

Федеральное
агентство по
образованию

**Вестник
МИТХТ**

3/2007

июнь

**Научно-технический
журнал**

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз в два
месяца

Учредитель:
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Главный редактор:
В.С. Тимофеев
Зам. главного редактора:
А.К. Фролкова
В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:
Р.Р. Биглов
Д.В. Дробот
В.Ф. Корнюшко
Н.Т. Кузнецов
А.И. Мирошников
Ю.П. Мирошников
А.Н. Озерин
Л.А. Серафимов
С.М. Сухорукова
В.А. Тверской
А.Ю. Цивадзе
В.И. Швец
В.Д. Юловская

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов.....	3
Т.М. Буслаева. Актуальные направления развития химии и технологии платиновых металлов.....	5
Н.Ю. Козицына, М.Н. Варгафтик, С.Е. Нефедов, И.А. Якушев, И.И. Моисеев. Гетерометаллические биядерные карбоксилаты металлов на основе палладия – новый путь к смешанно-металлическим наноматериалам.....	10
Ю.А. Карпов, Е.С. Данилин, В.Б.Барановская, Н.А. Аракельян, Н.Е.Харьков, В.П.Карманников. Проблемы аналитического контроля производства платиновых металлов.....	22
А.В. Беляев, М.А. Федотов, С.Н. Шагабутдинова, Е.И. Павлова. Комплексообразование Rh(III) в сернокислых растворах.....	29
В.Н. Демидов, В.Г. Пузенко, А.И. Савинова, Н.С. Панина, Т.Б. Пахомова, Л.Н. Веденева, С.А. Симанова. Электрон-избыточные металлофенантроцианины – новый класс тетраазахромовых комплексов d-элементов.....	36
А.М. Большаков, С.П. Денисов. Формирование наноразмерных бинарных Pt(Pd)-Rh/ γ -Al ₂ O ₃ +Zr _x Ce _{1-x} O ₂ катализаторов в условиях высокотемпературной конверсии CO, NO _x и углеводородов.....	44
О.В. Рудницкая, И.В. Линько, Е.К. Культышкина, Ю.Н. Бурвикова. Синтез и свойства тетрабромодиоксоосмата (VI) калия.....	49
К. Клаус. Фрагмент монографии о платине и платиновых металлах. Литературный перевод Н.В. Федоренко, Е.В. Волчковой, Т.М. Буслаевой.....	53
А.Н. Кочетов, В.В. Кравченко, М.Г. Зайцева, Л.Ю. Аликберова, К.А. Шестаков. Комплексные соединения металлов в степени окисления +III с 2-ацилпроизводными индандиона-1,3.....	85
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
В.В. Мясоедова, А.Н. Щеголихин, С.В. Котова, Л.Р. Люсова. Особенности физико-химических свойств клеевых композиций на основе каучуков, этилцеллюлозы и их смесей.....	87
Abstract.....	88

Review MITHT

3/2007

Редакция:
И.М. Агаянц
Ю.А. Наумова
Л.Г. Семерня
Г.Д. Середина

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86,
к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88

Подписано в печать
5.06.2007г. Формат 60x90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 204.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета
в «ГЕЛИОПРИНТ»
119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- T.M. Buslaeva. The actual directions in the chemistry and technology of platinum metals..... 5
- N.Yu. Kozitsyna, M.N. Vargaftik, S.E. Nefedov, I.A. Yakushev, I.I. Moiseev. Heterobimetallic palladium-based carboxylates as a new way to mixed-metal nanomaterials..... 10
- Yu.A. Karpov, E.S. Danilin, V.B. Baranovskaya, N.A. Arakelyan, N.E. Khar'kov, V.P. Karmannikov. The analytical control issues of platinum metals production..... 22
- A.V. Belyaev, M.A. Fedotov, S.N. Shagabutdinova, V.D. Il'yashevich, E.I. Pavlova. Complexation of Rh(III) in sulfuric acid solutions..... 29
- V.N. Demidov, V.G. Puzenko, A.I. Savinova, N.S. Panina, T.B. Pachomova, L.N. Vedeneeva, S.A. Simanova. Electron-rich metal phenanthrocyanine – new class of tetraazachromophor complexes of d-elements..... 36
- A.M. Bolshakov, S.P. Denisov. Formation nano-sized binary Pt(Pd)-Rh/ γ -Al₂O₃+Zr_xCe_{1-x}O₂ catalysts in high-temperature conversion CO, NO_x and carbon hydrocarbons..... 44
- O.V. Rudnitskaya, I.V. Linko, E.K. Kultyshkina, J.N. Burvikova. Synthesis and properties of potassium tetra-bromodioxoosmate(VI)..... 49
- K. Klaus. A part of monography about platinum and platinum metals. The literature translation of N.V. Fedorenko, E.V. Volchkova, T.M. Buslaeva..... 53
- A.N. Kochetov, V.V. Kravchenko, M.G. Zaitzeva, L.Yu. Alikberova, K.A. Shestakov. Metals(III) complexes with 2-acyl-derivatives of indandione..... 85
- ### **SHORT COMMUNICATIONS**
- V.V. Myasoedova, A.N. Shegolikhin, S.V. Kotova, L.R. Lusova. Features of physical and chemical properties of adhesional compositions based on rubbers, ethyl cellulose and their mixes..... 87
- Abstract..... 88

XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов

Совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов ведут свое начало с 1943 года. В то трудное военное время по инициативе главного инженера Государственного аффинажного завода П.И. Дерягина и при активной поддержке директора Института общей и неорганической химии академика Ильи Ильича Черняева в Свердловске состоялось Первое совещание, на котором присутствовало фактически 9 человек. С 1954 года Совещания по платиновым металлам стали собираться регулярно один раз в 3 – 4 года. С 1979 года в честь особых заслуг И.И. Черняева Совещания стали называться Черняевскими.

XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (так отныне по инициативе академика Ю.А. Золотова будут именоваться Черняевские совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов), организованная Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и Московской государственной академией тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, прошла в г. Москве с 10 по 13 октября 2006 года. В ее работе приняли участие около 250 специалистов из различных научных центров стран СНГ (Россия, Украина, Казахстан, Узбекистан, Латвия), городов - Москвы, С-Петербурга, Красноярска, Новосибирска, Владивостока, Томска, Екатеринбурга, Иркутска, Уфы, Казани, Киева, Омска, Алматы, Саратова, Апатитов, Самары, Новоуральска и др.). Участниками Конференции были сотрудники академических и отраслевых институтов, преподаватели вузов, руководители и ведущие специалисты крупнейших предприятий цветной металлургии, сотрудники малых фирм, аспиранты, студенты.

Финансовая поддержка в проведении Конференции была оказана Российским фондом фундаментальных исследований,

Отделением химии и наук о материалах РАН, ОАО «Красцветмет им. В.Н. Гулидова», ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», ОАО «Аурат», ОАО «Уралэлектромедь», ФГУП «Суперметалл».

Целью Конференции явилось подведение итогов фундаментальных и прикладных исследований, обмен информацией между учеными, представителями заводов и промышленных объединений по основным достижениям последних лет, а также по перспективам развития теоретических и экспериментальных исследований в области химии комплексных соединений платиновых металлов, по вопросам аналитической химии платиновых металлов, по технологии переработки рудного и вторичного сырья.

На Конференцию было представлено 284 научных доклада, в том числе 14 пленарных: д.г.-м.н. Дистлер В.В. «Современное состояние сырьевой базы платиновых металлов и новые идеи в платиновом рудогенезе»; чл.-корр. РАН Карпов Ю.А., к.т.н. Карманников В.П., к.т.н. Харьков Н.Е., к.т.н. Барановская В.Б. «Проблемы аналитического контроля производства платиновых металлов»; д.т.н. Орлов А.М. «Новые наукоемкие технологии получения материалов на основе металлов платиновой группы»; д.х.н. Буслаева Т.М. «Актуальные направления развития химии и технологии платиновых металлов»; академик Цивадзе А.Ю. «Супрамолекулярные машины и устройства»; к.х.н. Козицына Н.Ю., д.х.н. Варгафтик М.Н., д.х.н. Нефедов С.Е., академик Моисеев И.И. «Гетерометаллические биядерные карбоксилаты металлов на основе палладия – новый путь к смешанно-металлическим наноматериалам»; Стил М. «Текущее состояние и перспективы развития рынка металлов платиновой группы»; д.х.н. Большаков А.М. «Бинарные платиновые катализаторы и

автомобильная эмиссия»; д.х.н. Губин С.П. «Наночастицы благородных металлов»; д.х.н. Белова В.В., чл.-корр. РАН Холькин А.И., к.х.н. Жидкова Т.И. «Экстракция платиновых металлов четвертичными аммониевыми солями и бинарными экстрагентами на их основе»; д.х.н. Беляев А.В., д.х.н. Федотов М.А., аспирант Шагабутдинова С.Н., к.т.н. Ильяшевич В.Д., к.т.н. Павлова Е.И. «Комплексообразование Rh(III) в сернокислых средах»; к.х.н. Пичков В.Н. «Черняевские совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов»; д.х.н. Митькин В.Н. «Аналитические и методологические аспекты проблемы определения платиноидов в углеродсодержащих геохимических образцах».

Представителями заводов были сделаны презентации: генеральный директор ОАО «Аурат» Гетманцев С.В., главный инженер Сычев А.В. «Производство соединений платиновых металлов в ОАО «Аурат»; генеральный директор Федотов А.И. «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»; заместитель главного инженера Шульгин Д.Р. «ОАО «Красцветмет».

Секционные и стендовые доклады были представлены на трех секциях:

Секция 1. Химия комплексных соединений платиновых металлов.

Секция 2. Аналитическая химия платиновых металлов.

Секция 3. Технология платиновых металлов, материалов и изделий на их основе.

Заседания Конференции сопровождались проведением Круглого стола по теме «Современные проблемы подготовки элитных кадров в области металлургии, химии и технологии платиновых металлов».

На Конференции были обсуждены такие важные вопросы, как новые методы синтеза координационных соединений платиновых металлов, химия полиядерных, макроциклических и супрамолекулярных структур, гетерогенный катализ, нанохимия, геохимия и минералогия платиновых металлов, комплексообразование в водных растворах и гетерогенных экстракционных и сорбционных системах, а также данные по основным вопросам аналитической

химии платиновых металлов. Особое внимание было уделено технологии переработки рудного и вторичного сырья, процессам аффинажа, практическому использованию соединений платиновых металлов в промышленности, медицине, в производстве катализаторов, изготовлению материалов и изделий на основе платиновых металлов.

Главным итогом работы Конференции явилось выявление приоритетных направлений в химии и технологии металлов платиновой группы, ориентированных на направленный поиск новых (порой неожиданных) отраслей применения платиновых металлов (новые биологически активные препараты, новое поколение катализаторов, новые шаги в химии гигантских кластеров на основе платиновых металлов), развитие химии наночастиц металлов платиновой группы в общей палитре нанохимии. Особую нишу занимает вопрос адресной подготовки кадров для этой важнейшей подотрасли химии и технологии редких элементов.

К началу Конференции был издан сборник тезисов докладов в 2-х частях.

Участниками Конференции принято решение о проведении в 2009 году в XIX Международной Черняевской конференции и Школы по химии, аналитике и технологии платиновых металлов в городе Москве, на базе Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

В предлагаемый Вашему вниманию специальный номер «Вестника МИТХТ» включены пленарные доклады, заслушанные на Конференции.

Кроме того, отдавая дань памяти выдающемуся русскому ученому, открывшему рутений, Карлу Карловичу Клаусу, вклад которого в изучение платиновых металлов трудно переоценить, на XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов было принято решение впервые перевести на русский язык и напечатать последнюю работу Клауса «Фрагмент монографии о платине и платиновых металлах».

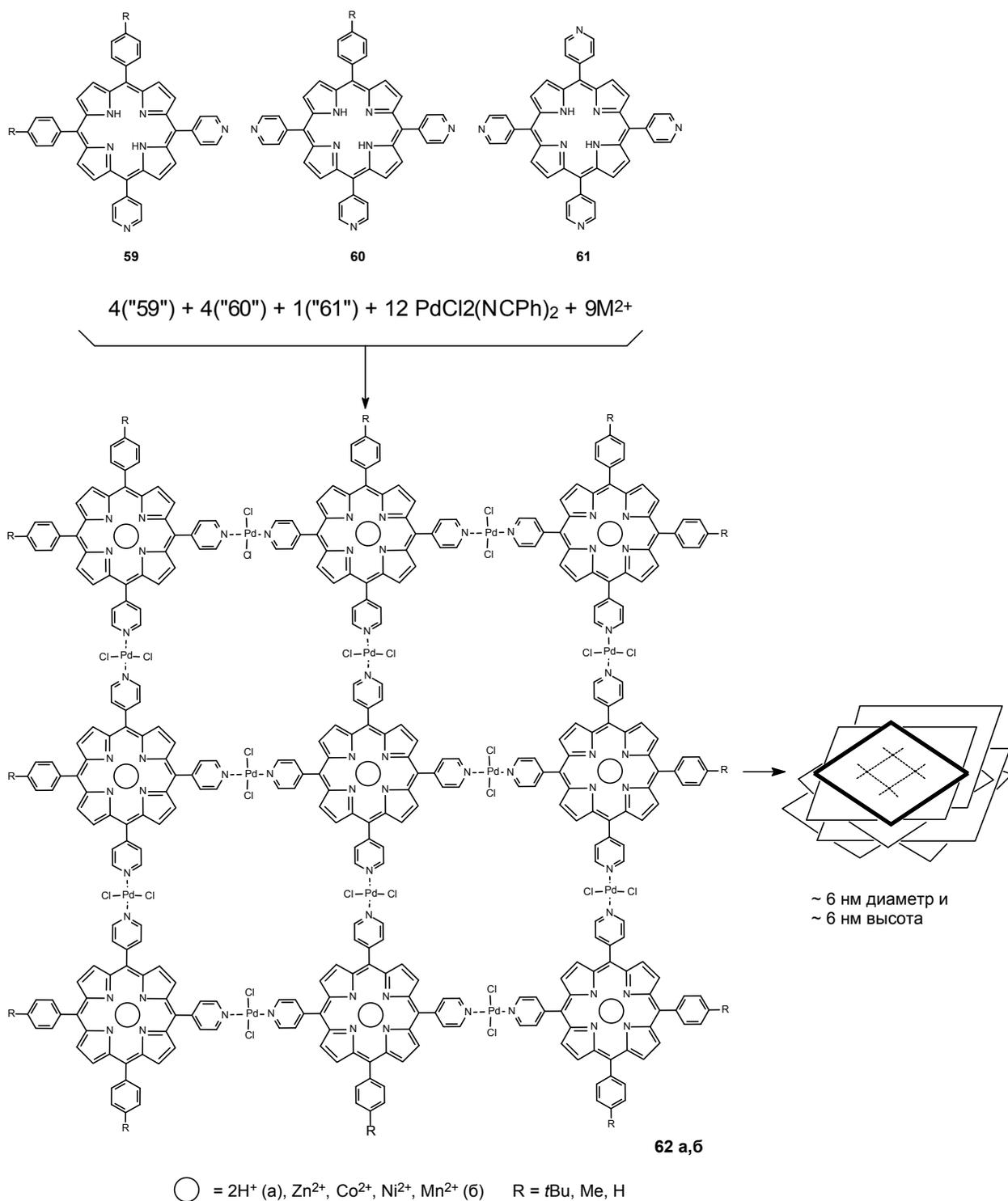


Рис. 2. Супрамолекулярные комплексы палладия с порфиринами.

Существующая в нашей стране технология аффинажа платиновых металлов базируется преимущественно на осадительных методах и приемах. На рис. 3 в качестве примера фрагментарно изображена схема получения порошка палладия. Осаждение труднорастворимых соединений (для палладия – это соединение состава *транс*-[Pd(NH₃)₂Cl₂])

неизбежно сопровождается образованием промежуточных продуктов и маточных растворов, что делает технологию многооперационной и уменьшает сквозное извлечение драгоценных металлов. В этой связи весьма привлекательной представляется технология, использующая высокоэффективные методы экстракции и сорбции.

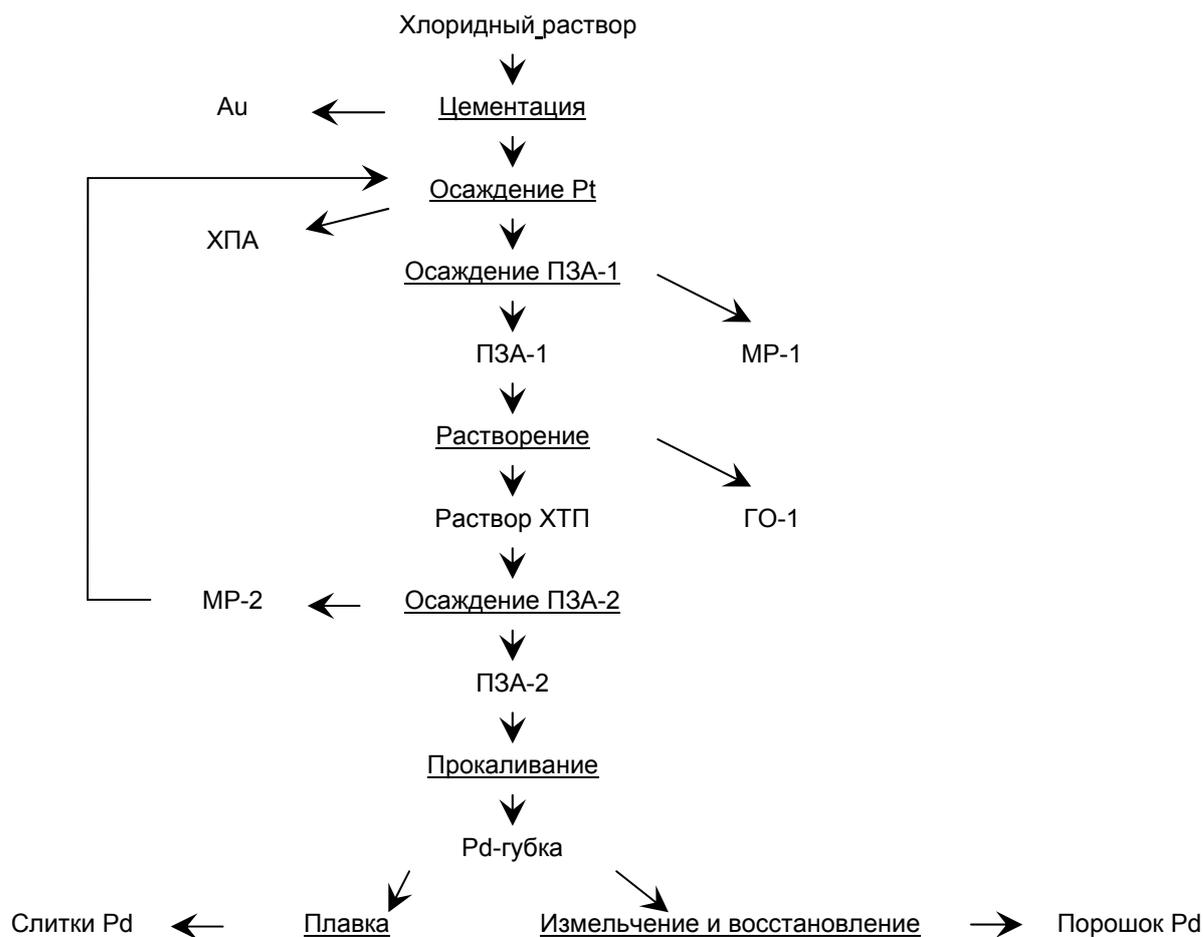


Рис. 3. Технологическая схема получения порошка палладия по осадительной технологии (здесь ПЗА – *транс*-[Pd(NH₃)₂Cl₂]; ХТП – [Pd(NH₃)₄]Cl₂).

На рис. 4 схематично представлена технология получения платины и палладия на ОАО «Приокский завод цветных металлов», включающая экстракцию платины, палладия и затем редких платиновых металлов, а на рис. 5 – в графическом виде изображена идея технологии ОАО «Уралэлектромедь» – получение палладия из оборотных серебряных растворов, азотнокислых растворов, абсолютно исключая присутствие хлорид – ионов. Эта технология интересна еще и тем, что в ней реализуется сорбция палладия и платины в динамическом режиме. Не исключено, что положительный опыт работы указанного предприятия может быть использован для перехода к наиболее передовой технологии

получения платиновых металлов – «технологии молекулярного распознавания» (ТМР).

Метод «молекулярного распознавания» – одна из ветвей супрамолекулярной химии. Технологическая значимость этого направления состоит в том, что для селективного выделения близких по свойствам металлов платиновой группы используют макроциклические соединения, в качестве матрицы для нанесения органических лигандов – неорганические носители – силикагели – и органические типа полиакрилата и полистирена. ТМР использует для селективного извлечения ионов химию «гость – хозяин», основанную на сочетании таких параметров, как размер иона, геометрия лиганда, тип координации лиганда.

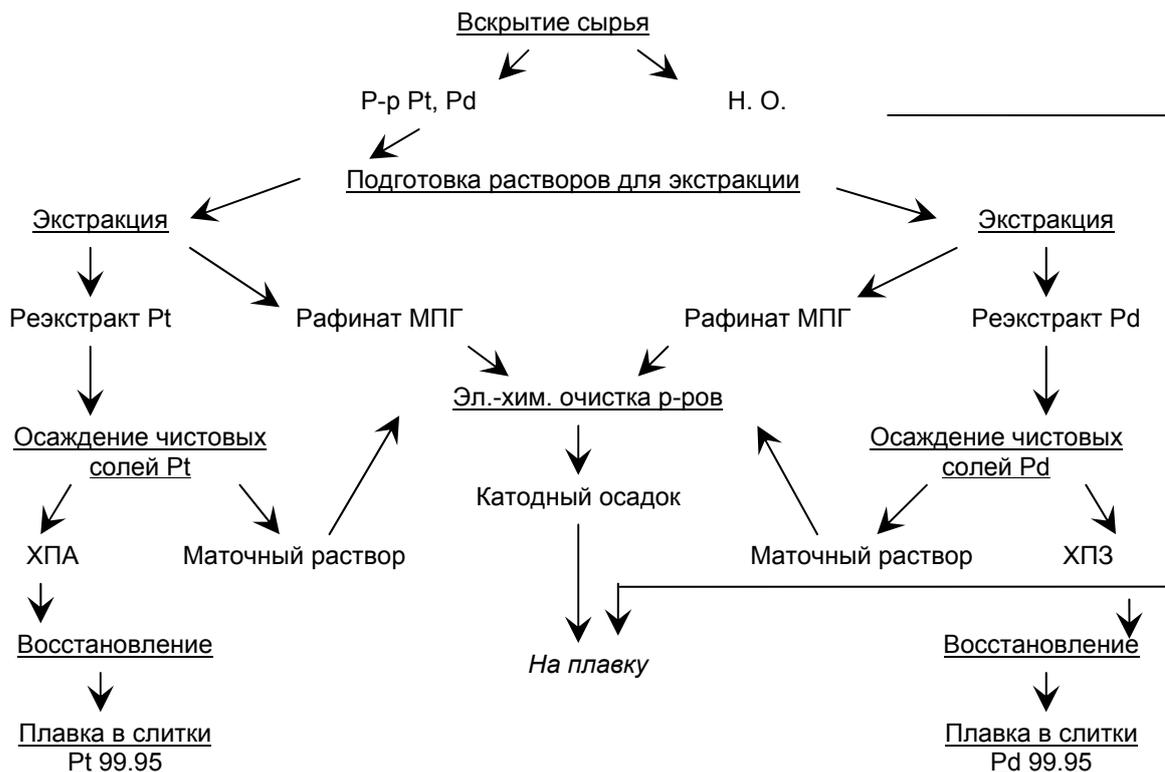


Рис. 4. Технологическая схема получения слитков платины и палладия с использованием экстракционных переделов (здесь МПГ – металлы платиновой группы; Н.О. – нерастворимый остаток; ХПА – $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$; ХПЗ – *транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$).

Одновременно достигается высокая степень концентрирования ценных компонентов в элюат с применением обычных реагентов: аммиака, тиомочевины, соляной кислоты, хлорида натрия и т.п. Вот кратко преимущества ТМР:

1. сокращение: стадий процесса в целом, временных затрат, объема реагентов;
2. реализация процесса в непрерывном режиме.

Фактически за одну стадию за счет существенного различия в коэффициентах разделения близких по свойствам элементов получается чистый металл (рис. 6).

