
105.9	5	1.121	1.120	58.2	20	1.839	1.832
–	–	–	–	72.5	40	1.513	1.520*
				79.0	30	1.406	1.410

Примечание. В таблицах приведены данные для ReO₂ ASTM (9-274); знаком «*» отмечены данные для ReO₂ ASTM (17-600).

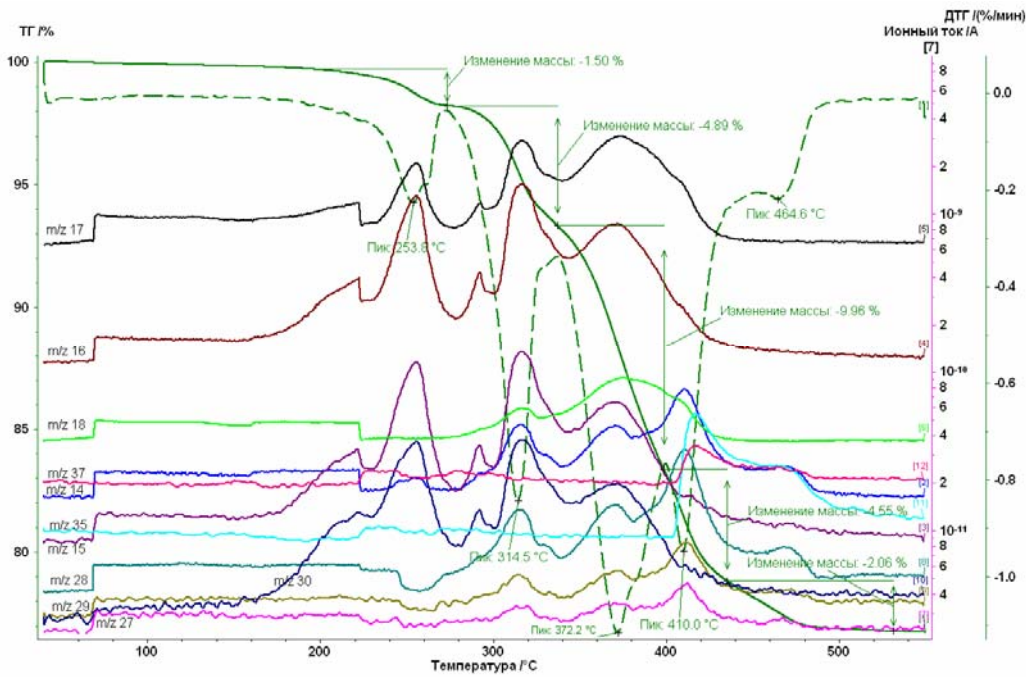


Рис 4. Кривые термического анализа смеси $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и NH_4ReO_4 в токе аргона и данные масс-спектрометрического анализа для газовой фазы.

(расчетная масса – 6.1%), что соответствует удалению в газовую фазу четырех молекул аммиака, одной молекулы азота, двух молекул воды и одной молекулы оксида азота(II). Таким образом, суммарное значение экспериментальной потери массы на рассмотренных двух пос-

ледовательных стадиях составляет 6.7% (расчетное значение – 8.5%). Далее, на третьей стадии, при температурах 340 – 400°C (минимум 372°C на ДСК) отмечается потеря массы 9.9%, что соответствует удалению в газовую фазу аммиака, воды и азота (расчетная потеря массы – 11.4%).

Таблица 4. Данные термического и масс-спектрометрического анализа, интерпретация отдельных стадий разложения смеси $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и NH_4ReO_4 в токе аргона.

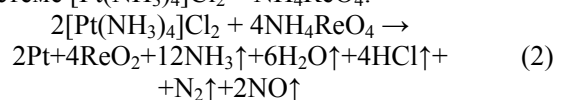
№ стадии	Темперный интервал, °C	T _{эффект} , °C*		Δ m, %		m/формула	Состав, брутто	
		ДТГ	ДСК	Эксп.	Теор.		Газовая фаза	Твердая фаза
1.	240 – 300* (100 – 300)	«-» 253	«-» 256	- 1.8	- 2.4	16/NH ₃	2NH ₃	Pt ₃ Re ₆ H ₅₄ N ₁₅ O ₂₃ Cl ₆
		«-» 262	«-» 264			30/NO	NO	
						16/NH ₃	4NH ₃	
2.	300 – 340	«-» 314	«-» 317	- 4.9	- 6.1	28/N ₂	N ₂	Pt _{3,i} Re ₆ H ₃₈ N ₈ O ₂₀ Cl ₆ + iPt
						18/H ₂ O	2H ₂ O	
						30/NO	NO	
		ΣΔ m₁₋₂				- 6.7	- 8.5	
3.	340 - 400	«-» 372	«-» 377	- 9.9	- 11.4	28/N ₂	N ₂	Re ₆ H ₈ Cl ₅ O ₁₂ + 3Pt
						18/H ₂ O	7H ₂ O	
						30/NO	NO	
						36;35;37/HCl	HCl	
						16/NH ₃	5NH ₃	
ΣΔ m₁₋₃		- 16.6	- 19.9					
4.	420 – 500	«-» 464	«-» 455 «+» 467	- 6.6	- 6.8	36;35;37/HCl	5HCl	3Pt + 6ReO ₂ + (3H)
		ΣΔ m₁₋₄				- 23.2	26.7	
m тв. остатка				76.8	73.3			

** Указаны интервалы температуры, в которых произошли основные изменения; (в скобках – общий интервал) на ДТГ; ** «+» -экзо-, «-» -эндозффекты; ** ΣΔ m – суммарная потеря массы, относящаяся к протеканию вышестоящих стадий процесса.