По-прежнему актуальным остается вопрос разработки технологии синтеза препаратов платиновых металлов, этой малотоннажной наукоемкой продукции. К сожалению, как и 40 лет, назад мы обсуждаем нюансы и тонкости технологии синтеза бинарных галогенидов платиновых металлов, реже простейших комплексных солей. Примеры наработок крупных партий солей со сложными органическими лигандами единичны.

Отдельно хотелось бы остановиться на проблеме палладия. Проблема палладия

посвящен вышедший в октябре 2006 года специальный номер Российского Химического Журнала. Палладий – единственный металл платиновой группы, производство которого более чем на 60% обеспечивает Россия. Отсюда понятен интерес к нему и поиску путей его практического использования.

В виде металла, сплавов с другими металлами, соединений он применяется в катализе, прежде всего автомобильном (порядка 60%), электронике, стоматологии, ювелирной промышленности, медицине.

Катализ – традиционная область применения палладия и его соединений. В советские годы, ввиду низкой цены на палладий, он был наиболее доступным среди других металлов платиновой группы. Возможно, именно по этой причине во всех академических, отраслевых, вузовских лабораториях, даже самых малочисленных, проводились научные исследования в области химии, технологии и применения палладия, применения, преимущественно, палладиевых катализаторов.

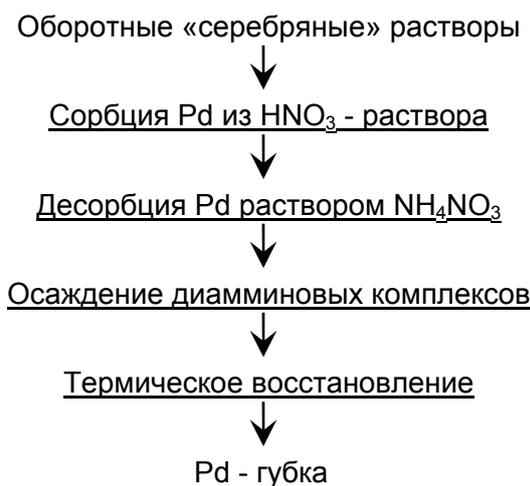


Рис. 5. Идея получения палладия аффинированного с использованием сорбционного передела.

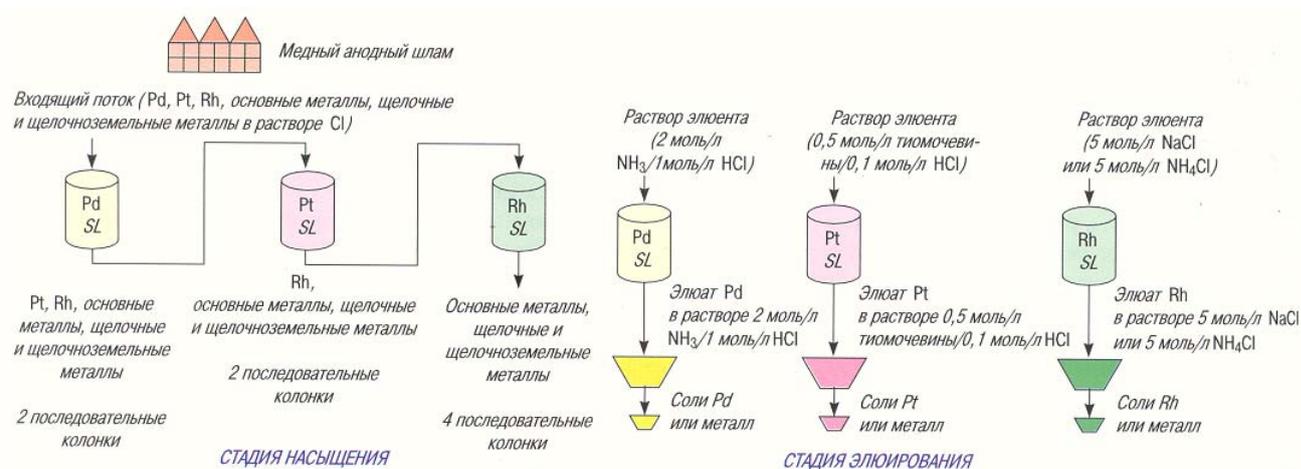


Рис. 6. Технологическая схема получения палладия, платины и родия методом ТМР.

Хорошо известна востребованность палладия и его сплавов для получения сверхчистого водорода. Это особенно важно именно в настоящее время, когда одной из наиболее перспективных областей практического использования палладия становится водородная энергетика. В последние годы, особенно в связи с образованием Национальной ассоциации водородной энергетики (НАВЭ), в России чрезвычайно возрос интерес к данной проблеме. Замена углеводородного сырья на водород исподволь готовится уже несколько десятилетий. Однако теперь она вступает в новую фазу, когда в водородную экономику вовлекается население развитых стран, где появляются населенные пункты, полностью обеспечиваемые новыми энерго-

системами. К примеру, в Японии уже объявлено, что к 2010 году пустят 10 тысяч, а к 2025 году – 50 тысяч водородных автомобилей.

Большую научную и социальную значимость имеет проблема синтеза лекарственных препаратов на основе координационных соединений палладия, которые выгодно отличаются от платиновых препаратов высокой растворимостью, низкой токсичностью и гораздо более широким спектром действия.

Как мы видим, без палладия не обходится ни одна из сторон нашей жизни. Здоровье – вот что необходимо всем нам, чтобы долгие годы неустанно трудиться на благо нашей науки и заниматься любимым делом – платиновыми металлами.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ БИЯДЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ – НОВЫЙ ПУТЬ К СМЕШАННО-МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАНОМАТЕРИАЛАМ

*Н.Ю. Козицына, *М.Н. Варгафтик, *С.Е. Нефедов, *И.А. Якушев,
*И.И. Мусеев

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

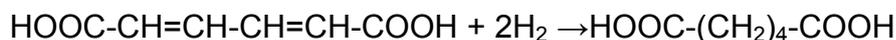
Разработаны оригинальные синтетические подходы к получению биядерных гетерометаллических комплексов палладия, содержащих структурный мотив $[Pd(\mu-OOCR)_4M]$ ($R = Me, t-Bu$; $M = Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Ce(IV), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tm(III), Yb(III)$). Комплексы выделены с количественным выходом в монокристаллическом виде и охарактеризованы физико-химическими методами, в том числе данными рентгеноструктурного анализа. Смешанно-металлические наноматериалы могут быть получены восстановлением синтезированных комплексов.

Гетерометаллические комплексы на основе палладия представляют практический интерес в качестве перспективных исходных соединений для получения смешанно-металлических сплавов [1-3] и катализаторов [4-7].

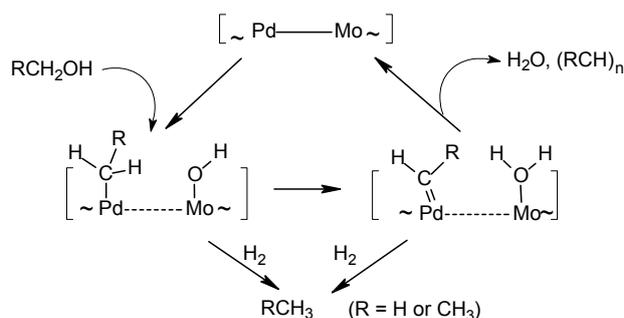
Типичными примерами таких систем являются, например, катализаторы Pd-Co для гидроформилирования алкенов

[5, 6] и топливных элементов [8, 9], а также катализаторы Pd-Cu для селективного окисления олефинов [10-15].

Биметаллические Rh-Pt катализаторы, нанесенные на углеродную нанотрубку, оказались весьма активными в восстановлении муконовой кислоты до адипиновой [16, 17] по реакции:



Основной особенностью биметаллических катализаторов является наличие двух различных по природе металлоцентров. Так, например, при взаимодействии спиртов с комплексом $Na_2\{Pd_4[CrMo(CO)_3]_4\}$, как предполагается, на первой стадии происходит окислительное присоединение спирта по фрагменту -Pd-Mo- [18]:



Вторая стадия включает в себя перенос протона от связанного с атомом палладия алкильного лиганда к координированной на

соседнем атоме молибдена гидроксильной группе с образованием, соответственно, карбеновой частицы и воды. Дальнейшая десорбция воды и димеризация карбеновых фрагментов приводит в случае бензилового спирта к образованию *транс*-стильбена, $2 PhCH_2OH \rightarrow trans-PhCH=CHPh + 2 H_2O$ а в присутствии водорода – алканов.

Существует два основных подхода к приготовлению биметаллических катализаторов:

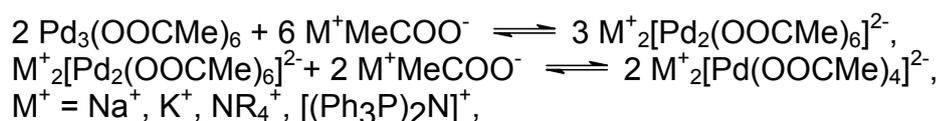
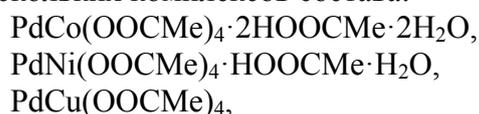
- последовательное нанесение комплексов разных металлов (как правило, простых солей) с их дальнейшим восстановлением на подложке;
- синтез исходного соединения, содержащего два металла, нанесение такого комплекса на носитель и последующее восстановление.

Однако известные способы приготовления биметаллических ката-

лизаторов имеют ряд существенных недостатков: трудоемкость, низкий выход при синтезе исходных соединений, сложность удаления лигандов при восстановлении и, наконец, сегрегация сплава после удаления всех лигандов.

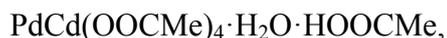
Большинство изученных соединений палладия(II) с переходными металлами содержат галогенидные, гидроксильные и/или органические N- и P-донорные лиганды, присутствие которых существенно осложняет процедуру приготовления полиметаллических катализаторов. Возможными перспективными исходными соединениями могли бы стать гетеро-металлические комплексы палладий(II) – переходный металл с легко удаляемыми лигандами, например, карбоксилатными (ацетат, пивалат и т.п.).

Кембриджский банк структурных данных содержит только две записи для структурно охарактеризованных ацетатных комплексов палладия(II) с пост-переходными металлами – $\text{Pd}_2\text{Cd}_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\text{HOOCMe})_2$ [19] и $\text{PdTi}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OCOMe})$ [20] и ни одной — для комплексов с переходными металлами. В 60-х г.г. было опубликовано краткое сообщение [21] о синтезе нескольких комплексов состава:



существующие в растворе в виде тесных ионных пар с соответствующими катионами.

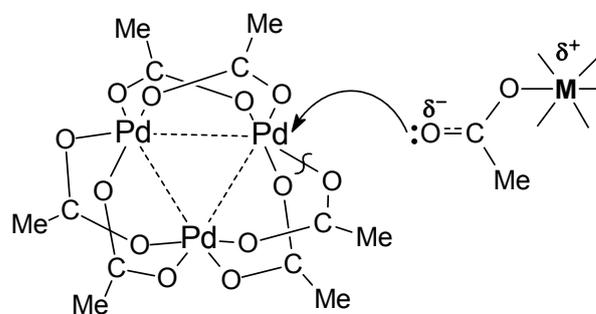
По аналогии с указанными реакциями было предположено, что моноядерные ацетатные комплексы щелочно-земельных и переходных металлов в степени окисления +2, а также редкоземельных металлов в степени окисления +3 могут служить источниками ацетат-анионов, способных осуществлять нуклеофильную атаку на молекулу $\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$:



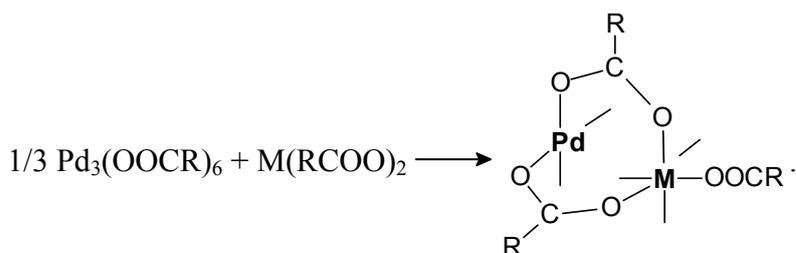
охарактеризованных данными химического анализа и ИК-спектров.

Основная цель настоящей работы – разработка способа синтеза с высоким выходом биядерных гетерометаллических комплексов палладия, установление строения полученных соединений физико-химическими методами, прежде всего, методом рентгеноструктурного анализа, а также исследование особенностей и характера продуктов их восстановления в мягких условиях.

В качестве исходного реагента для получения биядерных гетерометаллических комплексов использовали ацетат палладия(II) $\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$. Известно, что он представляет собой весьма стабильный и мало реакционно-способный трехъядерный комплекс, который может расщепляться под действием некоторых нуклеофильных реагентов, например, ацетатов щелочных металлов, катионов NR_4^+ или $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ [22-24]. Возникающие при этом координационные вакансии в плоскоквадратном окружении атомов Pd(II) заполняются дополнительными ацетатными лигандами, образуя биядерные $[\text{Pd}_2(\text{OCOMe})_6]^{2-}$ и моноядерные $[\text{Pd}(\text{OCOMe})_4]^{2-}$ анионные комплексы:



с образованием не только ионных пар, но и ковалентно-связанных гетерометаллических комплексов:



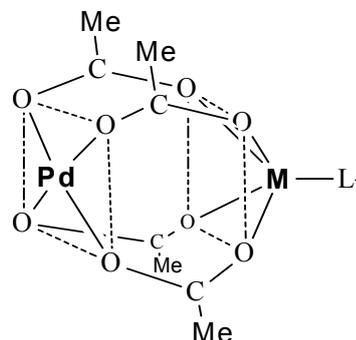
Наши опыты показали, что $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$ реагирует с моноядерными ацетатами бария(II), цинка(II), меди(II), никеля(II), кобальта(II), марганца(II), церия(III), неодима(III), самария(III), европия(III), тулия(III), иттербия(III) в уксусной кислоте с образованием биядерных гетерометаллических карбоксилатных комплексов. При использовании других растворителей, таких, как бензол или тетрагидрофуран (ТГФ), биядерные комплексы не образуются, а спирты в ходе реакции частично восстанавливают палладий до металла. В большинстве случаев, за исключением $\text{Cu}(\text{OOCMe})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, нагревание ацетата палладия с ацетатом дополнительного металла в соотношении $\text{Pd}^{\text{II}} : \text{M}^{\text{II,III}}$, равном 1 : 1, при температуре 90 – 110°C в течение 1 – 2 ч приводит к образованию гетерометаллических комплексов в соотношении 1 : 1 с выходом 75 – 95%.

Полученные комплексы выделены в монокристаллическом виде после перекристаллизации из уксусной кислоты, ТГФ или ацетонитрила, молекулы которых либо входят в состав комплексов в виде аксиальных лигандов (H_2O , ТГФ, MeCN , HOOCMe), связанных с атомами дополнительного металла (но легко удаляемых при последующей восстановительной термообработке), либо в виде сольватных молекул (ТГФ, HOOCMe), образующих прочные

водородные связи со структурным фрагментом $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{ML}$. Молекулярная и кристаллическая структура полученных комплексов $\text{Pd}^{\text{II}}\text{—M}^{\text{II,III}}$ определена методом рентгеноструктурного анализа, а состав всего образца полностью совпадает с данными элементного микроанализа.

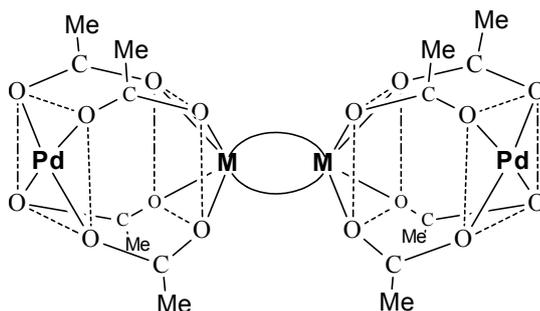
Рентгеноструктурное исследование показало, что все синтезированные гетерометаллические комплексы содержат в качестве структурообразующего блока плоскоквадратный фрагмент $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4]$, при этом получены соединения следующей геометрии:

I) асимметричный «китайский фонарик» с аксиальным лигандом, связанным с атомом дополнительного металла:



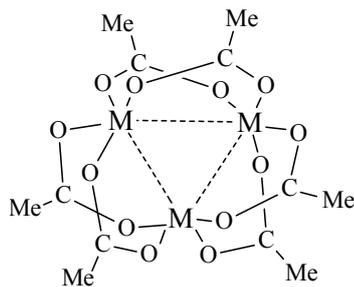
$\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ba}; \text{L} = \text{MeCN}; \text{CH}_3\text{COOH};$

II) два асимметричных «китайских фонарика», связанных между собой или двумя ацетатными мостиками, или двумя водородно-связанными ацетатными мостиками, соединяющими атомы дополнительного металла:



$\text{M} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Ce}; \cap = \text{OOCMe}; \text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}; \cap = \text{OC}(\text{Me})\text{O—H} \cdots \text{O}.$

III) треугольник из двух атомов Pd и одного атома Cu, изоструктурный комплексу Pd₃(OOCMe)₆:



M = Pd, Cu.

Таким образом, основной структурный мотив – «китайский фонарик» в молекулах I и II типов задается плоско-квадратной геометрией атома Pd(II), формирующего четырехмостиковый фрагмент Pd(OOCMe)₄M, в котором плоскости Pd^{II}O₄ и M^{II-IV}O₄ расположены «лицом к лицу»; в комплексе третьего типа координационные плоскости атомов Pd(II) и Cu(II) повернуты под углом 60° друг к другу.

Для первого типа соединений – атом палладия находится в плоскости четырех атомов кислорода четырех мостиковых ацетатных групп, а атом дополнительного металла немного выходит из плоскости O₄, и его координационная сфера дополнена молекулами ацетонитрила, как в случае никеля и кобальта: PdCo(μ-OOCMe)₄(NCMe)·3MeCN (1a) (рис. 1) [25],

PdCo(μ-OOCMe)₄(NCMe)·0.5MeCN (1b) и PdNi(μ-OOCMe)₄(NCMe)·3MeCN (2) [26].

Расстояния Pd—M (Pd—Co 2.515 Å; Pd—Ni 2.526 Å) существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов металлов и лишь немного превышают сумму ковалентных радиусов этих атомов (Pd—Co 2.44, Pd—Ni 2.43 Å). Сравнительно короткие расстояния Pd—Co и Pd—Ni (рис. 2) могли бы указывать на наличие связи металл—металл, хотя в принципе электронное взаимодействие между атомами Pd(II) (d⁸) и Co(II) (d⁷) или Ni(II) (d⁸) маловероятно.

Похожую геометрию имеет и совсем недавно синтезированный комплекс непереходного металла – бария состава PdBa(μ-OAc)₄(HOAc)₄ (3) (рис. 3). В нем, аналогично комплексам с переходными металлами, присутствует структурный мотив «китайского фонарика». Координационное окружение бария (К.Ч.=8) дополнено четырьмя молекулами уксусной кислоты (Ba—O(конец) 2.78(1) — 2.98(1) Å). Атомы водорода уксусной кислоты образуют короткие контакты (1.64 Å) с атомами кислорода мостиковых карбоксилат-анионов, приводящие к существенному разрыхлению связи Ba—O(мост) (2.73(1) – 2.76(1) Å).

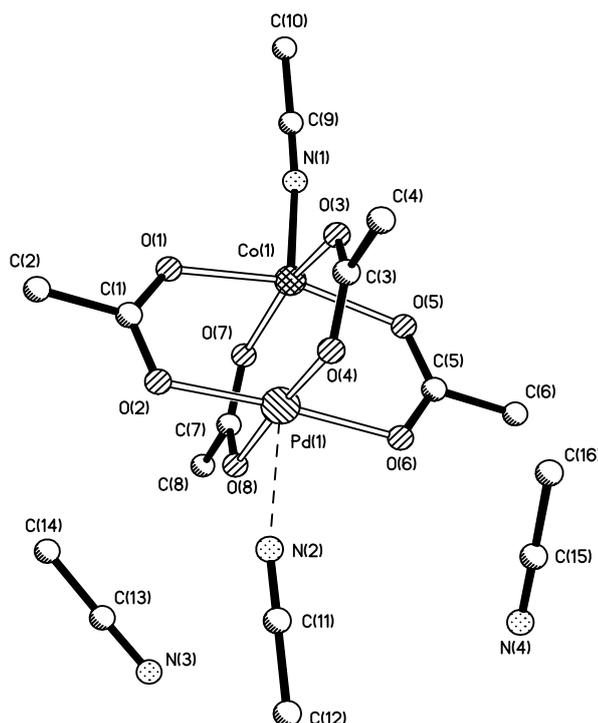


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса PdCo(μ-OOCMe)₄(NCMe)·3 MeCN (1).

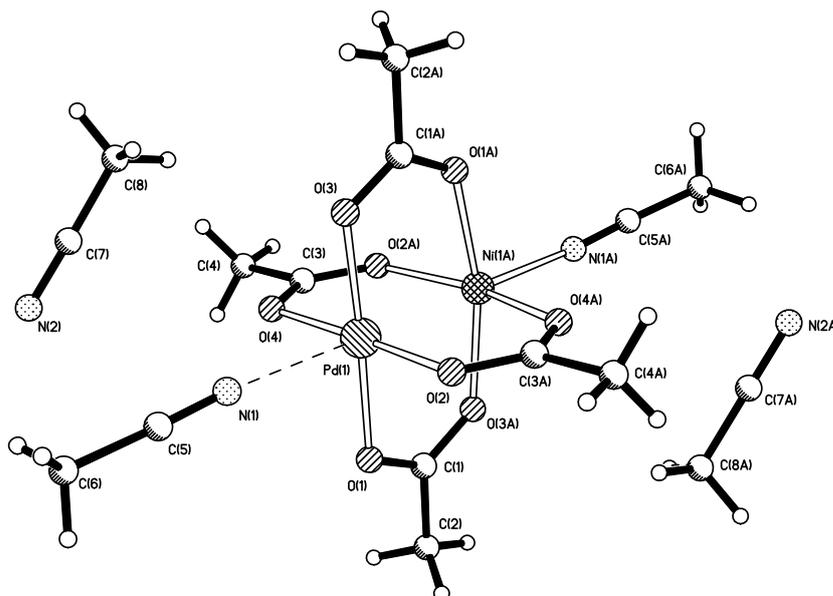


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса $\text{PdNi}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe}) \cdot 3\text{MeCN}$ (2).

К соединениям с геометрией I, по данным РСА, относятся и большинство триметилацетатных биметаллических комплексов переходных и редкоземельных металлов, получаемых при обмене ацетат-

анионов в соответствующих соединениях на пивалат-анионы кипячением в бензольном растворе триметилуксусной кислоты. В монокристаллическом виде охарактеризованы:

- $\text{PdCo}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$ (4),
- $\text{PdNi}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$ (5),
- $\text{PdMn}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)_2$ (6),
- $\text{PdZn}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$ (7) (рис. 4),
- $\text{PdM}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\eta^2\text{-OOCBu}^t)(\text{HOOCBu}^t)_2$ ($\text{M}=\text{Tm}, \text{Yb}$) (8),
- $\text{PdM}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{OOCBu}^t)(\text{HOOCBu}^t)_3$ ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Eu}$) (9)
- $\text{PdCe}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{OOCBu}^t)_2(\text{HOOCBu}^t)_2$ (10) (рис. 5)

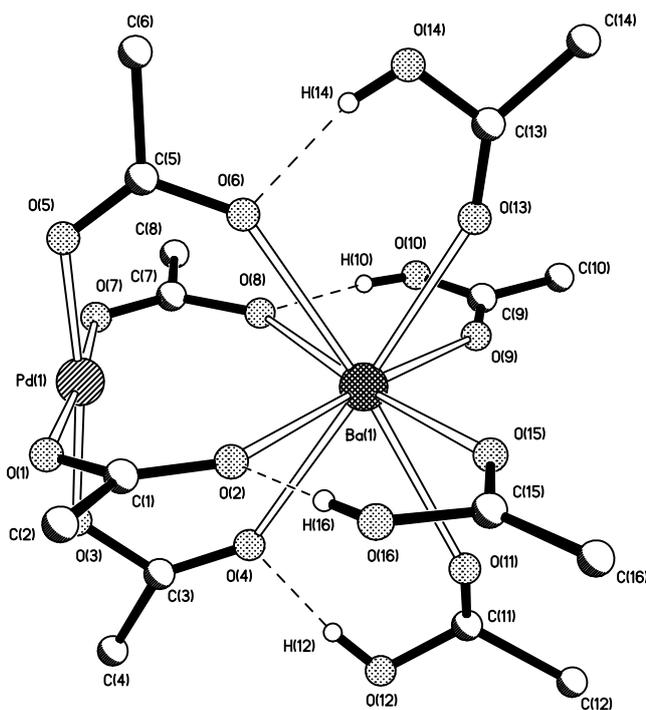


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса $\text{PdBa}(\mu\text{-OAc})_4(\text{HOAc})_4$.

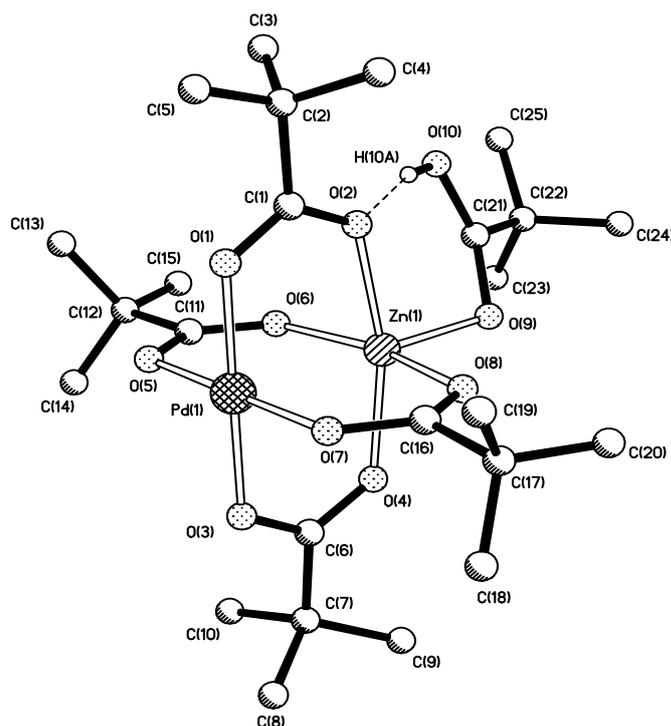
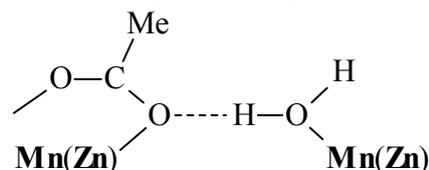


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса $\text{PdZn}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$ (7).

Фрагменты палладий – дополнительный металл в комплексах с геометрией II, PdMn(μ -OOCMe)₄(OH₂)·ТГФ (**11**) [26] и PdZn(μ -OOCMe)₄(OH₂)·ТГФ (**12**) [26] построены аналогично обнаруженным в комплексах **1a,b** и **2** однако в них с дополнительным металлом связан лиганд L = H₂O (вместо MeCN), участвующий в образовании коротких водородных связей с сольватной молекулой ТГФ (H(1w)·O(10) 1.96 и 1.82 Å; O(9)···O(10) 2.653(7) и 2.655(7) Å в **11**, **12**, соответственно) и одним из атомов мостикового

ацетат-аниона второго димера:



(H(2w)—O(6A) 1.86 и 1.78 Å; O(6)···O(9) 2.691(6) и 2.692(6) Å (рис. 6). В результате одна из связей М—О удлиняется по сравнению с остальными (М—O(6) 2.200(3) и 2.135(3) Å в **11**, **12**, соответственно).

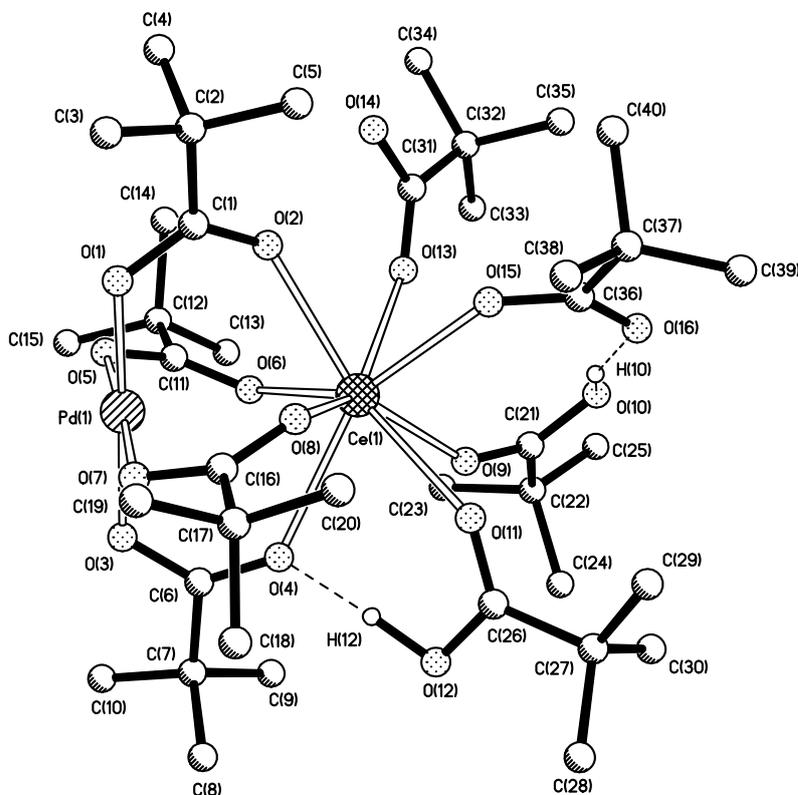
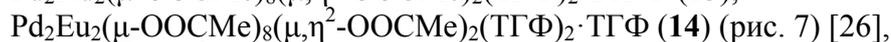
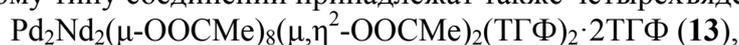


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса PdCe(μ -OOCBu^t)₄(OOCBu^t)₂(HOOCBu^t)₂ (**10**).

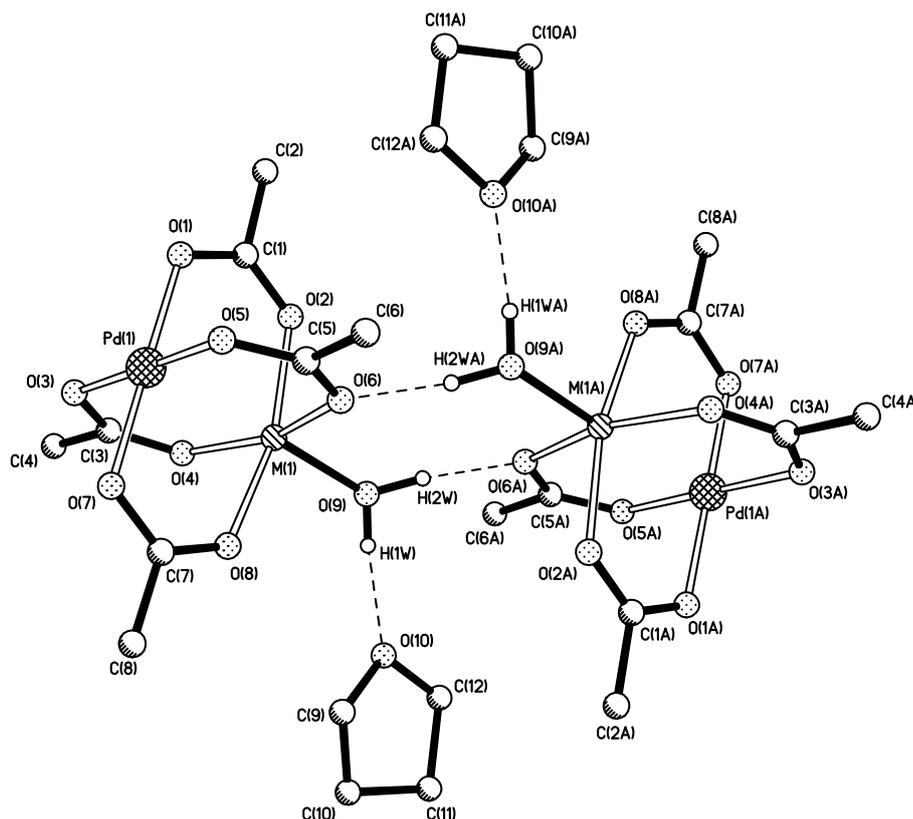
К этому типу соединений принадлежат также четырехъядерные комплексы:



Pd^{II}₂Ce^{IV}₂(μ , η^2 -OOCMe)₂(η^1 -OOCMe)₂(μ -OOCMe)₈(H₂O)₂·2H₂O·2MeCOOH·C₆H₆ (**15**) [26] (рис. 8),



построенные в виде двух биядерных Pd—Nd(Eu, Sm, Tm, Yb, Ce) «китайских фонариков», соединенных между собой двумя μ , η^2 -ацетатными мостиками (например, для **13** Nd···Nd 4.1442(8) и 4.1691(8) Å; Nd—O 2.449(5)—2.557(5) Å; для **14** Eu·Eu 4.0822(9) и 4.0962(9) Å, Eu—O 2.404(7)—2.525(7) Å; для **15** Ce···Ce 4.4691(8), Ce—O 2.432(3) — 2.527(3) Å).

Рис. 6. Структура комплексов **11** и **12** (M = Mn, Zn).

В каждом из биядерных фрагментов межатомные расстояния Pd—M (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb, Ce) существенно меньше суммы ван-дерваальсовых радиусов соответствующих металлов (например: Pd—Nd 3.2125(9) – 3.2411(10) (**13**), Pd—Eu 3.2026(10) – 3.2170(10) Å (**14**), Pd—Ce 3.4022(9) (**15**) Å) и близки к сумме их ковалентных радиусов (ср. Pd—Nd 2.92, Pd—Eu 3.11 Å, Pd—Ce 2.93 Å, соответственно). Координационное число каждого атома РЗЭ дополнено О-связанной молекулой ТГФ, так что координационное число атомов РЗЭ равно восьми (в предположении об отсутствии прямой связи Pd^{II}—M^{III}).

Комплекс **15** по составу отличается от комплексов Pd—M (M=Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) и содержит не 10, а 12 ацетат-анионов на формульную единицу Pd₂Ce₂, что связано с окислением кислородом воздуха в условиях синтеза исходного комплекса церия(III) до церия(IV), причем концевые ацетатные анионы связаны с атомами церия по η¹-типу (рис. 8), дополняя их координационное число до девяти.

Соединения с геометрией **III** обнаружены в комплексах Pd₂Cu(μ-OOCMe)₆ (**16**) [26] и

Pd₂Cu(μ-OOCBu^t)₆ (**17**). Реакция между ацетатами Pd(II) и Cu(II) заметно отличается от реакций получения других биметаллических комплексов, что, по-видимому, определяется склонностью иона Cu(II) образовывать плоско-квадратные комплексы в присутствии лигандов сильного поля. Вероятно, в системе палладий(II) – медь(II) при соотношении Pd:Cu, равном 1:1, образуется несколько термодинамически неустойчивых соединений, находящихся в равновесии в растворе, а при охлаждении кристаллизуется только трехъядерный комплекс **16**. Максимальный выход **16** достигается при исходном соотношении ацетатов Pd:Cu, равном 2:1, и кристаллизации из бензола. При этом образуются пригодные для рентгеноструктурного исследования желто-зеленые кристаллы комплекса Pd₂Cu(μ-OOCMe)₆ (**16**), в отличие от оранжевых монокристаллов исходного Pd₃(μ-OOCMe)₆.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что строение комплекса **16** близко к структуре трехъядерных карбоксилатов Pd₃ (рис. 9) [28-30].

Положения атомов Pd и Cu в молекуле **16** разупорядочены по трем позициям в вершинах треугольника Pd₂Cu. Атомы палладия(II) и меди(II) имеют практически одинаковое плоско-квадратное окружение

с почти равными межатомными расстояниями Pd–O и Cu–O (1.938(4) – 1.959(4) Å) и углами O–Pd(Cu)–O (84.7(5) – 92.5(3) °). Комплекс **17** получен реакцией **16** с пивалиновой кислотой в кипящем бензоле.

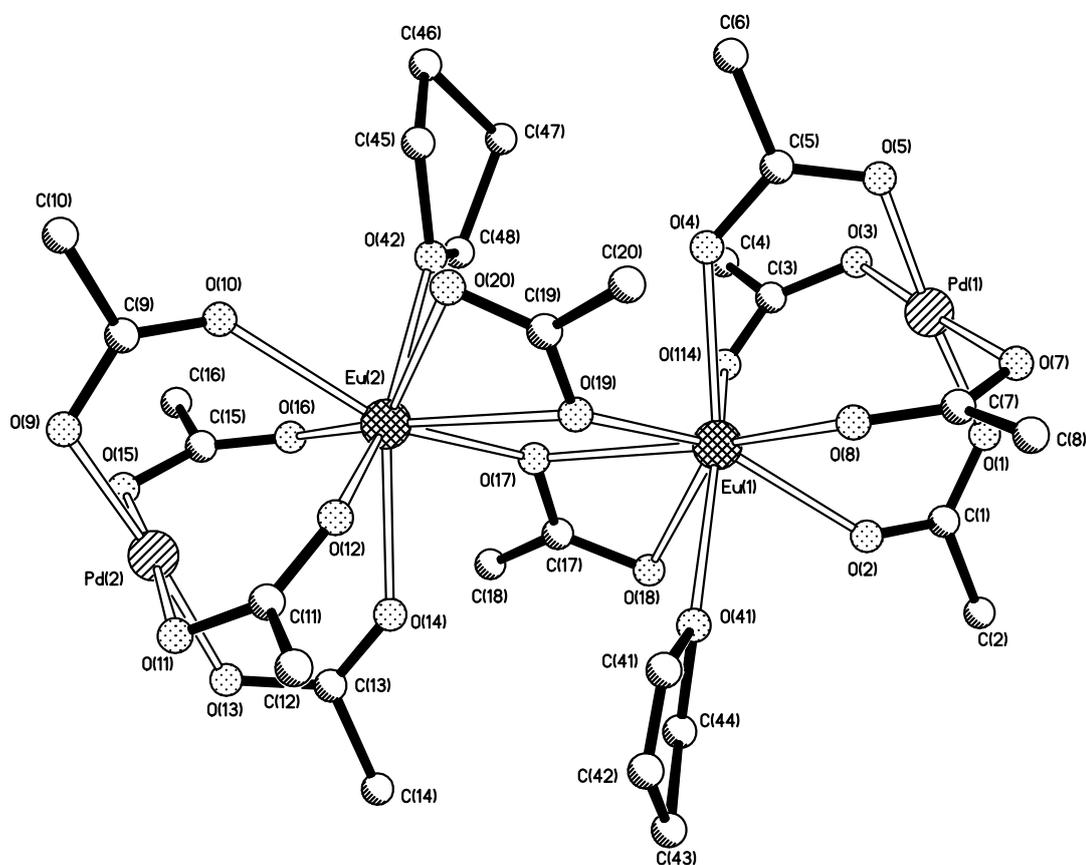
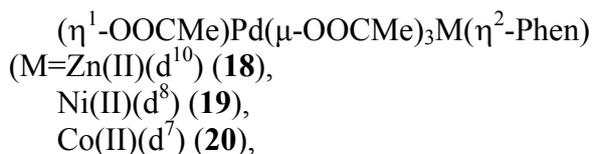


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса Pd₂Eu₂(μ-OOCMe)₈(μ,η²-OOCMe)₂(THF)₂ (**14**).

Изучены реакции полученных биметаллических комплексов 3d – переходных металлов с *o*-фенантролином (Phen). Оказалось, что характер образующихся в них продуктов определяется природой переходного металла и заместителя R в карбоксилатном мостике. Так, взаимодействие Phen с Pd(μ-OOCMe)M в смеси MeCN/ТГФ при комнатной температуре приводит к образованию комплексов



в которых вместо ожидаемого разрушения комплекса, связанного с присоединением сильного бидентатного N-донорного лиганда, сохраняется биметаллический

фрагмент Pd-M. По данным РСА, в **18-20** атомы металлов, соединенные тремя мостиковыми ацетат-анионами, находятся на коротких расстояниях длиной 2.7004(9) (**18**), 2.6021(7) (**19**), 2.6952(9) (**20**) Å. При этом атом Pd(II) остается плоско-квадратным за счет атома кислорода концевой ацетат-аниона, а атом дополнительного металла имеет тригонально-бипирамидальное окружение, дополненное, помимо трех атомов кислорода мостиковых анионов, двумя атомами азота координированной молекулы фенантролина. При переходе к более электронодефицитному комплексу, содержащему марганец(II) (d⁵), в аналогичных условиях реакция приводит к возникновению комплекса Pd(μ-OOCMe)₄Mn(η²-Phen)(**22**), в котором центральный четырех-мостиковый мотив «китайского фонарика» сохраняется (Pd-Mn 2.8425(5) Å).

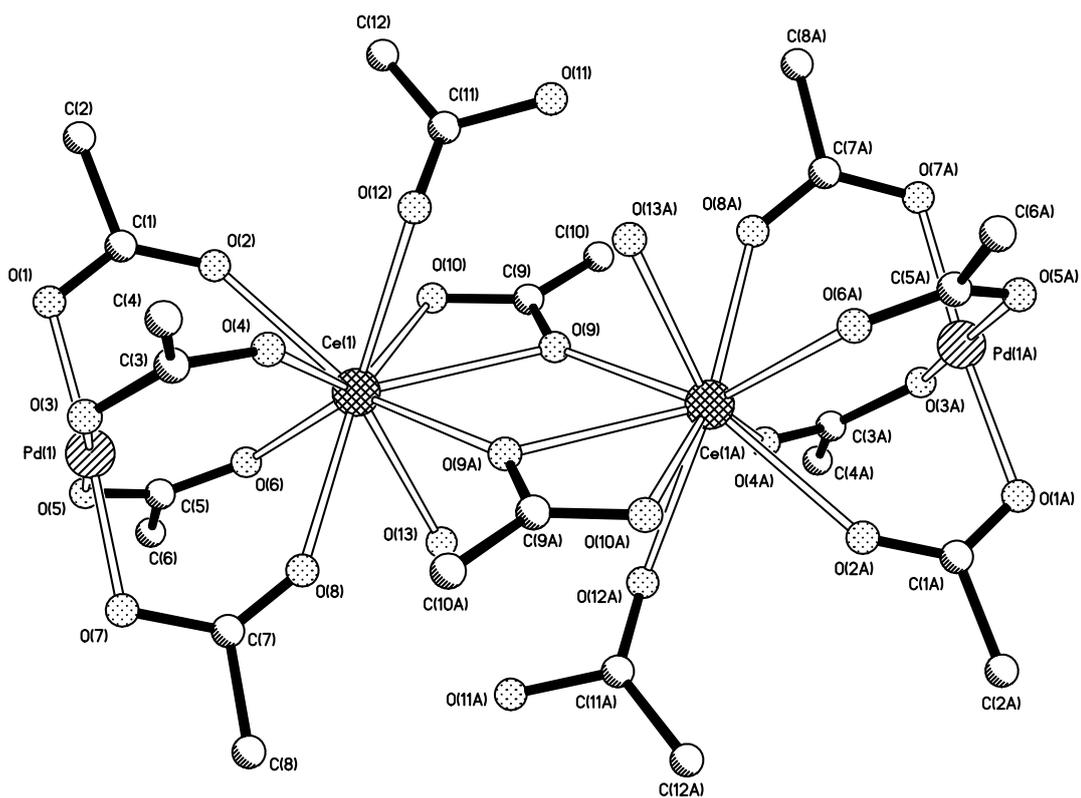


Рис. 8. Молекулярная структура комплекса $\text{Pd}^{\text{II}}_2\text{Ce}^{\text{IV}}_2(\mu,\eta^2\text{-OOCMe})_2(\eta^1\text{-OOCMe})_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCOOH} \times \text{C}_6\text{H}_6$ (15).

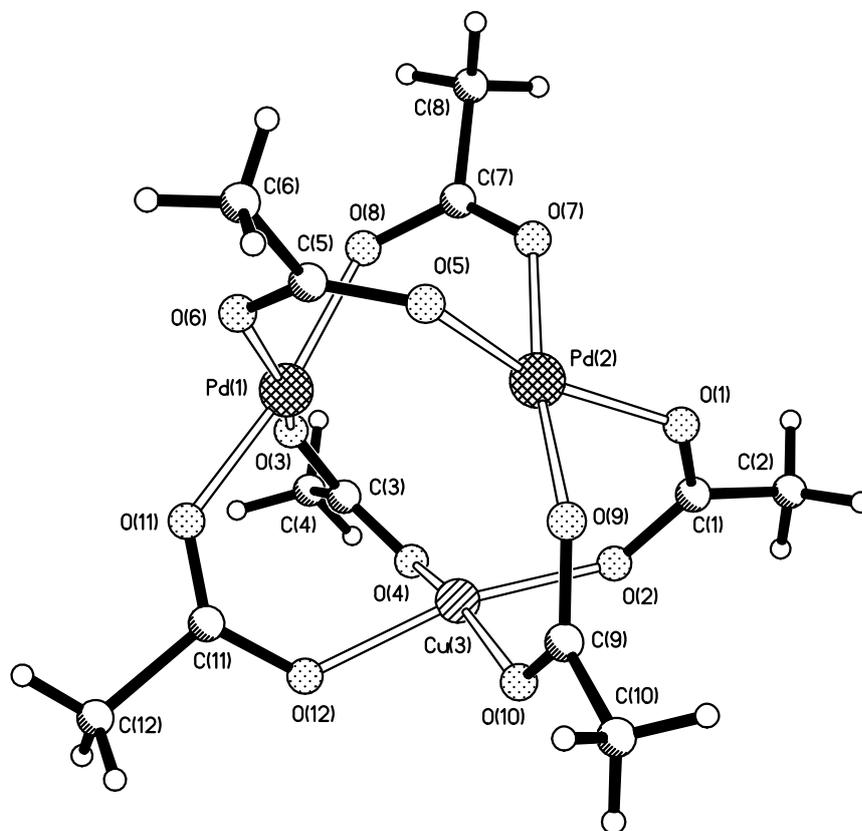


Рис. 9. Молекулярная структура комплекса $\text{Pd}_2\text{Cu}(\mu\text{-OOCMe})_6$ (16).

И, наконец, центральный четырех-мостиковый мотив «китайского фонарика» сохраняется при изменении природы заместителя мостикового лиганда в комплексе $\text{Pd}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4\text{Co}(\eta^2\text{-Phen})(\mathbf{23})$ (Pd-Co 2.7983(9) Å), полученном в аналогичных условиях.

Образование соединений **18-23** позволяет надеяться на их возможное использование при получении гетерометаллических гигантских кластеров при восстановлении по аналогии с фенантролинсодержащим гигантским кластером палладия, показавшим необычную каталитическую активность [31].

Можно ожидать, что смешанно-металлические соединения будут образовываться при восстановлении синтезированных биядерных гетерометаллических молекулярных комплексов:

водородом в твердой фазе и в растворах (методами «мокрой химии»);

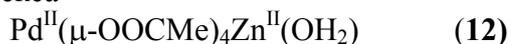
металлоорганическими и органическими реагентами (бутиллитий, реактивы Гриньяра, олефины и т.п.);

комплексами переходных металлов в низких степенях окисления (карбонилы металлов, ценовые комплексы и т.п.).

Наноразмерные биметаллические кластеры переходных металлов представляют значительный интерес для их возможного использования в качестве перспективных катализаторов. Так, сплав PdZn, полученный при температуре 400-600°C [32, 33], проявляет высокую каталитическую активность в паровой конверсии метанола



Исследованы особенности термического разложения гетеро-металлических комплексов **1-17** в температурном интервале 22 – 600°C в токе гелия, аргона, водорода и воздуха [34]. В частности, для комплекса



методами ДТА-ТГ исследован процесс термолитического разложения в контролируемой атмосфере (Ar, He, H₂). Методами РФА, XANES, EXAFS и элементного анализа установлено, что комплекс **12** легко восстанавливается в мягких условиях

(150–250°C, 5–10 % H₂/He) как в кристаллическом виде, так и в нанесенном на подложку виде (мезопористый пироуглеродный носитель Сибунит) с образованием наночастиц PdZn состава 1:1 размером 25±5 нм из кристаллического комплекса **12** и ~2 нм – из нанесенного комплекса **12**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработан новый синтетический подход к получению биядерных гетерометаллических комплексов палладия(II), содержащих структурный мотив $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCR})_4\text{M}]$ (R = Me, t-Bu; M = Ba(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Nd(II), Sm(III), Eu(III), Tm(III), Yb(III), Ce(IV)). Комплексы выделены с количественным выходом в монокристаллическом виде и охарактеризованы физико-химическими методами, в том числе данными рентгеноструктурного анализа.