Общая потеря массы при термическом разложении смеси – 23.2% (расчетное значение – 26.7 %), а масса твердого остатка – 76.8% (расчетное значение – 73.3%).

Конечный твердый продукт взаимодействия тетра-амминплатины(II) дихлорида с перренатом аммония представляет собой смесь металлической платины и диоксида рения, о чем свиде-

тельствуют данные РФА (табл. 5). Принимая во внимание результаты РФА, анализа газовой фазы и потери массы, можно предложить следующее уравнение реакции взаимодействия в системе $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$:



В процессе термического разложения той же смеси на воздухе образуется две фазы – металлическая платина и диоксид рения (табл. 6).

Следует подчеркнуть, что, согласно [12], при

разложении на воздухе соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ (оно начинается при 370 °С и полностью заканчивается при 444 °С) конечным продуктом разложения является металлическая платина.

Таблица 5. Рентгенографические характеристики продукта твердофазного термолиза системы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - \text{NH}_4\text{ReO}_4$ в токе аргона.

Продукт термолиза – фаза Pt				Продукт термолиза – фаза ReO ₂			
2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)	2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)
46.8	100	2.252	2.27	29.9	100	3.438	3.401*
54.4	90	1.957	1.956	35.5	95	2.934	2.865*
80.6	80	1.383	1.385	48.8	20	2.169	2.169*
96.8	70	1.180	1.179	58.0	20	1.845	1.848*
–	–	–	–	71.8	40	1.525	1.520
–	–	–	–	82.8	5	1.352	1.348
				84.0	5	1.337	1.344

Примечание. В таблицах приведены данные для ReO₂ ASTM (9-274); знаком «*» отмечены данные для ReO₂ ASTM (17-600).

Таблица 6. Рентгенографические характеристики продукта твердофазного термолиза системы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - \text{NH}_4\text{ReO}_4$ на воздухе.

Продукт термолиза – фаза Pt				Продукт термолиза – фаза ReO ₂			
2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)	2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)
46.9	100	2.248	2.27	30.3	100	3.456	3.401*
–	–	–	–	35.7	95	2.918	2.865*
54.5	90	1.953	1.956	48.9	80	2.161	2.169*
80.8	90	1.380	1.385	58.0	20	1.845	1.848*
98.4	80	1.182	1.179	60.3	10	1.781	1.783
104.6	60	1.130	1.3	79.0	30	1.406	1.410
–	–	–	–	94.8	3	1.215	1.217

Примечание. В таблицах приведены данные для ReO₂ ASTM (9-274); знаком «*» отмечены данные для ReO₂ ASTM (17-600).

В заключении отметим, что твердофазное взаимодействие смеси солей палладия (платины) и рения в инертной атмосфере и на воздухе протекает с образованием одинаковых продуктов

– металлических порошков палладия (платины) и диоксида рения. Промежуточные твердые продукты (см. табл. 1 и 4) требуют дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Influence of Pretreatment Temperature on the Bimetallic Interactions in Pt-Re/Al₂O₃ Reforming Catalysts Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy / M. Rønning [et al.] // J. of Catalysis. – 2001. – Vol. 204, Is. 2. – P. 292–304.
2. Catalytic reforming *n*-octane on Pt–Re/Al₂O₃ catalysts promoted by different additives / G. D. Zakumbaeva [et al.] // Catalysis Today. – 2001. – Vol. 65, Is. 2-4. – P. 191–194.
3. Borgna, A. Simultaneous deactivation by coke and sulfur of bimetallic Pt–Re(Ge, Sn)/Al₂O₃ catalysts for *n*-hexane reforming / A. Borgna, T. F. Garetto, C. R. Apesteguía // Applied Catalysis A: General. – 2000. – Vol. 197, Is. 1. – P. 11–21.
4. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов - предшественников металлических материалов / С. В. Корнев [и др.] // Журн. структур. химии. – 2003. – Т. 44, № 1. – С. 58–73.
5. Синтез, структурные характеристики и термические свойства $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ / А. В. Задесенец [и др.] // Журн. коорд. Химии. – 2006. – Т. 32, № 5. – С. 389–394.
6. Исследование металлических твердых растворов, полученных при термолизе солей, содержащих Pt и Re. Кристаллическая структура $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ [Текст] / И. В. Корольков [и др.] // Журн. структурн. химии. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 503–511.
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. / Под ред. И. И. Черняева. – М.: Наука, 1964. – 325 с.
8. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М., 1961. – 528 с.
9. Картоотека ASTM. ASTM X-ray diffraction data card file and key. 1977.
10. Термические превращения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ в различной газовой среде [Текст] / И. И. Смирнов [и др.] // Журн. неорган. Химии. – 1985. – Т. 30, вып. 12. – С. 3139–3143.
11. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Т. 3. / Под ред. К. А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – 282 с.
12. Исследование металлических твердых растворов, полученных при термолизе солей, содержащих Pt и Re. Кристаллическая структура $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ / И. В. Корольков [и др.] // Журн. структурн. химии. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 503–511.