Обнаружено, что в реакциях биядерных гетерометаллических комплексов Pd-3d-металл с *o*-фенантролином структурный мотив $[\text{Pd}(\text{OOCR})_4\text{M}]$ сохраняется, однако число мостиковых карбоксилатных лигандов зависит от природы дополнительного металла и природы заместителя R в анионе.

Показано, что восстановление комплекса $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}(\text{OH}_2)$ водородом в мягких условиях (150°C, 0.1–1 атм. H₂) приводит к образованию наночастиц Pd-Zn (1:1) с размером 2–25 нм (данные РФА, EXAFS, электронной микрофотографии (HREM) и методом ионизационно связанной плазмы (ICP)).

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности развиваемого подхода к синтезу смешанно-металлических наноматериалов, включающих в себя широкий набор различных по природе металлов, что позволяет ожидать для этих объектов необычных магнитных, оптических, электрофизических и др. физических свойств. Как исходные гетерометаллические комплексы, так и получаемые из них нанокластеры – продукты их восстановления открывают

перспективу создания новых катализаторов для органического синтеза. 32578, 06-03-08173), Фонда Президента РФ (Программа поддержки ведущих научных школ России, грант НШ-4959.2006.3) и Президиума Российской академии наук (программа «Направленный синтез неорганических веществ и создание функциональных материалов»).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 05-03-32983, 05-03-32683, 06-03-

ЛИТЕРАТУРА:

1. Kioussis, N. Gigant – magnetic clusters and susceptibility enhancement in Pd – Ni alloys. / N. Kioussis, J.W. Garland // Phys. rev. lett. – 1991. – Vol. 67. – P. 366.
2. Bryden, K.J. Thermal stability and hydrogen absorption characteristics of palladium – yttrium nanoalloys / K.J. Bryden, J.Y. Ying // Acta materialia. – 1996. – Vol. 44. – P. 3847.
3. (a) Okamoto, H. Pd – Sm (Palladium – Samarium) / H.Okamoto // J. phase equilibria. – 2001. – Vol. 22. – P. 364; (b) Sobal, N.S. Core–Shell Pd/Co Nanocrystals / N.S. Sobal N.S., M. Giersig // Austral. J. chem. – 2005. – Vol. 58. – P. 307.
4. Sinfelt, J.H. Bimetallic Catalysts. Discoveries, concepts and applications / J.H. Sinfelt – New York : Wiley, 1983. – 463 p.
5. Zamaraev, K.I. Chemical physics and catalysis / K.I. Zamaraev // Pure & appl. chem. – 1997. – Vol. 69. – P. 865.
6. Preparation and Characterization of a Model Bimetallic Catalyst: Co – Pd Nanoparticles Supported on Al₂O₃ / M. Heemeier [et al] // Angew. chem. int. ed. Engl. – 2002. – Vol. 41. – P. 4073.
7. Fernandez, J.L. Thermodynamic Guidelines for the Design of Bimetallic Catalysts for Oxygen Electroreduction and Rapid Screening by Scanning Electrochemical Microscopy. M – Co (M: Pd, Ag, Au) / J.L. Fernandez, D.A. Walsh, A.J. Bard. // J. am. chem. soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 357.
8. Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell / O. Savadogo [et al] // J. New mat. electrochem. Systems. – 2004. – Vol. 7. – P. 77.
9. Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall – Verbindungen Das Consortium – Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd / J. Smidt [et al] // Angew. chem. – 1959. – Vol. 71. – P. 176.
10. Моисеев, И.И. Реакции окисления олефинов / И.И. Моисеев, М.Н. Варгафтик., Я.К. Сыркин // Доклады АН СССР. – 1960. – Т. 130. – С. 820; О механизме реакции солей палладия с олефинами в гидроксилсодержащих растворителях // Доклады АН СССР. – 1960. – Т. 133. – С. 377.
11. Моисеев, И.И. Комплексы в жидкофазном окислении олефинов / И.И. Моисеев. – М. : Наука, 1970. – 150 с.
12. Maitlis, P.M. The Organic Chemistry of Palladium / P.M. Maitlis. – New York : Academic Press, 1971. – 197 p.
13. Henry, P.M. // Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons. – Dordrecht, 1980. – P. 41.
14. Jira R. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. eds. Cornils B. and Herrmann W. A. – Weinheim, Wiley – VCH, 2002, V.1, P.386
15. Bimetallic nanocatalysts for the conversion of muconic acid to adipic acid / J.M. Thomas [et al] // Chem. commun. – 2003. – P. 1126.
16. Thomas, J.M. Designing catalysts clean technology, green chemistry, and sustainable development / J.M. Thomas, R. Raja // Annual review of materials research. – 2005. – Vol. 35 – P. 315.
17. Moiseev, I.I. Palladium Clusters: Stoichiometric and Catalytic Reactions / I.I. Moiseev, T.A. Stromnova, M.N. Vargaftik // J. mol. catal. – 1994. – Vol. 86. – P. 71.

18. The Origin of the Positive Effect of Cadmium Acetate on the Action of Supported Palladium Catalysts / S. Adam [et al] // Chem. eur. j. – 1998. – Vol. 4. – P. 1458.
19. Palladium – thallium interactions in dinuclear complexes with structural components that place the two metal centers in close proximity / A.L. Balch [et al] // Inorg. chim. acta. – 1993. – Vol. 212. – P. 149.
20. Brandon, R.W. Heteronuclear acetate – bridged complexes; reaction of palladium (II) acetate with bivalent metal acetates / R.W. Brandon, D.V. Claridge // Chem. commun. – 1968. – P.677.
21. Pandey, R.J. Equilibria between palladium (II) acetate and olefins in acetic acid containing sodium acetate / R.J. Pandey, P.M. Henry // Canad. J. chem. – 1975. – Vol. 53. – P. 1833.
22. Kozitsyna, N.Yu. Vinylic, allylic and homoallylic oxidations of alkenes via π – and σ – organopalladium complexes / N.Yu. Kozitsyna, M.N. Vargaftik and I.I. Moiseev // J. organometal. chem. – 2000. – Vol. 593 – 594. – P. 274.
23. Oxidative esterification of alkenes via π – and σ – organopalladium complexes: new pathways for the reaction / N.Yu. Kozitsyna [et al] // J. Organometal. chem. – 2001. – Vol. 636. – P. 69.
24. Первый кристаллический карбоксилатный комплекс палладия(II) с двухвалентным 3d – металлом PdCo(μ – OOCMe)₄(NCMe): синтез и строение / Н.Ю. Козицына [и др.] // Известия АН. Сер. хим. – 2005. – № 9. – С. 2149.
25. Heterodimetallic Pd^{II} – based Carboxylate – Bridged Complexes: Synthesis and Structure of Single – Crystalline Pd^{II}—M (M = Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Nd^{III}, Eu^{III}, Ce^{IV}) acetates / N.Yu. Kozitsyna [et al] // Inorg. chim. acta. – 2006. – Vol. 359. – P. 2072.
26. The first heterodimetallic palladium—rare – earth metal complex Pd^{II}₂Sm^{III}₂(μ , η^2 – OOCMe)₂(μ – OOCMe)₈L₂ (L=OH₂, THF): synthesis and crystal structure / N.Yu. Kozitsyna [et al] // Mendeleev Commun. – 2005. – Vol. 15. – P. 223.
27. Skapski, A.C. The structure of water solvate trinuclear palladium (II) acetate / A.C. Skapski and M.L. Smart // J. Chem. soc. d. – 1970. – P. – 658.
28. Cotton, F.A. The structure of trinuclear palladium (II) acetate as crystallized from benzene / F.A Cotton., S. Han S. // Revue de chimie mineral. – 1983. – Vol. 20. – P. 496; – 1985. – Vol. 22. – P. 277.
29. Синтез и реакционная способность комплексов палладия с хиральными ацидолигандами. Кристаллическая структура гексакис – [S(+)-2 – метил – бутирато]трипалладия (II) / Н.Ю. Козицына [и др.] // Журн. неорганической химии. – 1999. – Т. 44. – С. 1823.
30. Giant palladium clusters as catalysts of oxidative reactions of olefins and alcohols / M.N. Vargaftik [et al] // J. mol. catal. – 1989. – Vol. 53. – P. 315.
31. Karim, A. The role of PdZn alloy formation and particle size on selectivity for steam reforming of methanol / A. Karim, T. Conant, A. Datye // J. catal. – 2006. – Vol. 243. – P. 420.
32. Growth and structural stability of well – ordered PdZn alloy nanoparticles / S. Penner [et al] // J. catal. – 2006. – Vol. 241. – P. 14.
33. An easy way to an easy way to Pd – Zn nanoalloy with defined composition from a heterobimetallic Pd(μ – OOCMe)₄Zn(OH₂) complex as evidenced by XAFS and XRD / O.P. Tkachenko [et al] // Catal. lett. – 2007. – Vol. 112. – P. 155.

ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

*Ю.А.Карпов, *Е.С.Данилин, *В.Б.Барановская, *Н.А.Аракельян,
**Н.Е.Харьков, **В.П.Карманников

*ФГУП ГИРЕДМЕТ

** ОАО «ГМК «Норильский никель»

Рассмотрены проблемы аналитического контроля производства платиновых металлов и их решение, основанное на комплексном подходе к оптимизации этапов пробоотбора, пробоподготовки и химического анализа.

Аналитический контроль (АК) является неотъемлемой частью производства платиновых металлов (ПМ) от сырья до готовой продукции. Высокая стоимость ПМ диктует экстремальные требования к метрологическим характеристикам АК – точности и чувствительности. Поэтому любое масштабное рассмотрение проблем производства ПМ сопровождается исследованием проблем их АК.

Исторически сложилось так, что в научной литературе и на конференциях обычно рассматриваются методы определения ПМ в минеральном сырье и продуктах его переработки. Это объясняется тем, что именно на начальных стадиях получения платиновых металлов теряются значительные их количества, затруднены контроль и учет. В то же время, в связи с расширением областей применения ПМ появились новые аналитические задачи, которым не уделяется достаточного внимания. В настоящей работе мы попытаемся, сохранив акцент на традиционных объектах исследования (минеральное сырье и продукты его переработки), вычленив проблемные, недостаточно исследованные звенья АК, в первую очередь, пробоотбор и пробоподготовку. В то же время будут отражены и нетрадиционные проблемы, касающиеся АК вторичного сырья, готовой продукции, вопросов химической идентификации, автоматизации АК.

С учетом сказанного задачи аналитической химии платиновых

металлов можно условно разделить на три части: традиционные, менее традиционные, нетрадиционные (табл. 1).

Рассмотрим, прежде всего, традиционные задачи – п. 1 и п. 2 – и непосредственно связанную с ними менее традиционную задачу – п. 4 (см. табл. 1).

Проблемы аналитического контроля ПМ начинаются с минерального сырья. Особое значение на этой стадии имеет пробоотбор. Первичное сырье, как правило, неоднородно, содержание в нем драгоценных металлов низкое, что отягощает оценку качества сырья значительными погрешностями. Эта проблема не имеет универсального решения, для каждого вида сырья существуют свои индивидуальные подходы. В то же время существуют некоторые общие требования – процедуры отбора и пробоподготовки должны быть (насколько это возможно) механизированы и автоматизированы, методика опробования должна быть изложена в виде нормативного документа и, главное, следует метрологически оценить неопределенность (погрешность), которую вносят этапы пробоотбора и пробоподготовки.

С этой целью на Заполярном филиале ОАО «ГМК «Норильский никель» для оценки погрешности опробования и ее составляющих был использован метод параллельного (дубликатного) опробования одного и того же продукта (рис. 1).

Экспериментальной проверке подвергли следующие продукты:

- медный и никелевый шлам;
 -кеки огарков медного и никелевого шламов;
 - аноды вторичные и шлаковые;
 -шлам вторичный выщелоченный;
 -концентраты платиновых металлов КП-1 и КП-2.

Обработку полученных данных провели по ГОСТ 14180-80 (упрощенный

метод) и методом многофакторного дисперсионного анализа.

Метод многофакторного дисперсионного анализа (трёхступенчатая классификация) позволяет оценить как суммарную погрешность, так и её составляющие по основным операциям: отбор, подготовка и анализ проб для каждой партии [1].

Таблица 1.

Задачи аналитической химии платиновых металлов.

Традиционные задачи аналитической химии металлов платиновой группы (ПМ)	1. Определение ПМ в сырье и бедных продуктах его переработки 2. Определение высоких содержаний ПМ в богатых продуктах 3. Анализ чистых платиновых металлов
Менее традиционные задачи	4. Пробоотбор, пробоподготовка и их метрологическая оценка 5. Анализ вторичного сырья (в первую очередь, катализаторов) 6. Анализ ювелирных сплавов и изделий 7. Анализ сплавов технического назначения (термопары, сплавы для стеклоплавильных сосудов, нагревательных элементов, высокотемпературных тиглей) 8. Анализ химических соединений 9. Стандартизация методов анализа
Нетрадиционные задачи	10. Сплавы и изделия для новой техники: металлические стекла Pd-Cu-Ni-P, мембраны и фольга Pd-Ag, гранулы палладия с углеродным покрытием, магнитные материалы PdGd(Si), металлоорганика 11. Нанопорошки 12. Системы хранения водорода – гидрид магния (Pd) 13. Фазовый анализ 14. Локальный и послойный анализ 15. Применение лабораторно-информационных систем (ЛИС и ЛИМС)

Каждая ступень состоит из двух уровней: две объединённые пробы (№№1и2), две «промежуточные» пробы (№№ 11, 12 и 21, 22), две лабораторные пробы (№№ 111, 112, 121, 122 и 211, 212, 221, 222) и два параллельных определения каждого компонента.

Вычисляются вспомогательные суммы:

$$S_1 = \sum \sum \sum x^2;$$

$$S_2 = \sum \sum \sum X^2 / n;$$

$$S_3 = \sum \sum (\sum X)^2 / nm;$$

$$S_4 = \sum (\sum \sum X)^2 / knm;$$

$$S_5 = (\sum \sum \sum X)^2 / tknm;$$

где x – результат одного из параллельных определений;

X – сумма двух результатов параллельных определений;

t=2 – число объединённых проб; k=2 – число «промежуточных» проб;

m=2 –число лабораторных проб; n =2 – число параллельных определений;

Вычисляются выборочные дисперсии, характеризующие рассеяние результатов между уровнями каждой ступени:

$$s_4^2 = (S_4 - S_5) / (t-1); s_3^2 = (S_3 - S_4) / (k-1);$$

$$s_2^2 = (S_2 - S_3) / (tk(m-1)); s_1^2 = (S_1 - S_2) / (tkm(n-1));$$

а также сумма, равная $(S_1 - S_5) / (tkmn-1)$.

Число степеней свободы:

$$f_1 = t-1; f_2 = t(k-1); f_3 = tk(m-1); f_4 = tkm(n-1).$$

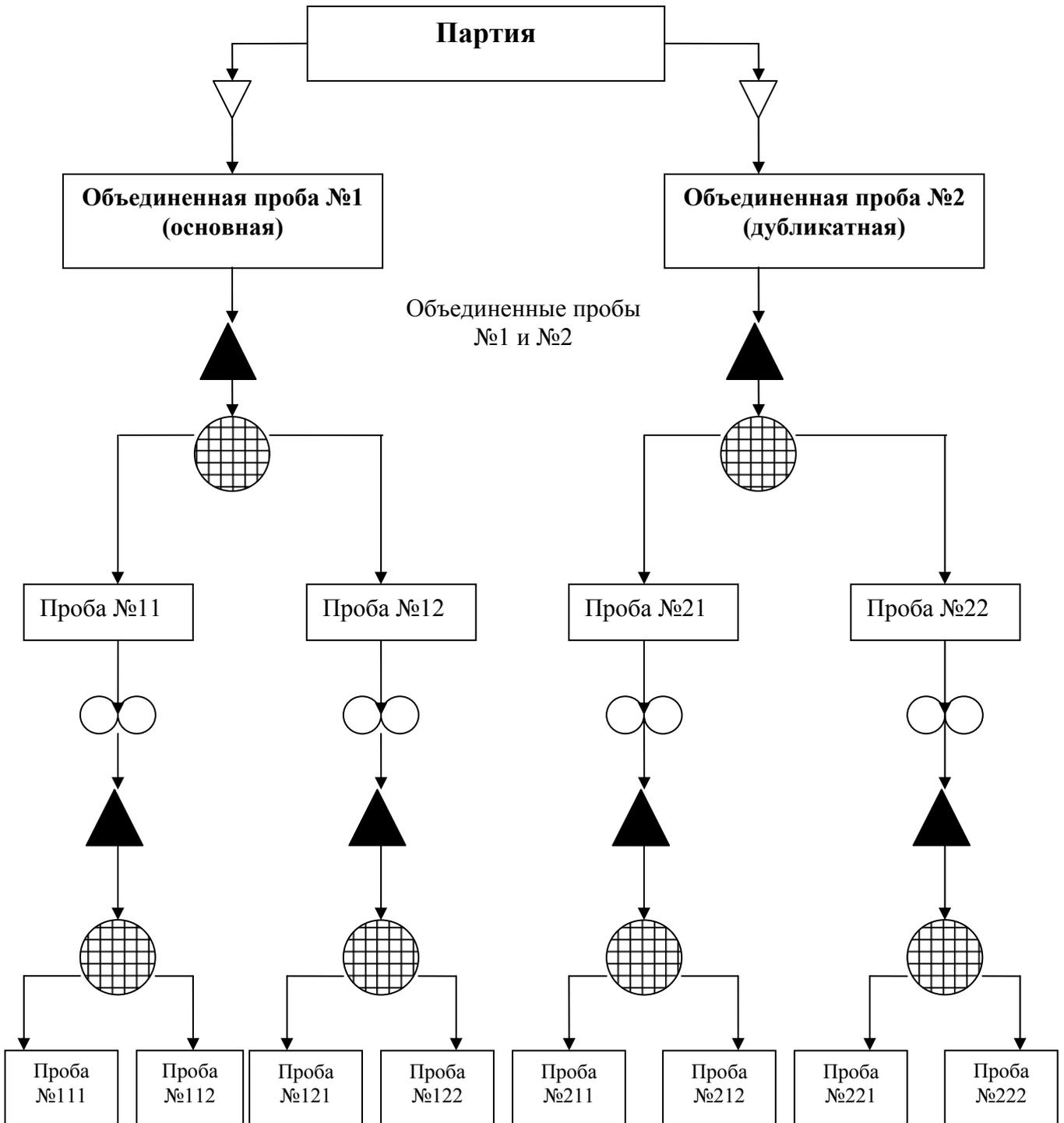


Рис. 1. Схема параллельного (дубликатного) опробования по ГОСТ 14180-80.

Статистическую значимость различия дисперсий оценивают по критерию Фишера (F-критерий). Если полученное значение отношения двух дисперсий меньше табличного значения, т. е. если соблюдается условие $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$ для доверительной вероятности $P = 0.95$ и соответствующего числа степеней свободы, то обе дисперсии следует признать однородными, а все результаты – принадлежащими одной генеральной совокупности. В этом случае нельзя оценить отдельно погрешности разных стадий опробования, можно вычислять соответствующие сводные дисперсии, а также суммарное значение погрешности аналитического контроля.

Для полученных данных по определению платины, палладия и влаги многофакторный (трёхступенчатая классификация) дисперсионный анализ проведен следующим образом.

Статистическую значимость различия дисперсий оценивали по критерию Фишера (F-критерий). Были вычислены значения F:

$$F = s_2^2 / s_1^2; F = s_3^2 / s_2^2; F = s_4^2 / s_3^2;$$

Значения этих отношений оказались меньше соответствующих табличных значений F-критерия. Были вычислены

сводные дисперсии и соответствующие отношения.

В конечном счёте сводная дисперсия: $s_{\text{св}}^2 = (s_1^2 f_1 + s_2^2 f_2 + s_3^2 f_3) / (f_1 + f_2 + f_3)$ была принята за дисперсию опробования – $S_{\text{опр}}^2$. Сводную дисперсию ($S_{\text{опр}}^2$) и дисперсию анализа ($S_{\text{ан}}^2$) сравнивали по F-критерию:

$$F = S_{\text{опр}}^2 / S_{\text{ан}}^2,$$

где $S_{\text{опр}}$ – стандартное отклонение опробования, $S_{\text{ан}}$ – стандартное отклонение анализа.

В случаях, когда $F > F_{\text{табл}}$, вычисляли оценки дисперсий, характеризующих отдельно погрешность опробования и анализа.

Для тех продуктов, результаты анализа которых выполнены из одного определения, количество ступеней на одну меньше; данные по определению влаги рассчитаны по схеме двухступенчатой классификации ($t=2; k=2; n=4$).

Некоторые из полученных результатов обобщены в табл. 2, 3. Как следует из полученных данных (табл. 2, 3), погрешность – стандартное отклонение опробования ($S_{\text{опр}}$) – превышает погрешность – стандартное отклонение анализа ($S_{\text{ан}}$) – в 1.5 и более раза для некоторых опробуемых продуктов.

Таблица 2.
Значения погрешности опробования медного и никелевого шламов.

Наименование продукта	Наименование элемента	Экспериментальная оценка случайной составляющей погрешности опробования	
		% абс.	% отн.
1. Шлам медный	Платина	0.01	1.8
	Палладий	0.03	1.5
2. Шлам никелевый	Платина	0.005	1.5
	Палладий	0.02	1.3

В табл. 3 обобщены некоторые данные по значениям отношений погрешностей опробования и анализа. Проведенные эксперименты и статистическая обработка их результатов показывает, что точность аналитического контроля на Заполярном

филиале ОАО «ГМК «Норильский никель» достаточно велика и для «бедных», и для богатых продуктов. Наибольшая точность анализа обеспечивается с помощью современных рентгенофлуоресцентных спектрометров.

Таблица 3.
Значения отношений $S_{\text{опр}}$ и $S_{\text{ан}}$.

Наименование продукта	Компонент	$S_{\text{опр}}$	$S_{\text{ан}}$	$S_{\text{опр}}/S_{\text{ан}}$
1	2	3	4	5
Кек огарка никелевого шлама	платина	0.06	0.008	7.5
	палладий	0.12	0.07	1.7
	влага	0.29	0.12	2.4
Кек огарка медного шлама	платина	0.02	0.007	2.9
	палладий	0.06	0.01	6
	влага	0.27	0.10	2.7
Шлам вторично выщелоченный	влага	0.33	0.09	3.7
Концентрат КП-1	платина	0.02	0.01	2
	палладий	0.05	0.03	1.7
	влага	0.017	0.005	3.4
Концентрат КП-2	влага	0.011	0.005	2.2

Таблица 4.
Основные типы катализаторов, содержащих ПМ.

Марка катализатора	Содержание драгоценного металла, % масс.	Основа катализатора	Марка катализатора	Содержание драгоценного металла, % масс.	Основа катализатора
	Палладий			Платина	
РИАП/ RIAP	4.4-5.5	уголь АГ-3	ПК-1	0.8-1.0	γ - Al ₂ O ₃
ГИПХ-108/GIPH-108	1.8-2.0	уголь	НП-1	0.32	γ - Al ₂ O ₃
ПК-3/ РК-3	0.1	γ - Al ₂ O ₃	ШПК-1	0.9-1.1	γ - Al ₂ O ₃
ФПК-1/ФРК-1	0.51	γ - Al ₂ O ₃	ОПК-2	1.8-2.1	γ - Al ₂ O ₃
П-4/ Р-4	0.045-0.055	γ - Al ₂ O ₃	АП-10	0.1±0.01	γ - Al ₂ O ₃
ШПК-0,5/ SHPK-0,5	0.5	γ - Al ₂ O ₃	АП-15	0.15±0.01	γ - Al ₂ O ₃
ШПК-0,25/SHPK-0,25	0.25	γ - Al ₂ O ₃	СГ-3П	0.50±0.55	γ - Al ₂ O ₃
ШПК-0,1/SHPK-0,1	0.1	γ - Al ₂ O ₃	АП-64	0.62±0.02	γ - Al ₂ O ₃
НПК-3	0.3±0.04	γ - Al ₂ O ₃	КР-108	0,36±0.02	γ - Al ₂ O ₃
ПК-25	0.25±0.05	γ - Al ₂ O ₃	КР-110	0.36±0.02	γ - Al ₂ O ₃
МА-15 (осерненный)	0.5±0.05	γ - Al ₂ O ₃	АПКГС-10	0.10±0.02	γ - Al ₂ O ₃
КГС-0,25 Ю (осерненный)	0.25±0.05	γ - Al ₂ O ₃	АПКГС-20	0.20±0.02	γ - Al ₂ O ₃
НХПК	0.12±0.1	γ - Al ₂ O ₃	ИП-62	0.5	α - Al ₂ O ₃
КПШ-0,5	0.5	γ - Al ₂ O ₃	ГИПХ119-05	0.5	уголь
КПШ-1,0	1.0	γ - Al ₂ O ₃			
РПК-1	0.095-0.15	γ - Al ₂ O ₃		Родий	
ПК-3Ш	0.095-0.105	γ - Al ₂ O ₃	РК-3	0.5	γ - Al ₂ O ₃
ПК-50	0.5±0.05	γ - Al ₂ O ₃			
АПК-2	1.8-2.0	α - Al ₂ O ₃			
КПГ	1.46	α - Al ₂ O ₃			

В то же время следует отметить, что технология пробоотбора и пробоподготовки нуждается в модернизации, т.к. погрешность контроля, обусловленная опробованием, в 2 и более раз выше, чем погрешность собственно анализа. В частности, необходима сушка всей массы объединенной пробы, ручная схема опробования должна быть заменена на механизированную, следует усовершенствовать конструкцию пробоотборного шупа и т.п.

Возвращаясь к табл. 1 (п. 9), отметим, что на методы анализа чистых ПМ разработаны новые национальные стандарты ГОСТ Р 52520-2006, 52518-2006, 52519-2006, 52521-2006, гармонизированные с международной практикой. Однако проблема стандартизации методов опробования и анализа ПМ остается весьма актуальной.

Существующие стандарты носят корпоративный характер, они не всегда соответствуют действующим нормативным документам, имеют ограниченное распространение. Дальнейшее повышение качества продукции на основе ПМ вряд ли возможно без кардинальной модернизации всего фонда национальных стандартов на методы аналитического контроля ПМ.

Проблемы АК готовых изделий на основе ПМ не только не решены, но и конкретно не сформулированы. Поэтому к разработке методов анализа изделий технического назначения, ювелирных

изделий, наноматериалов (п.п. 6, 7, 8, 10, 11 табл. 1) необходимо приступить незамедлительно. Для этих целей наряду с традиционными методами валового химического анализа, понадобится использовать методы вещественного, локального, послойного анализа (п.п.13, 14 табл. 1).

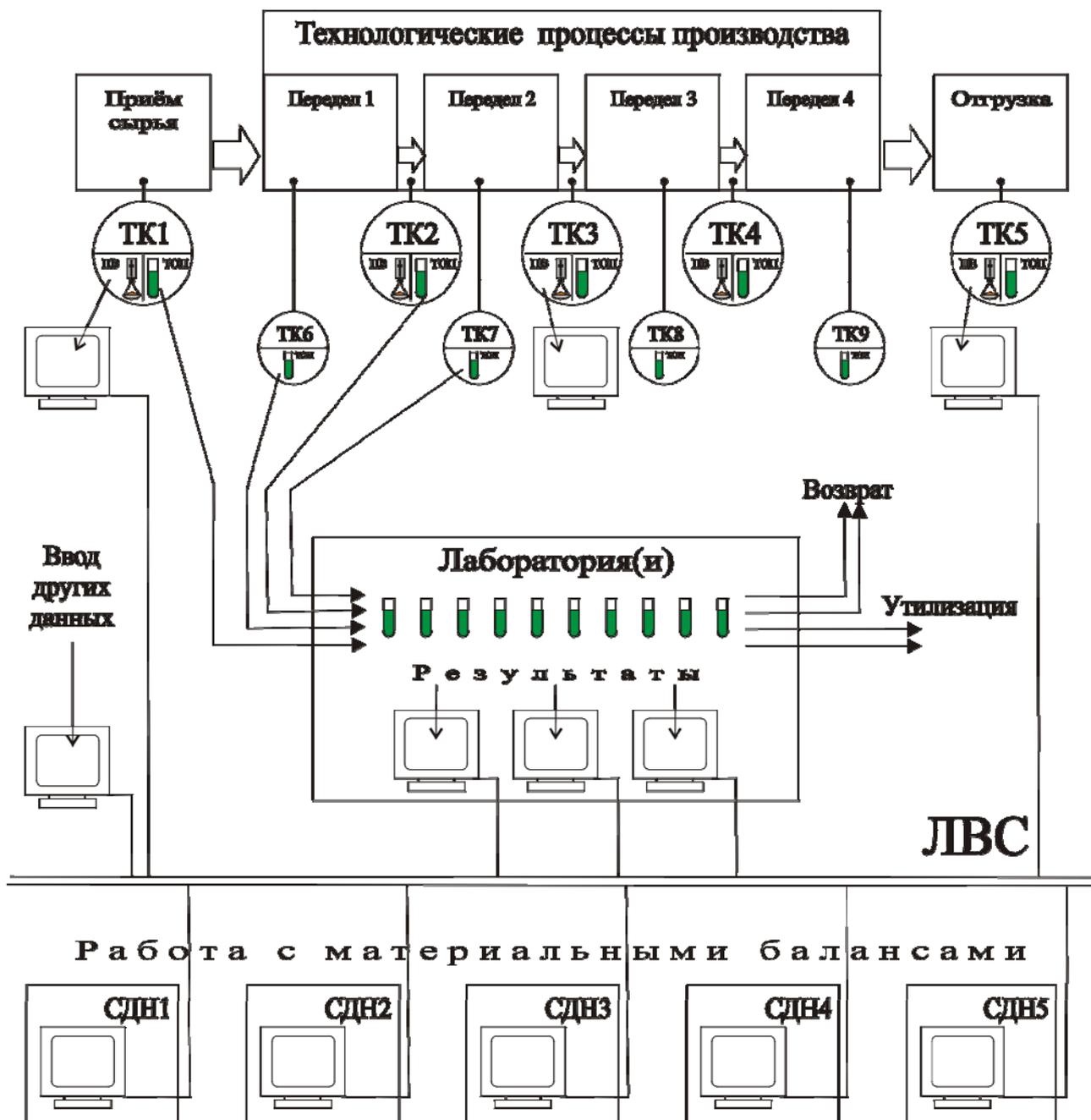
Важнейшим направлением в аналитической химии платиновых металлов является разработка методов АК вторичного сырья, доля которого в производстве ПМ непрерывно возрастает. Эту проблему нужно решать комплексно, включая в нее пробоотбор, пробоподготовку и анализ. В табл. 4 и 5 представлена информация по одному звену этой проблемы – катализаторам. Табл. 4 демонстрирует многообразие существующих катализаторов, а табл. 5 – возможности их рентгенофлуоресцентного контроля.

Необходимым дополнением к существующему контролю производства платиновых металлов является его информационное сопровождение. Наиболее эффективным представляется внедрение лабораторно-информационных систем (ЛИС), позволяющих в режиме реального времени контролировать отдельные стадии анализа, проводить непрерывный мониторинг материального баланса платиновых металлов.

На рис. 2 показан один из возможных вариантов такой автоматизированной системы АК и мониторинга материальных балансов в производстве ПМ.

Таблица 5.
Результаты рентгенофлуоресцентного определения Pt платино-рениевых катализаторах (массовые доли, %).

№	Шифр пробы	Лаборатория		
		1	2	3
1	Lot 1	0.347	0.354	0.349
2	Lot 2	0.347	0.356	0.347
3	Lot 3	0.344	0.357	0.347
4	Lot 4	0.345	0.355	0.348
5	Lot 5	0.347	0.355	0.349
6	Lot 6	0.348	0.356	0.348



ТК-точка контроля
ПВ-пункт взвешивания
ТОП-точка отбора проб
СДН – субъект диспетчерского наблюдения
ЛВС- локальная вычислительная сеть

Рис.2. Схема автоматизированной системы АК и мониторинга материальных балансов в производстве ПМ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Налимов, В. В. Применение математической статистики при анализе вещества / В. В. Налимов. – М.: Физматгиз, 1961. – 310 с.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Rh(III) В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

*А.В. Беляев, *М.А. Федотов, *С.Н. Шагабутдинова, **Е.И. Павлова

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

**ОАО «Красцветмет»

Методом ЯМР ^{103}Rh и ^{17}O изучено комплексообразование в системе Rh(III) – $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при $T_{\text{комн}}$ в разбавленной серной кислоте. В растворе доминирующими формами являются $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ и $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SO}_4)(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, а твердые образцы являются фазами переменного состава.

Комплексы большинства металлов с сульфат-ионом характеризуются ионной связью, лабильны и имеют небольшие константы образования в водных растворах. В случае платиновых металлов все исследователи, начиная с Берцелиуса [1-3], при попытках синтеза индивидуальных соединений сталкивались с рядом сложных проблем: прежде всего это проблема удаления избытка нелетучей серной кислоты из системы с высокой растворимостью целевого продукта, затем проблема интерпретации результатов элементного анализа, точность которого ограничена и прямое определение кислорода и водорода, как правило, невозможно. Кроме того, подавляющее большинство выделяемых фаз рентгеноаморфно.

Сульфатные комплексы представляют собой не только академический интерес: в сернокислых средах идет процесс получения концентратов платиновых металлов в медно-никелевом цикле, сульфат-ион также довольно часто встречается в аффинажных процессах.

Первые систематические исследования сульфатных комплексов платиновых металлов были выполнены С.И. Гинзбург с сотрудниками [4-6]. Ими была высказана гипотеза о полиядерности образующихся аквагидросульфатных комплексов, однако при отсутствии разработанной методологии и высокоинформативных методов исследования получить представления о стехиометрии и строении соединений не удалось.

Мы сосредоточили свое внимание на комплексах родия, потому что они

являются хорошими моделями для решения общих вопросов и позволяют использовать максимально возможное число современных высокоинформативных методов исследования, таких, например, как ЯМР на различных ядрах.

Для приготовления сернокислых растворов родия использовали два способа. По первому способу спек губки металлического родия с пероксидом бария растворяли в разбавленной серной кислоте; по второму – свежесаженный гидроксид родия(III) растворяли в серной кислоте. Профильтрованные растворы анализировали на содержание родия и сульфат-иона: в первом $C_{\text{Rh}} = 0.233 \text{ M}$, $C_{\text{SO}_4} = 0.638 \text{ M}$, во втором $C_{\text{Rh}} = 0.375 \text{ M}$ и $C_{\text{SO}_4} = 0.581 \text{ M}$.

Была предпринята попытка выделения твердых фаз из полученных растворов, для чего точные объемы растворов концентрировали над серной кислотой плотности 1.94 г/мл. При этом проба первого раствора превратилась в гигроскопичную кристаллическую фазу, а второго – в смолообразную жидкость – в красно-коричневого цвета. Для исследования методом ЯМР оба объекта растворяли в точном количестве дистиллированной воды. Спектры ЯМР сняты при натуральном содержании изотопов.

В спектрах ЯМР ^{103}Rh число линий и их положение совпадают для пар образцов I и II, IA и IIA (индекс A относится к полученным из твердых фаз образцам), различаются только относительные доли форм. Аналогичная ситуация наблюдается в спектрах ЯМР ^{17}O .

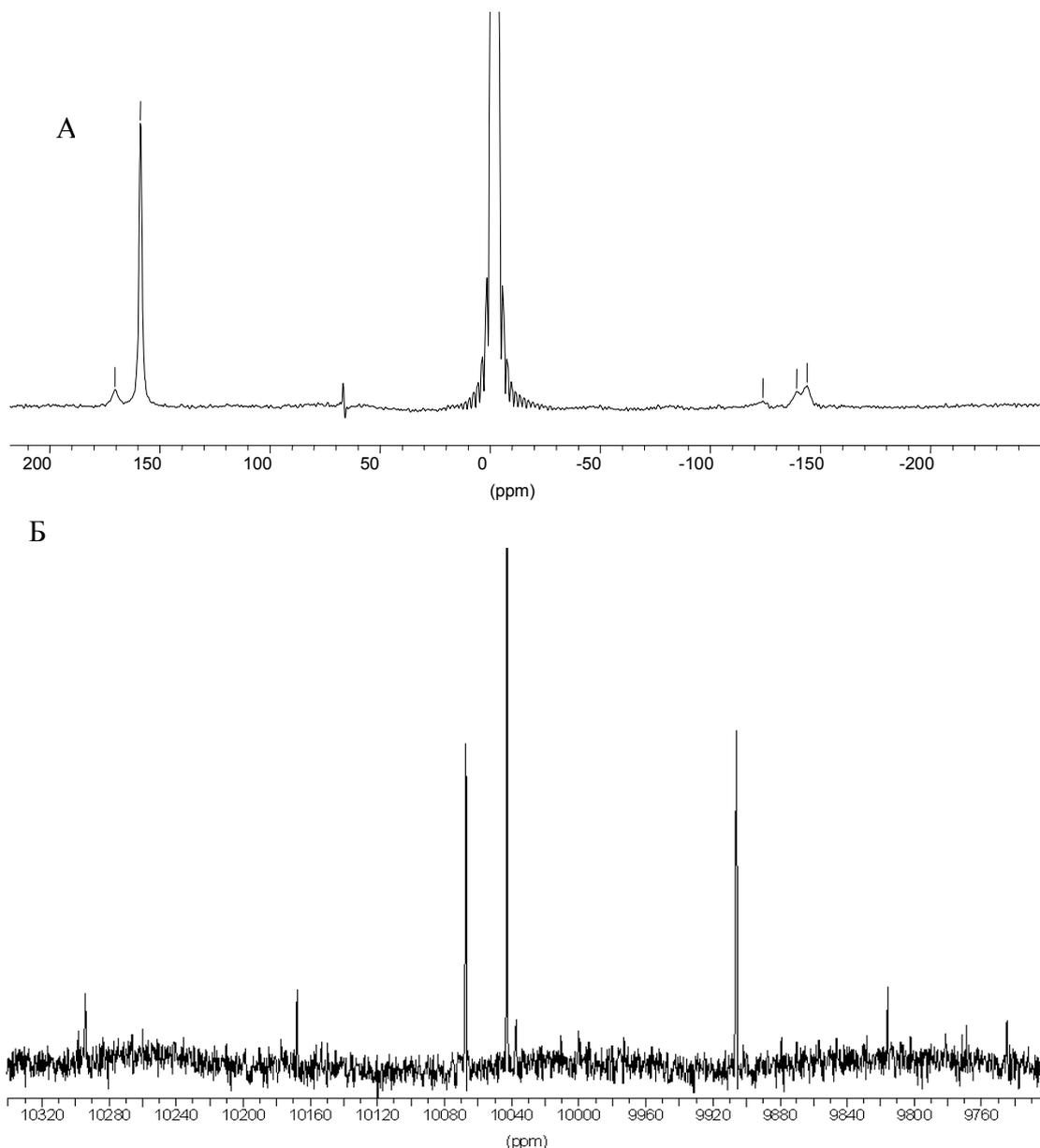


Рис. 1. А. Спектр ЯМР ^{17}O образца I, $C_{\text{SO}_4} = 0.638 \text{ M}$, $T = 323 \text{ K}$. Б. Спектр ЯМР ^{103}Rh образца I, $C_{\text{Rh}} = 0.233 \text{ M}$, $C_{\text{SO}_4} = 0.638 \text{ M}$, $T = 302 \text{ K}$.

В спектре ЯМР ^{17}O раствора I (рис. 1 А) линия атомов кислорода воды как растворителя имеет максимальную интенсивность, и ее положение зависит от кислотности раствора. Регистрируются также линии атомов кислорода сульфат-иона с ХС 170 м.д. (с шириной линии $W = 170 \text{ Гц}$) и 159 м.д. ($W = 80 \text{ Гц}$). Первая линия принадлежит недонорным атомам кислорода координированного сульфат-иона, поскольку она сдвинута в слабое поле относительно линии некоординированного сульфат-иона (163.2 м.д., $W = 60 \text{ Гц}$) и сильно уширена, вторая линия по своим параметрам совпадает с линией иона HSO_4^- , для которого $\delta = 158.5 \text{ м.д.}$ и

$W = 100 \text{ Гц}$. Линия донорных атомов кислорода сульфат-иона по положению близка к линии иона HSO_4^- и, по-видимому, маскируется ею.

В области ХС от -120 до -150 м.д. во всех растворах регистрируются линии молекул воды, координированных к родию. Сложная форма линий указывает на то, что они находятся на координатах $\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\text{X}$ с различными по природе *транс*-партнерами.

Используя интенсивности линий ЯМР ^{17}O сульфат-иона в качестве внутреннего эталона и приняв, что координированный сульфат бидентатен, мы рассчитали средние координационные числа родия по

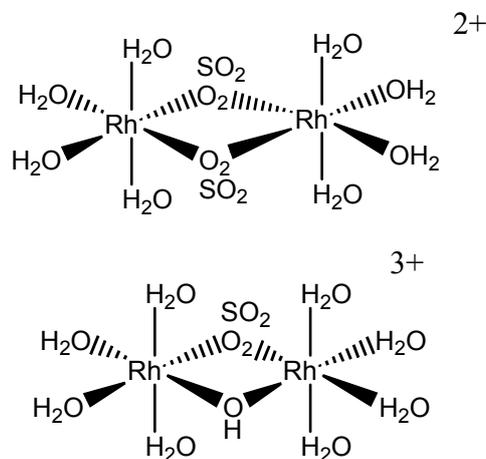
воде и сульфат-иону. В растворах **I**, **IA** и **IIA** $\bar{n}_{\text{SO}_4} = 0.5$, $\bar{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 4.0, 3.5$ и 2.0 , в **II** – 0.3 и 1.4 , соответственно. Во всех растворах сумма $\bar{n}_{\text{SO}_4} + \bar{n}_{\text{H}_2\text{O}} < 6$. Это значит, что часть координационных мест центрального атома занята гидроксил-ионом, который не наблюдается методом ЯМР ^{17}O , по-видимому, из-за большого уширения линий при координации.

В спектре ЯМР ^{103}Rh образца **I** (рис. 1Б) наблюдаются 8 линий. Все они относятся к различным комплексным формам – мономерам или симметричным олигомерам. Приняв сумму интенсивностей всех линий за 100%, мы рассчитали распределение металла по химическим формам. ХС доминирующих форм находятся вблизи линии акваиона родия (ХС 9915 м.д. [7, 8]), однако сама эта форма в измеримых концентрациях не обнаруживается.

В растворах **I** и **II** в этой области регистрируются интенсивные линии с ХС 9905 м.д. Учитывая высокие заряды Rh^{3+} и SO_4^{2-} , логично допустить, что эта линия принадлежит лабильной ионной паре $\{\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}\text{SO}_4^{2-}\}^+$. Линии малой интенсивности в сильном поле с $\delta = 9815$ и 9744 м.д., по нашему мнению, следует отнести к мооядерным формам $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]^+$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]^-$ с бидентатно координированным сульфат-

ионом.

Доминирующие линии в слабом поле относительно линии акваиона с ХС $\delta = 10062$ м.д. и 10042 м.д. мы относим к биядерным формам:



линии в слабом поле с ХС $\delta = 10159 \pm 15$ м.д. – к изомерным $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, а с ХС $\delta = 10262 \pm 5$ м.д. – к формам с бидентатно координированным сульфат-ионом в терминальном положении.

Перераспределение интенсивностей линий в спектрах ЯМР ^{103}Rh растворов **IA** (рис. 2) и **IIA** означает, что в процессе выделения твердых фаз идут реакции, связанные с изменением концентрации H_2SO_4 и ионного состава системы.

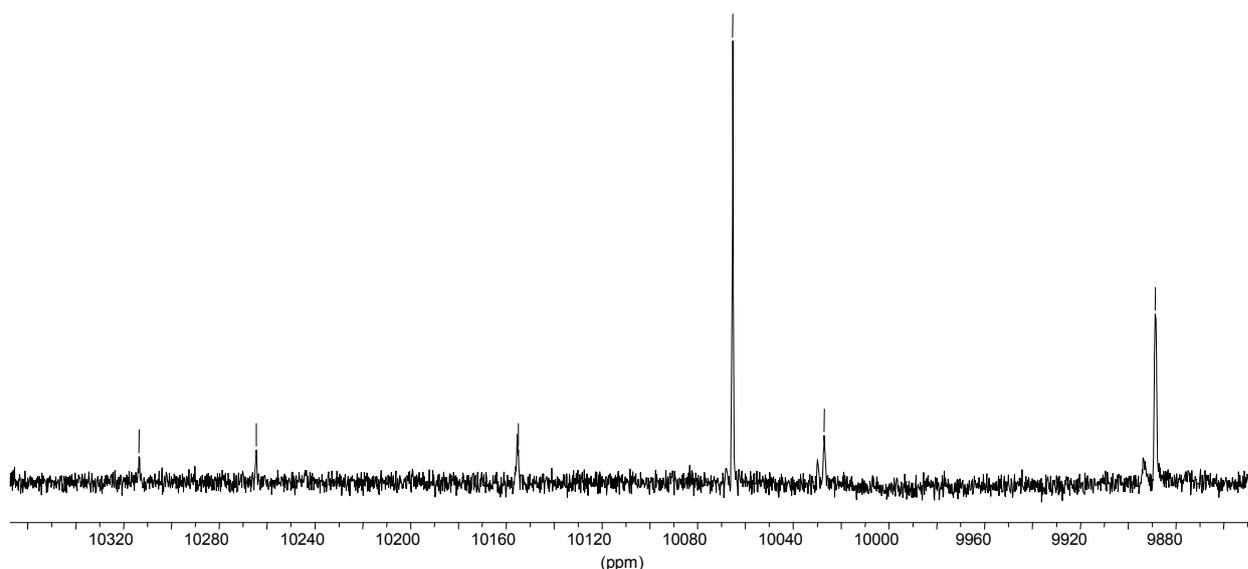
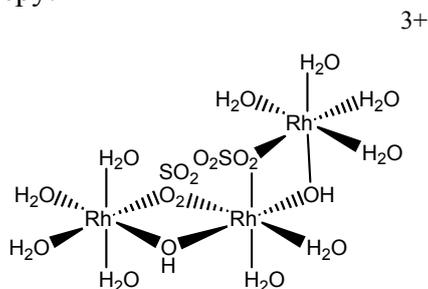


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{103}Rh образца **IA**, $C_{\text{Rh}} = 2.33$ М/кг, $C_{\text{SO}_4} = 6.38$ М/кг, $T = 300$ К.

В сильном поле регистрируются две линии. Небольшой сдвиг в сильное поле на 7 и 12 м.д. при увеличении ширины линии почти в 3 раза указывает на новый тип взаимодействия в концентрированных растворах. Мы предполагаем, что наблюдаемый эффект вызван образованием внутримолекулярных водородных связей между координированными молекулами воды акваиона и кислородными атомами сульфат-иона в ионной паре $\{Rh(H_2O)_6^{3+}SO_4^{2-}\}^+$ $\delta = 9888$ м.д. и комплексе $[Rh(H_2O)_5SO_4]^+$ $\delta = 9883$ м.д. с монодентатно координированным SO_4^{2-} . Форма с ХС 10063 м.д. сохраняется, тогда как форма с ХС 10036 м.д. полностью исчезает. При этом появляются линии с отношением интенсивностей $\sim 1:2$, которые мы относим к угловому тримеру:



Анализ контура линий ЯМР ^{17}O координационной воды после его

разложения на индивидуальные компоненты показывает, что в растворах первой серии наблюдаются три типа координационной воды: $H_2O - Rh - H_2O$ ($\delta = -143.7$, $W = 250$ Гц); $\mu-SO_4^{2-} - Rh - H_2O$ ($\delta = -139.2$ м.д., $W = 180$ Гц); $\mu-OH - Rh - H_2O$ ($\delta = -123.5$ м.д., $W = 250$ Гц). В спектрах растворов второй серии, вопреки ожиданию четырех компонент, контур можно разложить только на три с параметрами: $\delta = -143.4$ м.д., $W = 260$ Гц; $\delta = -139.7$ м.д., $W = 450$ Гц; $\delta = -103$ м.д., $W = 240$ Гц. Если первая относится к молекулам воды на координате $H_2O - Rh - H_2O$, то вторую можно трактовать как суперпозицию линий воды на координатах $\mu-SO_4^{2-} - Rh - H_2O$ и линии воды на координатах с внутримолекулярными водородными связями $^K H_2O - Rh - SO_4^{2-}$.

Руководствуясь стехиометрией комплексов и их концентрациями, мы рассчитали доли координированных молекул воды, находящихся на различных координатах, и сравнили их с найденными экспериментально. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных свидетельствует об отсутствии противоречий при интерпретации спектров ЯМР ^{17}O и ^{103}Rh .

Таблица 1.

Распределение интенсивностей линий координированной воды в спектрах ЯМР ^{17}O .

Координата	$H_2O-Rh-OH_2$	$\mu-OH-Rh-OH_2$	$\mu-SO_4-Rh-OH_2$	$SO_4-Rh-OH_2^K$
δ (W) ^a	144(250)	123(240)	139(180)	≈ 140
Образец				
I	67/63 ^b	10/13	24/24	0/0
II	55/53	15/14	30/32	0/0
IA	23/22	5/0	34	38; 72/78 ^c
IIA	32/28	2.4/5	41	25; 66/67 ^c

a) ХС, м.д.; (ширина линии, Гц); b) расчет/ эксперимент, %; c) сумма линий 139-140 м.д.

Итак, комплексообразование Rh(III) с сульфат-ионом протекает при комнатной температуре при отсутствии избытка серной кислоты (мольное отношение $Rh:SO_4^{2-} \approx 1:3$). Скорость процесса очень низкая, и при выделении твердых фаз происходит изменение ионного состава растворов.

Твердые фазы сульфатов родия получали концентрированием растворов

образцов **I** и **II** с исходным pH ~ 0 и 2 при температуре выше $100^\circ C$.

Все образцы представляют собой стеклообразные, рентгеноаморфные фазы темно-красного цвета. В ИК спектрах этих соединений проявляются полосы частот колебаний, не активных в ИК спектре некоординированного сульфат-иона, а полосы частот вырожденных колебаний расщеплены, что указывает на

координацию сульфат-иона к родию. Широкая полоса в области частот валентных колебаний О–Н свидетельствует о наличии системы

водородных связей. В ЭСП растворов твердых фаз наблюдается только одна полоса, что указывает на присутствие в растворе полиядерных форм.

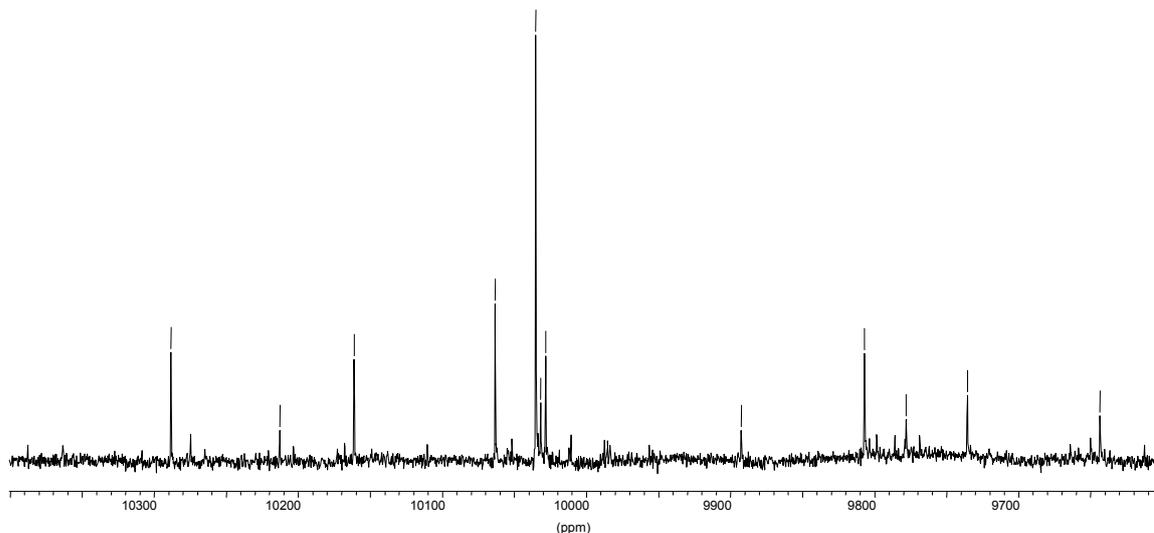


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{103}Rh свежеприготовленного раствора образца I_T , $C_{\text{Rh}} = 2.01$ моль/кг, $C_{\text{SO}_4} = 2.13$ моль/кг, $T = 300$ К.

В спектрах ЯМР ^{103}Rh свежеприготовленных растворов образцов I_T (рис. 3) и II_T , наиболее интенсивные линии имеют те же ХС, что наблюдаются в растворах сульфатов родия, различаются только доли комплексных форм. Множество линий малой интенсивности затруднительно интерпретировать.

Чтобы определить, весь ли сульфат мы видим в спектре ЯМР ^{17}O , в свежеприготовленный раствор образца вводили HClO_4 ($C_{\text{HClO}_4} = 0.1637$ М) в качестве внутреннего эталона, а затем снимали спектр ЯМР ^{17}O . Из интегральных интенсивностей линий в спектре была вычислена концентрация наблюдаемого сульфат-иона, которая составила 45%. Таким образом, в свежеприготовленных растворах сульфатов родия наблюдается только половина от всего количества сульфат-иона. Кроме того, число накоплений, требуемое для получения качественного спектра ЯМР ^{17}O в свежеприготовленных растворах твердых фаз сульфатов родия, в 3-5 раз больше, чем в сернокислых растворах родия. По мере «старения» раствора концентрация определяемого методом ЯМР сульфат-иона растет, приближаясь к

расчетной, и сокращается время для получения качественного спектра. Единственное объяснение наблюдаемому явлению мы можем предложить следующее.

В свежеприготовленных растворах часть родия и координированного к нему сульфат-иона находятся в крупных многоядерных агрегатах, имеющих малый момент вращения, из-за чего линии настолько уширяются, и регистрация их становится невозможной. Их распад со временем уменьшает ядерность и ограничения снимаются. Первичные многоядерные агрегаты не являются коллоидными частицами, поскольку рассеивание лазерного излучения такими растворами практически не обнаруживается.

На рис. 4 представлен спектр раствора образца I_T , выдержанного при комнатной температуре в течение 9 месяцев. Интенсивность линий димеров падает, доля ионной пары растет, равновесная концентрация сульфат-иона, легко осаждаемого солями бария, выросла от $< 1 \cdot 10^{-5}$ м/л в свежеприготовленном растворе до $\sim 60\%$ от всего находящегося в системе сульфат-иона.

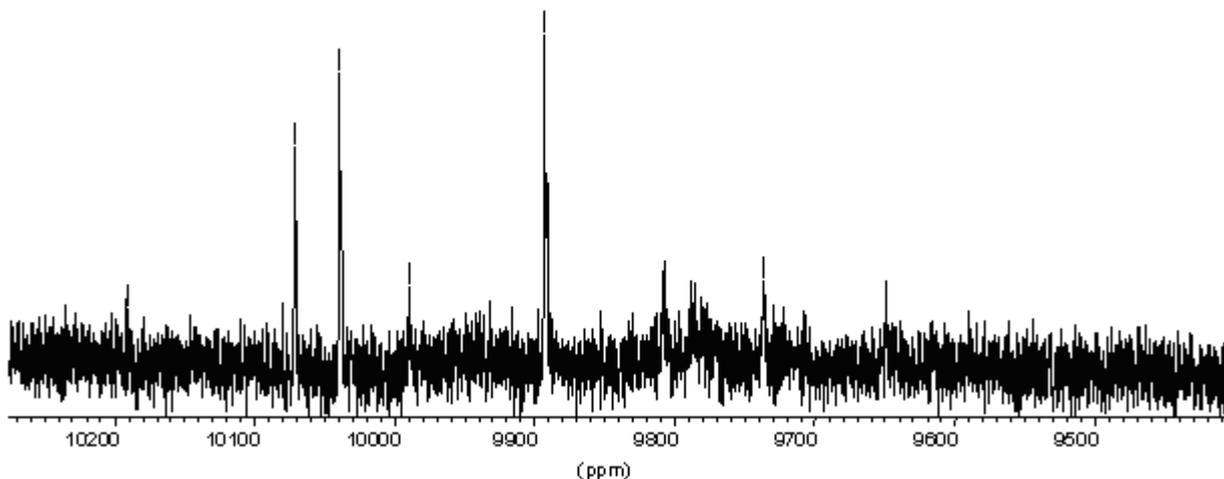


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{103}Rh выдержанного в течение 9 месяцев раствора образца I_T , $C_{\text{Rh}} = 1.96 \text{ M}$, $C_{\text{SO}_4} = 2.08 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$.

Эти факты говорят о том, что после растворения твердой фазы идут процессы распада крупных агрегатов на олигомеры малой ядерности, которые, в свою очередь, мономеризуются. Все комплексные формы подвержены акватации, которая и приводит к росту равновесной концентрации сульфат-иона в системе. Таким образом, в растворах всегда существуют две системы

комплексов: моноядерная и полиядерная, соотношение между которыми зависит от равновесной концентрации сульфат-иона и способа приготовления исходного препарата. В водных растворах твердых сульфатов родия при достаточно длительном выдерживании реализуется состояние равновесия между подсистемами либо положение, близкое к нему.

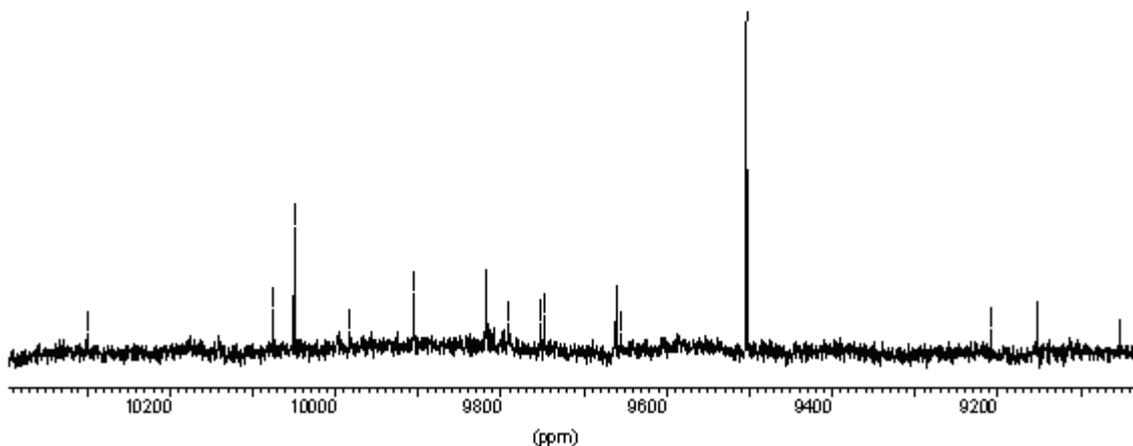


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{103}Rh раствора образца II_T , выдержанного 10 месяцев, $C_{\text{Rh}} = 1.86 \text{ моль/кг}$, $C_{\text{SO}_4} = 1.90 \text{ моль/кг}$, $T = 302 \text{ K}$.

Интересно отметить, что ионный состав аквазированных растворов зависит от предыстории исходного твердого образца.

В спектре ЯМР ^{103}Rh образца II , «состаренного» в течение 10 месяцев (рис. 5) 40% родия представлены комплексной формой с ХС 9487 м.д., которая отсутствует в растворах образца I , и ее отнесение вызывает значительные затруднения. Такое различие в составах «состаренных» растворов обусловлено различием в исходных реагентах, используемых для приготовления

образцов: образец II приготовлен из гидрооксида родия, который исходно представляет собой полиядерные аквагидроксикомплексы, и при «состаривании» раствора полученного сульфата родия форма с ХС 9487 м.д., по-видимому, образуется из фрагментов гидроксида родия.

Хроматографическое разделение «состаренных» сульфатных растворов родия на катионите DOWEX – 50x8 подтвердило результаты ЯМР экспериментов. Все фракции анализировали на содержание родия и сульфат-иона, результаты представлены в

табл. 2. До 90% металла в таких растворах находится в катионных формах. Наличие фракций с соотношением Rh: $\text{SO}_4^{2-} = 1:1$ и $1:0.5$, из которых трудно осадить гидроксид родия, подтверждает присутствие в растворе димеров.

Полученные данные позволяют

утверждать, что твердые образцы сульфатов родия представляют собой рентгеноаморфные стеклообразные фазы переменного состава, в основе которых лежат индивидуальные химические формы, главным образом, димеры и тримеры с $\mu\text{-SO}_4^{2-}$ и $\mu\text{-OH}$ мостиками.

Таблица 2.

Данные по хроматографическому разделению раствора образца I, выдержанного при $T_{\text{комн}}$ в течение 166 суток, $n_{\text{Rh}} = 1.58 \cdot 10^{-3}$, $n_{\text{SO}_4} = 1.67 \cdot 10^{-3}$.

№ фракции	Элюент	ω_{Rh} , %	ω_{SO_4} , %
1	$1 \cdot 10^{-3}$ М HClO_4	13.0	71.2
2	0.2 М HClO_4	8.9	9.3
3	1 М HClO_4	16.2	8.2
4	2 М HClO_4	25.0	3.0
5	1 М NaNO_2	13.4	2.3
6	3 М HCl	10.6	1.6

n-число молей, введенных в колонку.

Рентгеноаморфность выделяемых сульфатов родия вызвана тем, что в растворах существует достаточно большое количество разных частиц, которые не успевают упаковаться в кристаллическую решетку при выделении твердых фаз, поскольку процесс идет в кинетическом режиме. Димеры и тримеры не являются единственными компонентами твердой фазы. Экспериментально мы обнаружили, что в изученной системе всегда присутствуют и комплексы с большей

ядерностью, и мономеры, причем их соотношение зависит от температурных условий проведения процесса. Связь между отдельными крупными агрегатами в твердой фазе, по нашему мнению, осуществляется как посредством образования водородных и электростатических связей при наличии в составе комплексов H_2O и OH -групп, так и тетраэдрической координацией терминальных SO_4^{2-} -групп, входящих в состав олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Федоров, И.А. Родий / И.А. Федоров. – М.: Наука, 1966. – 276 с.
2. Leidié, E. Recherches sur quelques combinaisons du rhodium / E. Leidié // Ann. chim. phys. – 1889. – V. 6, № 7. – P. 257-313.
3. Krauss, F. Zur Kenntnis der Doppelsulfate und ihrer Komponenten IV. ¹⁾ Über das Rhodiumsulfat und seine Hydrate / F. Krauss, H. Umbach // Z. anorg. chem. – 1929. – B. 180, № 1-4. – S. 42-56.
4. Гинзбург, С.И. О природе воды в сульфатах родия / С.И. Гинзбург, Н.Н. Чалисова // Журн. неорганической химии. – 1965. – Т. 10, № 4. – С. 815-822.
5. Гинзбург, С.И. Комплексные сульфаты родия / С.И. Гинзбург, Н.Н. Чалисова // Журн. неорганической химии. – 1965. – Т. 10, № 11. – С. 2411-2417.
6. Евстафьева, О.Н. Инфракрасные спектры поглощения комплексных сульфатов родия / О.Н. Евстафьева, Н.Н. Чалисова, С.И. Гинзбург // Журн. неорганической химии. – 1966. – Т. 11, № 11. – С. 2587-2595.
7. Hydrolytic oligomers of rhodium(III): a multinuclear NMR study of the doubly hydroxo-bridged dimer and trimer in aqueous solution / M. C. Read [et al] // Inorg. chem. – 1992. – V. 31, № 20. – P. 4155-4159.
8. Федотов, М.А. ЯМР ^{17}O и ^{103}Rh хлороаквокомплексов родия / М.А. Федотов, А.В. Беляев // Коорд. химия. – 1984. – Т. 10, № 9. – С. 1236-1242.

ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫЕ МЕТАЛЛОФЕНАНТРОЦИАНИНЫ – НОВЫЙ КЛАСС ТЕТРААЗАХРОМОФОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

*В.Н. Демидов, *В.Г. Пузенко, *А.И. Савинова, *Н.С. Панина,
*Т.Б. Пахомова, **Л.Н. Веденева, *С.А. Симанова

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
*Березниковский филиал Пермского государственного технического университета

Представлены результаты экспериментального и теоретического (методом DFT) исследования электрон-избыточных металлофенантроцианинов – нового класса тетраазахромовых комплексов d-элементов Pt^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} . Сделаны отнесения длинноволновых полос в ЭСП металлофенантроцианинов. Проанализированы некоторые общие закономерности образования новых металлофенантроцианинов в реакциях $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания координированных 1,10-фенантролинов, связанные с металл-промотированием, а также с элементарными процессами электронного и протонного переноса на стадии иницирования $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания.

Одним из факторов, определяющих наблюдающийся в последнее время особенно высокий интерес к координационным соединениям d-элементов с 1,10-фенантролином (1,10-диазафенантроном, phen), его производными, а также аналогами типа 2,2'-дипиридила (2,2'-bpy), 2,2':6',2''-терпиридила (tpy) и 2,2',2'',2'''-тетрапиридила (tetrapy, или 2,2':6',2''':6'',2''''-кватерпиридина qpy), является их многосторонняя биохимическая активность [1]. Уже сравнительно давно в литературе описаны противовирусное, антибактериальное, а также канцеротоксическое и канцеростатическое действие комплексов $Cu(I/II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Ru(II/III)$ данного класса [2]. Кластеры Pt, Pd и Au с 1,10-фенантролиновыми периферическими лигандами предложены в качестве металлоорганических биохимических нанозондов [3]. Последние исследования показали, что среди соединений $Cu(I/II)$, $Co(III)$, $Sn(II)$, $Ru(II/III)$, $Pt(II)$ и $Pd(II)$ с 1,10-фенантролином и его производными имеются эффективные противовирусные, включая вирусы иммунодефицита человека *HIV-I*, *HIV-II*, и противоопухолевые агенты [4-6]. Биохимическое действие

липофильных катионных комплексов d-элементов с 1,10-фенантролинами, 2,2'-дипиридилами, а также полипиридинами обусловлено планарной структурой этих азотсодержащих гетероциклических лигандов и способностью таких соединений выполнять функцию интеркаляторов по отношению к двойным спиральям ДНК [7, 8]. В случае редокс-активных ионов металлов для таких комплексов оказываются возможными редокс-процессы с биологическими мишенями, а также фотохимические редокс-реакции расщепления и внедрения. Недавно для 1,10-фенантролиновых соединений кобальта(II) обнаружена противоопухолевая активность в редокс-системах: O_2 – природные восстановители [9]. Комплексы металлов с 1,10-phen и 2,2'-bpy предлагаются в качестве фотохимических зондов полимерных биомолекул.

Интерес к химии комплексов и кластеров палладия и платины с координированным 1,10-phen обусловлен также их способностью выполнять роль коллоидных и гомогенных катализаторов, а также служить основой квантоворазмерных систем. В качестве предшественников Pt-коллоидов в реакциях восстановления ацетатов $Pt(II)$,

Pt(III) и Pt(II)-Pt(III) под действием H_2 в присутствии 1,10-phen выделены полимерные октамеры



оформленные в клубки или фрактальные агрегаты, в которых ионы Pt^{+1} стабилизированы электроннодефицитными гетероциклическими лигандами phen [10].

Принципиально иной путь стабилизации электрон-избыточных форм, образующихся при химическом восстановлении катионов $[Pt(phen)A_2]^{2+}$ ($A=NH_3, NHEt_2, en, py, 3-Me-py, 4-Me-py, hup$), заключается в межмолекулярном $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетании активных интермедиатов с координированными анион-радикалами $phen^{\cdot-}$, и в образовании цианиновых тетраазахромофоров Pt(II) нового, 1,10-фенантроцианинового класса с нестехиометрическим содержанием парамагнитных центров [11]. Хромофорные соединения данного нового класса цианинов по своей структуре и методам синтеза наиболее близки к таким азотсодержащим гетероциклическим хромофорным $C(sp^2)-C(sp^2)$ -димерам как апохиноцианины, бихинолилы. $C-C$ -сочетание phen в составе $[Pt(phen)A_2]^{2+}$ протекает параллельно с конденсацией Pt-Pt и возникновением компактного металла. Таким образом, можно выделить два центра преимущественной локализации избыточной электронной плотности в промежуточных формах, возникающих при первоначальном восстановлении $[Pt(phen)A_2]^{2+}$, – ионы Pt и лиганды phen и два маршрута стабилизации промежуточных восстановленных форм – олигомеризацию Pt-Pt с последующим кластеро-образованием и межмолекулярное $C(sp^2)-C(sp^2)$ -сочетание с формированием электронно-избыточных хромофорных 1,10-фенантроцианиновых лигандов, стабилизированных мостиковой координацией к ионам Pt^{+2} .

Настоящая работа посвящена анализу проблем, связанных с образованием в реакциях восстановительного $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания (радикальная (H^{\cdot}) или электроположительная (H^+) уходящие группы) 1,10-фенантролинов электрон-

избыточных тетраазахромофоров нового, металлофенантроцианинового класса: электрон-избыточных $C(sp^2)-C(sp^2)$ -димеров 1,10-фенантролинов – би-1,10-фенантролинов, а также промежуточно образующихся анион-радикалов $phen^{\cdot-}$. К числу таких проблем следует прежде всего отнести активацию $C-H$ связей 1,10-фенантролинов за счет координации в комплексах металлов; рассмотрение $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания координированных 1,10-фенантролинов как принципиально нового типа конденсации по сравнению с известным $C(sp^2)X-C(sp^2)X$ -сочетанием X -замещенных 1,10-фенантролинов (X – электроотрицательная уходящая группа, $X = Cl, Br$); инициирование $C-C$ -сочетания в элементарных процессах переноса электрона или протона; присоединение электрона к 1,10-фенантролиновым комплексам или отрыв протона от координированного phen как альтернативные маршруты инициирования $C-C$ -сочетания.

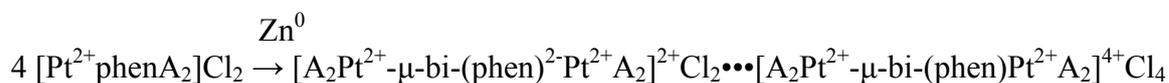
Насколько позволяет судить анализ литературных данных, $C(sp^2)-C(sp^2)$ -димеры 1,10-фенантролина – 2,2'-би-1,10-фенантролин (2,2'-bi-1,10-phen) и 3,3'-би-1,10-фенантролин (3,3'-bi-1,10-phen) в свободном, не координированном к ионам металлов состоянии были получены пока только в реакциях восстановительного $C(sp^2)X-C(sp^2)X$ -сочетания соответствующих X -замещенных 2-(3-) X -1,10-фенантролинов, где X – электроотрицательная уходящая группа [12].

С этой точки зрения особый интерес представляет рассмотрение образования в качестве первичных продуктов процессов восстановительного $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетания 1,10-фенантролинов хромофорных анион-радикалов $phen^{\cdot-}$ и возможности их стабилизации в составе координационных соединений переходных металлов; рассмотрение образования электрон-избыточных $C(sp^2)-C(sp^2)$ -димеров phen как пути стабилизации первичных анион-радикалов $phen^{\cdot-}$, а также особенностей структуры, спектральных и термодинамических свойств димерных 1,10-би-фенантролинов

по сравнению с мономерными phen с привлечением квантовохимических методов DFT.

Электрон-избыточные формы би-1,10-фенантролинов к настоящему времени получены нами в реакциях восстановительного, инициированного переносом электрона C(sp²)H[•]-C(sp²)H[•]-сочетания координированного 1,10-фенантролина в растворах комплексов Pt(II), а также индуцированного переносом протона C(sp²)H⁺-C(sp²)H⁺-сочетания phen и 2,9-Me₂-1,10-phen в расплавах комплексов Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(III), Cr(III), Zn(II) и Cd(II) [13, 14]. Методы восстановительного C(sp²)H-C(sp²)H-сочетания, или C(sp²)H-C(sp²)H-сочетания, инициированного присоединением электронов, применительно к синтезу би-1,10-фенантролинов впервые были применены в работах по изучению 1,10-фенантроцианиновых мостиковых C(sp²)-C(sp²)-димеров 1,10-фенантролина, координированных к ионам Pt²⁺ в электрон-избыточных тетраазахромовых комплексах нового, металлофенантроцианинового класса [11, 13, 14].

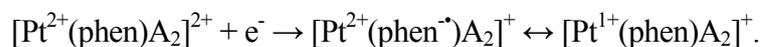
C(sp²)H-C(sp²)H-сочетание координированного к Pt²⁺



Средний состав этих соединений отражает формула

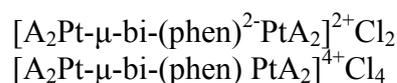


Так как 1,10-фенантролин проявляет достаточно сильные π-акцепторные



Образующиеся при этом электрон-избыточные формы вступают затем в реакцию C(sp²)H-C(sp²)H-сочетания, приводящую к синтезу электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых комплексов платины(II). Интенсивная пурпурно-фиолетовая окраска 1,10-фенантроцианиновых соединений платины в кристаллическом состоянии и в растворах связана с полосой поглощения в

нированного к Pt²⁺ 1,10-phen в составе смешаннолигандных комплексов платины(II) типа [Pt(phen)A₂]²⁺ (A = NH₃, py, 2-, 3-, 4-Me-py, MeNH₂, трис(оксиметил)аминометан, en, 1,10-phen) в водных растворах в присутствии одноименного амина, инициируемое электронным переносом от восстановителя (Zn⁰) к катионам [Pt(phen)A₂]²⁺, приводит в интервале температур 20 – 70 °С к образованию электрон-избыточных интенсивно окрашенных в пурпурно-фиолетовый цвет, устойчивых в атмосфере воздуха, мостиковых биядерных 1,10-фенантроцианиновых комплексов платины(II) (C-C-димеров 1,10-фенантролиновых комплексов), существующих в растворах и кристаллическом состоянии, согласно данным совокупности различных спектральных исследований (ИК, электронной абсорбционной спектроскопии, спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C), в стабилизированной форме стэкинговых π-π-димеров



свойства, можно предполагать, что на стадии восстановительного инициирования процесса C-C-сочетания происходит перенос электронов от Zn⁰ к комплексам Pt(II):

области 530-580 нм (ε ~ 10⁴ М⁻¹·см⁻¹, в расчете на мостиковый C-C-димер). Хотя значения магнитной восприимчивости комплексов в кристаллическом состоянии характеризуют их как диамагнетики, тем не менее, в их спектрах ЭПР наблюдаются сигналы неспаренных электронов. Концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) для них составляют порядок 10⁻² ПМЦ/молек. (298; 77 К).

Таблица 1.

Характеристики основных полос поглощения в ЭСП в видимой области растворов электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых комплексов платины(II) $[A_2 Pt-(\mu-1,10-phencyanine) Pt A_2] X_2$ (A = гетероциклический амин, X = внешнесферный анион, λ_{max} – длина волны, соответствующая максимуму полосы поглощения, ϵ – молярный коэффициент экстинкции, в расчете на мостиковый C-C-димер).

A	X	Растворитель	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4} M^{-1} cm^{-1}$
Py	Cl	Py-MeNO ₂ (3:5)	550, 585 (плечо)	0.460; 0.360
		Py-H ₂ O (1:1)	540	0.440
Py	BF ₄	Me ₂ CO	530	0.191
Py	BPh ₄	DMF	540	0.160
2-pic	BPh ₄	DMF	550	0.09
		Me ₂ CO	550	0.076
		MeCN	550	0.078
3-pic	BPh ₄	DMF	560	0.167
4-pic	BPh ₄	DMF	540	0.140
		Me ₂ CO	550	0.140

Форма спектров ЭПР, включая сверхтонкую структуру, указывает на то, что данная нестехиометрическая концентрация ПМЦ связана с присутствием в структуре соединений, наряду с координированными мостиковыми дианионными μ -bi-(phen)²⁻ и нейтральными μ -bi-(phen) 1,10-фенантроцианиновыми C-C-димерами, также и анион-радикальной формы C-C-димерных фенантроцианиновых лигандов μ -bi-(phen)^{•-}, либо с остаточными мономерными анион-радикальными лигандами phen^{•-}. Присутствие анион-радикальной димерной формы μ -bi-(phen)^{•-} может быть результатом редокс-пропорционирования, в частности, термоили фотоиндуцированного редокс-процесса μ -bi-(phen)²⁻ + μ -bi-(phen) = 2 μ -bi-(phen)^{•-}.

Проявляющиеся в электронных спектрах поглощения электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых соединений в растворах интенсивные полосы в области 530 – 560 нм (табл. 1 и 2) отнесены нами к преимущественно

внутрилигандным электронным переходам типа $\pi_{B3MO}^* \rightarrow \pi_i^*$ с высшей заполненной разрыхляющей МО на более высокие по энергии вакантные разрыхляющие МО. Это отнесение сделано на основе сопоставительного анализа измеренных ЭСП металлофенантроцианинов и литературных данных об ЭСП комплексов переходных металлов с лигандом родственной природы и его электрон-избыточными формами – мономерными фрагментными аналогами: координированными phen и анион-радикалом 1,10-фенантролина phen^{•-}, свободными phen и анион-радикалом phen^{•-}. Привлечены и результаты проведенных в настоящей работе квантовохимических расчетов методами DFT ЭСП phen^{•-} и дианиона phen²⁻, а также расчетов ЭСП двух последовательно восстановленных форм смешанно-лигандного комплекса платины(II) с 1,10-phen $[Pt(phen) en]^{2+}$ (табл. 3). Результаты расчетов ЭСП соединений методами DFT и характеристики ЭСП, полученных экспериментальным путем, свидетельствуют о

том, что в ЭСП электрон-избыточных форм phen, как и в ЭСП металлофенантроцианинов, в видимой области спектра (400-800 нм) появляются новые длинноволновые полосы, обусловленные, согласно расчетам

DFT, переходами избыточного электрона с высшей заполненной разрыхляющей молекулярной π^* -орбитали на более высокие по энергии вакантные разрыхляющие МО.

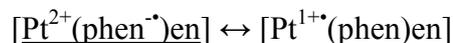
Таблица 2.
Параметры ЭСП комплекса [(2,9- Me_2 -1,10-phen) Pd (μ -2,9- Me_2 -1,10-phencyanine) Pd (2,9- Me_2 -1,10-phen)] Cl_2 в растворах.

Растворитель	Полоса А $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	Полоса В $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	Полоса С $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	Полоса D $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)
ДМФА– CHCl_3 (1.12:1)	400 (0.480)	470 (0.610)	520 (0.746)	565 (0.600)
ДМФА	395 (0.420)	470 (0.450)	520 (0.693)	560 (0.550)
ДМФА–вода (1:1)	395 (0.387)	470 (0.431)	530 (0.566)	560 (0.513)
Вода	400 (0.391)	475 (0.449)	535 (0.535)	565 (0.467)

Существенной проблемой химии электрон-избыточных комплексов металлов с 1,10-phen и его структурным и электронным аналогом 2,2'-бипиридином 2,2'-bpy является вопрос о локализации – делокализации электронной и спиновой плотности на двух центрах: ионе металла и лигандах, непосредственно связанный со стабилизацией электрон-избыточных форм. Электрон-избыточные комплексы с анион-радикальными лигандами 1,10-phen $^{\cdot-}$, отличительной особенностью которых является чрезвычайно высокая лабильность в реакциях окисления кислородом, в инертной атмосфере получены для многих переходных и непереходных металлов [15], но до сих пор не выделены в индивидуальном состоянии и не охарактеризованы для платины. Тем не менее, судя по литературным данным, существует значительный интерес к комплексам платины подобного рода в связи с изучением фотохимического поведения комплексов Pt(II) с phen и его производными [20], а также электрохимического восстановления катионных комплексов Pt(II) $[\text{Pt bpy}]^{2+}$ с гетероциклическим аналогом 1,10-

фенантролина терпиридином bpy [21].

Данные выполненных в настоящей работе квантовохимических расчетов DFT показывают, что в результате присоединения к комплексу $[\text{Pt}^{2+}(\text{phen}) \text{en}]$ первого электрона образуется электрон-избыточная форма с избыточным электроном, локализованным преимущественно на 1,10-фенантролиновом лиганде, электронное строение которой приближенно отражает формула $[\text{Pt}^{1+}(\text{phen}^{\cdot-}) \text{en}]$, то есть вклад первой из двух канонических структур



оказывается преобладающим. При этом максимальной атомной спиновой заселенностью характеризуются атомы phen $^{\cdot-}$ N1, N10 и C4, C7, то есть донорные атомы N данного лиганда и атомы C в пара-положениях по отношению к донорным атомам N, а спиновая заселенность атомов C3, C8 и C2, C9 (мета- и орто-положения) и центрального атома Pt существенно более низкая. Повышенная спиновая заселенность атомов C4 и C7 (пара-положений) координированного phen, по-видимому,

определяет и реакционную способность первого восстановленного состояния исходных комплексов типа $[\text{Pt}(\text{phen})\text{A}_2]^{2+}$ – преимущественную димеризацию по одному – второму, из двух реакционных центров, которыми являются ионы платины и 1,10-фенантролиновые лиганды. Полученные расчетные результаты свидетельствуют о повышенной реакционной способности в

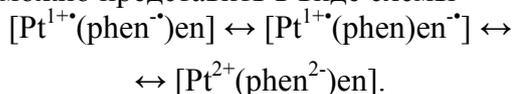
реакциях конденсации именно атомов C4 и C7. Это приводит к C-C-сочетанию координированного phen и образованию мостиковых 1,10-фенантроцианинов. Реализация межмолекулярных взаимодействий типа $\text{Pt}^{2+(1+)} \cdots \text{Pt}^{2+(1+)}$ осуществляется, как было сказано выше, по-видимому, в виде дополнительной π - π -димеризации C-C-димеров с возникновением π - π -C-C-тетрамеров.

Таблица 3.

Рассчитанные методом DFT ЭСП 1,10-phen, комплекса $[\text{Pt}^{2+}(1,10\text{-phen})\text{en}]$, их двух электрон-избыточных форм, а также экспериментальные параметры ЭСП 1,10-phen, комплексов с 1,10-phen, электрон-избыточных форм 1,10-phen и комплексов, а также 2,2'-bi-1,10-phen.

Соединение	Полосы поглощения: $\lambda_{\text{макс}}$, нм (сила осциллятора, f)
<u>Расчет DFT</u> 1,10-phen	(A_1) 224.3 (0.10518), 234.9 (10^{-7}), (A_1) 244.9 (0.68543), (B_1, y) β^2 -259.4 (0.07292), (B_1, y) p - 278.5 (0.00215), 280.0 ($6 \cdot 10^{-7}$), 288.1 (0.04947), 303.0 ($2.561 \cdot 10^{-4}$), (A_1, x) α - 308.6 (0.00152), 310.5 (0).
1,10-phen $^{\cdot-}$	311.1 (0.0335), 342.6 (0), 350,2 (0.1720), 354.2 (0.0285), 377.2 (0.0053), 517.7 (0), 686.7 (0.0883), 2131.4 (0.0104).
1,10-phen $^{2-}$	364.1 ($2.1 \cdot 10^{-6}$), 413.2 (0.00216), 443.4 (10^{-6}), 487.9 (0.00257), 499.0 (0.00053), 556.7 (0.21634), 575.7 ($6.09 \cdot 10^{-5}$), 787.4 ($4.36 \cdot 10^{-5}$), 814.0 ($1.5 \cdot 10^{-6}$), 1779.6 (0.01067).
$[\text{Pt}^{2+}(1,10\text{-phen})\text{en}]$	303.4 (0.00303), 321.0 (0.00150).
$[\text{Pt}^{2+}(1,10\text{-phen}^{\cdot-})\text{en}]$	363 (0.0173), 439 (0.0641), 479 (0.0118), 620 (0.0130).
$[\text{Pt}^{1+}(1,10\text{-phen}^{\cdot-})\text{en}]$	648.3 (0.0144), 901.8 (0.0609), 1156.6 (0.02250).
<u>эксп. данные</u> 1,10-phen	<u>в смеси EtOH – MeOH (4:1):</u> (B_1, x) β - 230.4 ($3.7 \cdot 10^4$), (B_1, y) β^2 - 263.2 ($2.5 \cdot 10^4$), (B_1, y) p - 281.7 ($1.22 \cdot 10^4$) плечо, (A_1, x) α - 306.7 ($2.2 \cdot 10^3$), (A_1, x) α - (0 \rightarrow 0-переход) 323.6 ($8 \cdot 10^2$) [16].
1,10-phenH $^{\cdot}$	<u>в H₂O:</u> 350 ($5.8 \cdot 10^3$), 475 ($3.0 \cdot 10^3$) [17].
1,10-phenH $2^{\cdot+}$	<u>в H₂O:</u> 370 ($7.8 \cdot 10^3$), 510 ($3.8 \cdot 10^3$) [17].
$[\text{Pt}(1,10\text{-phen})_2]\text{Cl}_2$	<u>в воде, pH 5,80:</u> 358, 377 [18]
1,10-phen $^{\cdot-}$	<u>в ДМФА:</u> 545 [19].
$[\text{Ni}^{2+}(1,10\text{-phen}^{\cdot-})(1,10\text{-phen})_2]$	<u>в ДМФА:</u> 480 плечо, 545 [19].
2,2'-bi-1,10-phen	<u>в метаноле:</u> I 265 ($4.6 \cdot 10^4$), II 283 ($4.2 \cdot 10^4$), III 294 ($3.4 \cdot 10^4$), IV 332 ($3.7 \cdot 10^4$), V 346 ($3.4 \cdot 10^4$), VI 364 ($1.5 \cdot 10^4$) [12].

Присоединение второго избыточного электрона с возникновением дважды восстановленной формы сопровождается сильной делокализацией электронной и спиновой плотности как на 1,10-фенантролиновом лиганде, так и на ионе платины, и на этилендиаминовом лиганде, что можно представить в виде схемы



Как показывают проведенные методом DFT расчеты, *транс*-конформация 2,2'-bi-1,10-phen – изомера входящего в состав металлофенантроцианинов 4,4'- bi-1,10-phen, на 51.30 кДж/моль энергетически более выгодна, чем его *цис*-конформация. Тем не менее, энергия перехода конформаций *транс*→*цис* сопоставима по величине даже с энергией межмолекулярных взаимодействий, поэтому при координации 2,2'-bi-1,10-phen к ионам металлов превращение конформаций оказывается легко осуществимым. При последовательном переходе к первой и второй восстановленным формам 2,2'-bi-1,10-phen эта тенденция усиливается. Рассчитанное сродство к электрону для 2,2'-bi-1,10-phen в обеих конформациях (*транс*- 0.870, *цис*- 0.814 эВ) существенно выше, чем для мономерного phen (0.026 эВ), что во многом может объяснять значительно более высокую стабильность электрон-избыточных форм 2,2'-bi-1,10-phen по сравнению с таковыми для phen. Надо полагать, что этот вывод в еще большей мере справедлив для би-1,10-фенантролинов в координированном состоянии.

Квантово-химические расчеты ЭСП соединений в газовой фазе, а также полной энергии $E^0_{\text{полн}}$ проведены при полной оптимизации их геометрии с использованием программного комплекса GAMESS-2006 методом DFT B3LYP в полноэлектронном 6-31G** базисе для

атомов непереходных элементов, для атомов d-элементов использован эффективный псевдопотенциал остова NW (ncore = 60) с соответствующим валентным базисом.

ВЫВОДЫ

В процессах восстановительного C–C сочетания координированных к ионам Pt^{2+} гетероарена – 1,10-фенантролина при образовании новых 1,10-фенантроцианинов платины(II) происходит активация C–H связей 1,10-фенантролина за счет его координации в комплексах Pt^{2+} , сопряженная со стабилизацией промежуточно возникающих координированных к Pt^{2+} анион-радикалов $\text{phen}^{\cdot-}$. Процессы образования новой C–C связи в результате C(sp²)H[•]–C(sp²)H[•]-сочетания 1,10-фенантролинов (H[•] – уходящая группа) следует отнести, таким образом, к принципиально новому типу конденсации – металл-промотируемому C(sp²)H–C(sp²)H-сочетанию по сравнению с известным восстановительным C(sp²)X–C(sp²)X-сочетанием свободных X-замещенных 1,10-фенантролинов (X – электроотрицательная уходящая группа, X = Cl, Br). Инициирование C(sp²)H[•]–C(sp²)H[•]-сочетания, осуществляющееся в ходе синтеза 1,10-фенантроцианинов платины(II), связано с таким элементарным процессом как перенос e⁻. Ярко выраженные хромофорные свойства 1,10-фенантроцианинов платины(II) обусловлены их электрон-избыточной природой и связаны с несколькими разрешенными электронными переходами с разрыхляющей высшей заполненной $\pi^*_{\text{ВЗМО}}$ -МО на более высокие по энергии разрыхляющие π^*_i -МО.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32932) и ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (грант РНП. 2.1.1.1277).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Sammes, P.G. 1,10-Phenanthroline: a versatile ligand / P.G. Sammes, G Yahioğlu. // Chem. soc. rev. – 1994. – Vol. 23, №. 5. – P. 327 - 334.

2. Shulman, A. Viostatic activity of 1,10-phenanthroline transition metal chelates: a structure-activity analysis / A. Shulman, D.O. White // *Chem.-biol. interactions.* – 1973. – Vol. 6, – P. 407 - 413.

3. Пат. 5728590 США, МКИ⁶ G 01 N 33/53. Small organometallic probes having a core of metal atoms bonded to reactive 1,10-phenanthrolines, their preparation, and their use / Powell Richard D. заявл. 17.03.98.

4. Srinivasan, S. Spectral and redox studies on mixed ligand complexes of cobalt(III) phenanthroline/bipyridyl and benzoylhydrazones, their DNA binding and antimicrobial activity / S. Srinivasan, J. Annaraj., P Athappan // *J. inorg. biochem.* – 2005. – Vol. 99, №. 3. – P. 876 - 882.

5. Pitie, M. Cytostatic activity of 1,10-phenanthroline derivatives generated by the clip-phen strategy / M. Pitie., A. Croisy, D. Carrez, C. Boldron, B. Meunier B. // *Chembiochem.* – 2005. – Vol.6, №.4. – P. 686 - 691.

6. Kostova, I. Platinum complexes as anticancer agents / I. Kostova. // *Recent patents on anti-cancer drug discovery.* – 2006. – Vol. 1, №. 1. – P. 1 - 22.

7. Cusumano, M. DNA interaction of platinum(II) complexes with 1,10-phenanthroline and extended phenanthrolines / M. Cusumano, M.L. Di Pietro, A. Giannetto // *Inorg. chem.* – 2006. – Vol. 45, №. 1. – P. 230 - 235.

8. Lu, W. Reductive and oxidative DNA damage by photoactive platinum(II) intercalators / W. Lu, D.A Vicic., J.K. Barton // *Inorg. chem.* – 2005. – Vol. 44, №. 22. – P. 7970 - 7980.

9 Редокс-активные комплексы кобальта как перспективные противоопухолевые агенты / С.П. Осинский [и др.] // *Известия Акад. наук. Сер. химич.* – 2003. – № 12. – С. 2495 - 2504.

10. 1. Гигантские кластеры палладия и платины / И.И. Моисеев [и др.] // *Теоретическая и прикладная неорганическая химия.* – М., 1999. – С. 74– 95.

11. О комплексах платины с восстановленным 1,10-фенантролином / В.Н. Демидов [и др.] // *Ж. общ. хим.* – 1989. – Т. 59, вып. 8. – С. 1886 - 1887.

12. Hu, Yi- Zhen. Bi- 1,10-phenanthrolines and their mononuclear Ru(II) complexes / Yi- Zhen Hu, Quin Xiang, R.P. Thummel // *Inorg. chem.* – 2002. – Vol. 41, №. 13. – P. 3423 - 3428.

13. Термическая внутримолекулярная перегруппировка координированного 1,10-фенантролина в комплексах хрома(III), кобальта(II), никеля(II), цинка(II) и кадмия(II) / В.Н. Демидов [и др.] // *Координац. химия.* – 1991. – Т. 17, вып. 12. – С. 1717 - 1718.

14. Демидов, В.Н. Образование электронноизбыточных хромофоров в результате внутрисферной конденсации 1,10-фенантролина в ацетатах и фторидах хелатных комплексов никеля(II) / В.Н. Демидов // *Журн. прикладн. химии.* – 1992. – Т. 65, вып. 7. – С. 1654 - 1658.

15. Kaim, W. The transition metal coordination chemistry of anion radicals / W. Kaim // *Coord. chem. rev.* – 1987. – Vol. 76. – P. 187 - 235.

16. Bray, R.G. / R.G. Bray, J. Ferguson, C.J. Hawkins // *Austral. J. Chem.* – 1969. – Vol. 22, №. 10. – P. 2091 - 2103.

17. One-electron reduction of aromatic nitrogen heterocycles in aqueous solution. 2,2'-bpy and 1,10-phen. / Q.G. Mulazzani [et al] // *J. phys. Chem.* – 1979. – Vol. 83, №. 12. – P. 1582 - 1590.

18. Bielli, E. Equilibria in complex compounds of N-heterocyclic molecules. Part IV. Complexes of platinum in basic solution. / E. Bielli., R.D. Gillard, D.W. James // *J. chem. soc. dalton trans.* – 1976. – №. 18. – P. 1837 - 1842.

19. Electrochromism of coordination compounds of metal / R. Akutagama [et al.] // *J. soc. photogr. sci. and technol. jap.* – 1988. – Vol.51, № 3. – P. 200 - 205.

20. Hill, R.Y. A mechanistic study of the photochemically initiated oxidative addition of isopropyl iodide to dimethyl(1,10-phenanthroline)platinum(II) / R.Y. Hill, R.J. Puddephatt // *J. amer. chem. soc.* – 1985. – Vol. 107, №. 5. – P. 1218 - 1225.

21. Электрохимические свойства 2,2':6',2''-терпиридиновых комплексов платины(II) с арилтиолатными лигандами. Алкилирование восстановленных форм комплексов / Р.Д. Рахимов [и др.] // *Известия акад. наук. Сер. химич.* – 2003. – № 5. – С. 1089 -1095.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИНАРНЫХ Pt(Pd)-Rh/ γ -Al₂O₃+Zr_xCe_{1-x}O₂ КАТАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ CO, NO_x И УГЛЕВОДОРОДОВ

*А.М. Большаков, **С.П.Денисов

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**Уральский электрохимический комбинат

Содержание статьи направлено на решение проблемы направленного синтеза веществ с заданными свойствами и создание новых функциональных материалов на их основе. Конкретная фундаментальная задача – химическое конструирование новых многофункциональных катализаторов одновременной конверсии монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота. Основная идея конструирования TWC катализатора заключается в реализации сегрегативного взаимодействия NO, CO и углеводородов с активной поверхностью γ -Al₂O₃+Zr_xCe_{1-x}O₂.

Законодательные инициативы и интенсивное развитие аналитического контроля газовой эмиссии автомобилей привели к созданию в 70-е годы замечательного химического изобретения – мобильного катализатора (TWC: three-way catalytic converter) для нейтрализации отработанных газов двигателей внутреннего сгорания. Решение задачи было настолько удачным, что позволило снизить уровень эмиссии более чем на 90%, который, несомненно, в ближайшем будущем – удастся довести до нуля. Этому достижению предшествовали фундаментальные исследования в области химии платиновых металлов, керамических материалов, гетерогенного катализа и др. Создана целая отрасль промышленности, поскольку автомобильные катализаторы востребованы на всех автомобильных заводах (рис. 1).

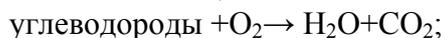
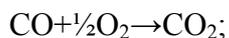
Однако задача химического конструирования новых высокоэффективных автомобильных катализаторов по-прежнему актуальна во всех экономически развитых странах. Причина этого в постоянном снижении уровня допустимой эмиссии, а также в постоянном расширении областей применения TWC. Например, дизельные двигатели представляются более перспективными, чем бензиновые. Однако оптимальный

состав такого катализатора до сих пор не найден. При использовании бензиновых двигателей эффективно применяются Pt-Rh композиции. В случае дизельных двигателей возникает странная задача для химика – необходимо восстановить оксиды азота (NO_x) в окислительной атмосфере кислорода, чего не было в случае бензинового двигателя. Существуют и другие проблемы: ресурсы платиновых (особенно Rh) металлов ограничены, необходимо снижать температуру реакций конверсии, подавлять термическую деградацию материалов (особенно с переходом на «катколлектор», т.е. близко расположенный к двигателю нейтрализатор), обеспечивать возможность «химической чистки» катализатора, не усложняя процесс регенерации платиновых металлов в отслуживших срок конверторах и т.п.

Основу современных автомобильных катализаторов составляют сотовые кордиеритовые (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), реже металлические (фехралевые) блоки с покрытием стенок каналов γ -Al₂O₃ + CeO₂, импрегнированных смесью платины и родия (~5:1). Содержание платиновых металлов в современных катализаторах колеблется в интервале 10÷20 г/фуг³ блока.

TWC-катализаторы должны обладать высокой селективностью и одновременно

стимулировать несколько различных реакций. В этом заключается их уникальная особенность. Так, например, катализатор должен промотировать реакции:



$\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
раньше, чем $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ и т.п.

В сложной многоступенчатой реакции $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{CO}_2$ очень важна стадия диссоциации NO на активном центре платинового металла. Легче всего это происходит на Rh, хуже – на Pt и Pd.

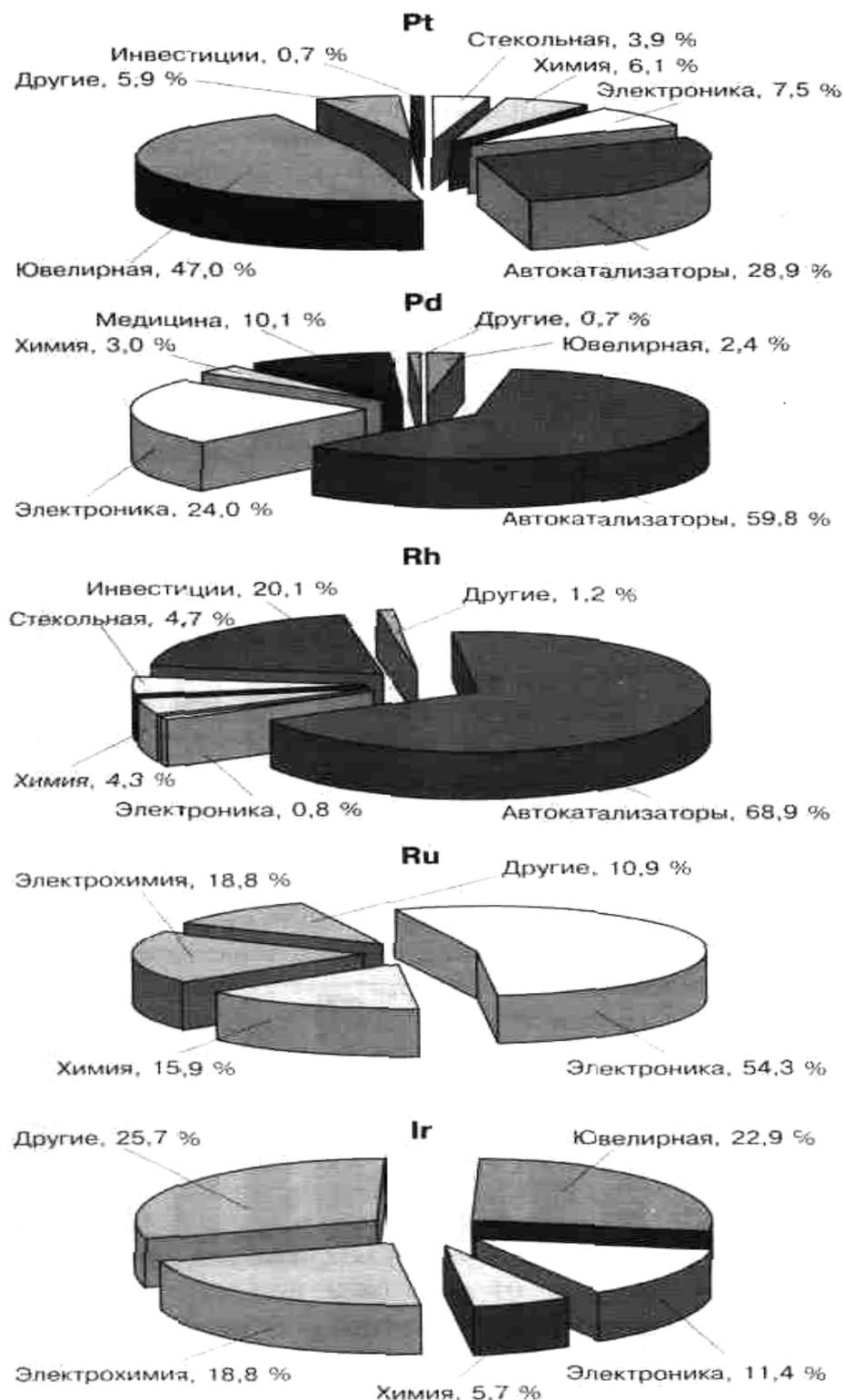


Рис.1. Структура потребления (%) металлов платиновой группы (составлено по данным Jonson Matthey).

Добавление Pt и Pd улучшает окислительную активность катализатора, но ухудшает процесс восстановления NO_x , а также приводит к образованию аммиака в случае сгорания обогащенной углеводородами топливной смеси. В сравнении с Pt и Rh палладийсодержащие катализаторы имеют более высокую термическую устойчивость и не дезактивируются даже после 700°C , что делает их весьма перспективными при использовании обогащенной кислородом атмосферы.

Как известно, активность смешанных контактов в значительной степени зависит от способа их получения. Важное значение имеют химические соединения, из которых получают катализатор. Например, использование хлоридов приводит к снижению активности катализатора. Это можно объяснить двумя факторами:

1) блокирование PdO активных центров хлорид-ионами;

2) химическое взаимодействие между хлорид-ионом и PdO, приводящее к образованию поверхностных комплексов типа $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$.

Нам представлялось [1], что одновременное протекание нескольких реакций могут стимулировать многофазные катализаторы с различными функциональными зонами. Экспериментально установлено, что использование одного платинового металла, нанесенного на керамическую подложку, мало эффективно. Подложка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без CeO_2 приводит к быстрой агломерации наноразмерного платинового металла с увеличением зерна до ~ 300 нм (рис. 2), что сопровождается почти полной потерей активности. Однако некоторые катионы (Mn^{2+} , Ni^{2+}) имеют ионные радиусы меньше, чем у Pd (0.8 \AA), поэтому они способны мигрировать в структуру PdO, образуя твердый раствор, который более устойчив к спеканию.

Классическая композиция – Pt-Rh эффективна, но обладает недостаточной термостабильностью. Принято считать, что на Rh происходит восстановление NO_x , а Pt окисляет CO и углеводороды.

Однако наши данные показывают, что особенностью этого бинарного катализатора является эпитаксиальное сращивание с подложкой, чего не наблюдается в случае монометаллического катализатора.

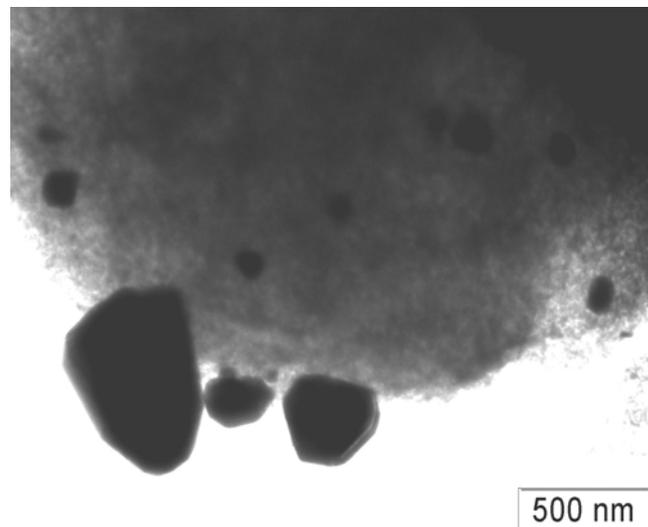
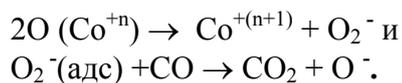


Рис. 2. Микрофотография агломерации наноразмерной платины на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

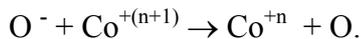
Устойчивое «закрепление» каталитических центров и сохранение активности при температурах выше 1000°C возможно на подложке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$. Кроме того, подобные системы позволяют изменить пути реакции: возможен спилловер кислорода, возникают реверсивные реакции с обратимо меняющимся фазовым составом. Остается добавить, что развитие способов получения бинарных катализаторов, в том числе для автомобильной промышленности, это развитие нанотехнологии новых материалов. Хорошо известно, что для бинарных катализаторов характерен синергизм многих свойств, заключающийся в сверхаддитивном увеличении активности. В этом мы убедились, изучая продукты термического разложения бинарных комплексов состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_4]$ ($\text{M}=\text{Pt}$ и Pd). Было интересно наблюдать реокисление поверхности палладия, заключающееся в миграции кислорода с Pd на Co. Это многостадийный процесс: сначала

$$\text{O}(\text{Pd}) + \text{Co}^{+n} \rightarrow \text{O}(\text{Co}^{+n}) + \text{Pd},$$

а затем происходит генерация радикалов кислорода:



В свою очередь, кислород восстанавливает ионы кобальта:



Поверхностные радикалы кислорода обладают исключительно высокой реакционной способностью. В этом случае реализуется схема многоцентрового катализа на термически стабильных наноразмерных центрах.

Еще одной особенностью TWC катализаторов является постоянное изменение среды, в которой они находятся: с окислительной на восстановительную и обратно. Это приводит к осцилляции как фазового состава, так и химического состояния катализатора и подложки. Поэтому важно подобрать такой состав катализатора, чтобы не происходило образования устойчивой каталитически неактивной фазы, т.к. это необратимо приводит к деградации катализатора. В связи с этим, идет поиск эффективных промоторов, приводящих к синергизму.

Температура катализатора, упакованного в металлический корпус конвертора, может подниматься выше 1000°C, при этом CeO₂ спекается, что приводит к дезактивации катализатора. Включение ZrO₂ в решетку CeO₂, приводит к образованию Ce-Zr смешанных оксидов. В этом случае церий почти не спекается, что повышает подвижность кислорода в объеме [2-5]. Это дает основание считать Zr_xCe_{1-x}O₂ многообещающим каталитическим материалом в современных TWC, позволяющим повышать термическую стабильность и аккумулялировать подвижный кислород. Следует упомянуть о так называемом феномене оксида церия: для Pt и Pd (в отличие от Rh): установлено образование фаз CePt₅ и CePd. Последняя изоструктурна металлическому палладию. Поэтому следует ожидать стабилизации на поверхности Zr_xCe_{1-x}O₂ металлических Pt и Pd, но не родия. Родий должен мигрировать в объем оксидной решетки, по пути окисляясь до Rh₂O₃. Возможно, это одна из трагических причин

термической деградации Pt-Rh и Pt-Pd-Rh катализаторов.

Известно, что платина, нанесенная на алюминий, замедляет образование Pd и PdO кристаллитов. В биметаллических системах Pt и Pd одновременно восстанавливаются, вероятно, Pd катализирует восстановление Pt. Pt²⁺ более чувствительна к окислению и восстановлению, чем Pt⁰. Следует отметить, что концентрация Pt²⁺, обусловлена не только атмосферой, но и подложкой. Другими словами, баланс Pt²⁺/Pt обеспечивается окружением, например, балансом Ce³⁺/Ce⁴⁺. Есть основания предполагать легкую миграцию слоя PtO с металлической платины. Таким образом, окисление платиновых металлов стимулирует их миграцию по подложке.

Фазовая стабильность в Pd/PdO системе изменяется как функция температуры и парциального давления кислорода. Низкое давление и высокая температура приводит к фазе металлического палладия. На воздухе при нагревании быстро происходит фазовый переход PdO → Pd в области 800–900°C. Изучение взаимодействия палладия и кислорода показало существование следующих фаз на поверхности подложки из оксида алюминия: PdO_x-Pd; PdO и металлического Pd. Оксид палладия (PdO), нанесенный на чистый оксид алюминия, как показано, разлагается в две стадии до металлического палладия в области 800°C. Реокисление металлического Pd до PdO и PdO_x происходит очень медленно при температуре 550–650°C. В этой области температур PdO становится термодинамически наиболее стабильной фазой. Заметим, что при окислении углеводородов PdO более активен, чем Pd⁰. Нагревание выше 800°C превращает PdO_x и PdO в металлический Pd, но при охлаждении снова образуются фазы PdO/Al₂O₃ и PdO_x-Pd/Al₂O₃. Итак, имеется окно в несколько сотен градусов, когда катализатор может быть в формах Pd металлический и PdO.

Интересно влияние степени окисления палладия: находясь в более высокой степени окисления он легче

агломерируется.

Изучение стабилизации оксида родия на подложке оксида алюминия показало существование нескольких термодинамически стабильных оксидов родия в области температуры 500–1050°C. Старение на воздухе ниже 650°C приводит к образованию высокодисперсного оксида родия(IV), RhO_2 , и выше 650°C – больших частиц Rh_2O_3 , наблюдаемых вместе с маленькими частицами RhO_2 . Низкая термическая стабильность и каталитическая активность родия в окислительных условиях приводит к взаимодействию Rh с подложкой из оксида алюминия и к миграции родия в объем керамики при высокой температуре [6].

Исследования Pt(Pd)-Rh/ γ - Al_2O_3 + $Zr_xCe_{1-x}O_2$ проводились методами РФЭС и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с использованием рентгеновского микроанализа (EDX) с локальностью микрозондовых измерений до 10 нм. Каталитическая активность оценивалась на безмоторном газоаналитическом стенде.

В результате исследования показано, что в процессе работы катализаторов в реальных условиях платина и родий, даже нанесенные раздельными слоями на вторичном носителе, образуют сплавы друг с другом. При этом большая часть образующегося сплава переходит с Al_2O_3 на $Ce_xZr_{1-x}O_2$, на котором стабилизируется в результате сильного взаимодействия металл-носитель с образованием эпитаксиального контакта (рис. 3).

Данные изменения происходят достаточно быстро – в течение первых часов старения на моторном стенде. При

дальнейшем старении заметных изменений не происходит, что согласуется с результатами оценки каталитической активности в условиях TWC-процесса. В палладий-родиевых катализаторах образование сплава не обнаружено, что, вероятно, обусловлено достаточно легкой окисляемостью палладия, который, как и платина, мигрирует с Al_2O_3 на $Zr_xCe_{1-x}O_2$, где стабилизируется в результате эпитаксиального сращивания.

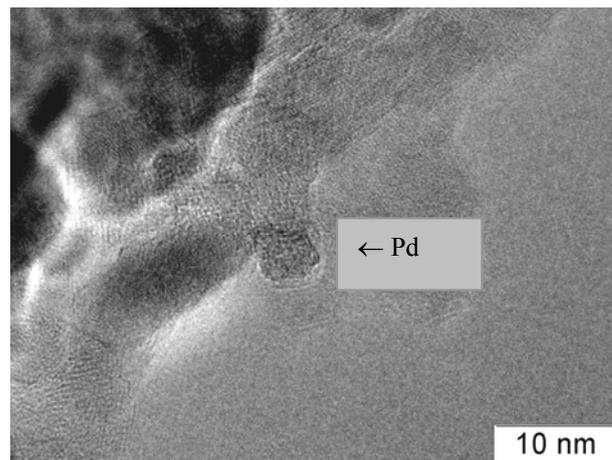


Рис.3. Микрофотография Pd-Rh/ Al_2O_3 + CeO_2 + ZrO_2 . После «старения» на поверхности крупноблочных частиц CeO_2 - ZrO_2 .

Разработанные подходы химического конструирования позволили нам получить новый тип низкотемпературного конвертора NO_x, CO и углеводородов для современных автомобилей.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президиума РАН (раздел «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов») № 8П24 и РФФИ № 06-03-08205.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Большаков А.М. // Сборник «Современные проблемы общей и неорганической химии». – М: Химия, 2004. – с.127.
2. Martí'nez-Arias A., Ferná'ndez-García M., Hungri'a A.B., Iglesias-Juez A., Duncan K., Smith, R., Anderson J.A., Conesa J.C., Soria J. // J. catal. – 2001. – P.238.
3. Vlaic G., Fornasiero P., Geremia S., Kas'par J., Graziani M. // J.catal. – 1997. – P. 386.
4. Vlaic G., Monte R.D., Fornasiero P., Fonda E., Kas'par J., Graziani M. // J. catal. – 1999. – P. 378.
5. Burroughs P., Hamnett A., Orchard A.F., Thornton G. // J. Chem. Soc. – 1976. – P. 1686.
6. Suhonen S., Valden M., Hietikko M., Laitinen R., Savima A., Harkonen M. // Appl. catal. A gen. – 2001. – P. 151.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРАБРОМОДИОКСОСМАТА(VI) КАЛИЯ

*О.В. Рудницкая, *И.В. Линько, *Е.К. Култышкина, *Ю.Н. Бурвикова

* Российский Университет дружбы народов

Методом ЭСП исследовано поведение $K_2[OsO_2(OH)_4]$ в растворах HBr различной концентрации, установлены химические формы существования осмия в этих растворах, разработана методика синтеза $K_2[OsO_2Br_4]$ из $K_2[OsO_2(OH)_4]$. Свойства $K_2[OsO_2Br_4]$ изучены методами ИКС, ЭСП и ТГ.

Галогенокомплексы осмия относятся к числу наиболее важных в практическом отношении соединений этого элемента. Хлоро- и бромосоединения осмия(IV) достаточно хорошо изучены различными методами как в кристаллическом состоянии, так и в растворах, а хлорокомплексы осмия(VI) исследованы в меньшей степени [1, 2]. Данные по синтезу и свойствам бромосоединений осмия(VI) в литературе весьма немногочисленны [3-5].

Бромосоединения осмия(VI) состава $K_2[OsO_2Br_4] \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2[OsO_2Br_4]$ впервые были получены Винтребертом [3] реакцией оксонитроосматов(VI), соответственно, калия и аммония с бромоводородной кислотой на холоду. В ИК спектрах красно-коричневых $M_2[OsO_2Br_4]$ ($M = K, Cs, NH_4$) наблюдаются полосы поглощения $\nu_{as}(OsO_2)$ при $839 - 843 \text{ см}^{-1}$, $\delta(OsO_2)$ при $290 - 295 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(Os-Br)$ – в области $220 - 228 \text{ см}^{-1}$ [4, 5]. В спектрах КР обнаружены полосы $\nu_s(OsO_2)$ при 899 см^{-1} и $\nu(Os-Br)$ при 193 и 182 см^{-1} [4]. Иных сведений о свойствах тетрабромодиоксоосматов(VI), их поведении в растворах нами в литературе не найдено.

Цель данной работы – синтез и изучение свойств тетрабромодиоксоосмата(VI) калия.

В качестве исходного соединения для синтеза $K_2[OsO_2Br_4]$ был выбран $K_2[OsO_2(OH)_4]$, который достаточно

просто и практически количественно получается из OsO_4 [6].

Известно [7], что состав продуктов взаимодействия $K_2[OsO_2(OH)_4]$ с хлороводородной кислотой зависит от ее концентрации. При $C(HCl) > 5$ моль/л образуются хлорокомплексы $Os(IV)$ различного состава, а при меньших значениях концентрации HCl – тетрахлородиоксо- и акватрихлородиоксоосмат(VI)-ионы. Так как состав продуктов, образующихся при взаимодействии $K_2[OsO_2(OH)_4]$ с бромоводородной кислотой, без сомнения, должен зависеть от концентрации HBr , то для выбора оптимальных условий синтеза было изучено поведение $K_2[OsO_2(OH)_4]$ в растворах HBr различной концентрации с использованием метода электронной спектроскопии. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов записывали на приборе Specord M40.

Установлено, что растворение $K_2[OsO_2(OH)_4]$ ($C_{Os} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в $0.5 - 2.0$ М бромоводородной кислоте сопровождается образованием желтоватых, а в 4.0 М HBr – красновато-коричневых растворов. ЭСП растворов не содержат полос поглощения, характерных для $K_2[OsO_2(OH)_4]$. Однако в зависимости от концентрации бромоводородной кислоты, наблюдаются значительные различия в ЭСП соответствующих растворов как по положению, так и по интенсивности полос поглощения.

ЭСП свежеприготовленных растворов $K_2[OsO_2(OH)_4]$ в 4.0 М НВг (рис. 1, кривая 1) содержат полосы поглощения с максимумами при 434 ($\epsilon = 5220$) и 486 ($\epsilon = 3120$) нм и плечами в области 385 ($\epsilon = 2300$) и 526 ($\epsilon = 1970$) нм, характерные для $[OsBr_5(H_2O)]^-$ – ионов [8]. Анализ спектров показал, что в свежеприготовленных растворах приблизительно 70% осмия, а в выдержанных в течение часа растворах (рис. 1, кривая 2) весь осмий находится в виде $[OsBr_5(H_2O)]^-$ – ионов. Ионы $[OsBr_6]^{2-}$ являются единственной поглощающей формой в выдержанных в течение пяти суток растворах. ЭСП этих растворов (рис. 1, кривая 3) совпадают с ЭСП $[OsBr_6]^{2-}$ -иона, приведенных в [8, 9], и характеризуются следующими полосами поглощения: 345 нм ($\epsilon = 1600$), 400 нм ($\epsilon = 5750$), 420 нм ($\epsilon = 5300$), 443 нм ($\epsilon = 8380$) и 488 нм ($\epsilon = 6160$), 562 нм ($\epsilon = 1090$).

ЭСП свежеприготовленных растворов $K_2[OsO_2(OH)_4]$ в 0.5 М НВг содержат одну полосу поглощения с $\lambda_{max} = 296$ нм ($\epsilon = 6900$). Повышение концентрации кислоты до 2.0 М не приводит к появлению новых полос поглощения, но сопровождается смещением максимума полосы поглощения до 304 нм и увеличением ее интенсивности в 1.7 раза.

Наблюдаемые нами отличия в ЭСП растворов в 2.0 и 0.5 М НВг связаны, вероятно, с присутствием в растворах двух поглощающих форм: $[OsO_2Br_4]^{2-}$ и $[OsO_2Br_3(H_2O)]^-$. С учетом данных работы [7] можно предположить доминирующий вклад тетрабромодиоксоосмат(VI)-ионов в случае 2.0 М НВг и аквагидратированной формы $[OsO_2Br_3(H_2O)]^-$ – в 0.5 М. Совпадение ЭСП свежеприготовленных и выдержанных в течение недели растворов указывает на их устойчивость и отсутствие восстановления Os(VI).

На основании полученных данных для синтеза $K_2[OsO_2Br_4]$ из $K_2[OsO_2(OH)_4]$ нами был выбран раствор НВг с концентрацией 2 М.

Синтез $K_2[OsO_2Br_4]$ осуществляли следующим образом. К 5 мл 2.0 М НВг небольшими порциями при постоянном перемешивании прибавляли 0.6 г кристаллического $K_2[OsO_2(OH)_4]$. Затем к полученному темно-коричневому раствору постепенно прибавляли 5 мл этанола и через 20 мин реакционную смесь отфильтровывали через стеклянный фильтр Шотта № 4 для отделения образовавшегося в небольших количествах диоксида осмия. Фильтрат помещали в вакуум-эксикатор над концентрированным раствором H_2SO_4 . Через сутки наблюдалось образование темно-коричневых кристаллов ромбической и шестиугольной формы. Через три дня осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством охлажденного этанола и высушивали до постоянной массы в вакуум-эксикаторе над оксидом фосфора(V). Выход продукта реакции составил 67%.

Выделенный продукт проанализирован на содержание осмия и бромид-ионов. Экспериментальные значения массовых долей свидетельствуют об образовании соединения состава $K_2[OsO_2Br_4]$.

Найдено, %: Os – 29.4; Br – 51.8.

Для $K_2[OsO_2Br_4]$ вычислено, %: Os – 30.68; Br – 51.55.

Синтезированное соединение изучено методами ИК спектроскопии (Specord M82, таблетка с KBr) и термогравиметрического анализа (дери- ватограф Q-1500D системы MOM). Методом ЭСП исследовано поведение $K_2[OsO_2Br_4]$ в растворах бромоводородной кислоты различной концентрации.

В ИК спектре $K_2[OsO_2Br_4]$ в области 4000-400 cm^{-1} наблюдается одна интенсивная полоса поглощения с максимумом 842 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями осмильной группировки $\nu_{as}(OsO_2)$, что хорошо согласуется с данными [5]. Отсутствие в ИК спектре соединения полос поглощения в области валентных $\nu(OH)$ и

деформационных $\delta(\text{H}_2\text{O})$ колебаний согласуется с данными элементного анализа об образовании безводного соединения.

Синтезированное соединение устойчиво в сухой воздушной атмосфере и не претерпевает каких-либо изменений при нагревании на воздухе до 285°C , что также свидетельствует об отсутствии молекул воды в его составе. Термическое разложение $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ происходит в интервале $285 - 845^\circ\text{C}$, сопровождается образованием бромида калия, брома и диоксида осмия, который окисляется кислородом воздуха с образованием летучего тетраоксида осмия. Твердофазным продуктом термоллиза при 845°C является бромид калия. Вычисленное и экспериментальное значения убыли массы соответственно равны 61.61 и 61.4%.

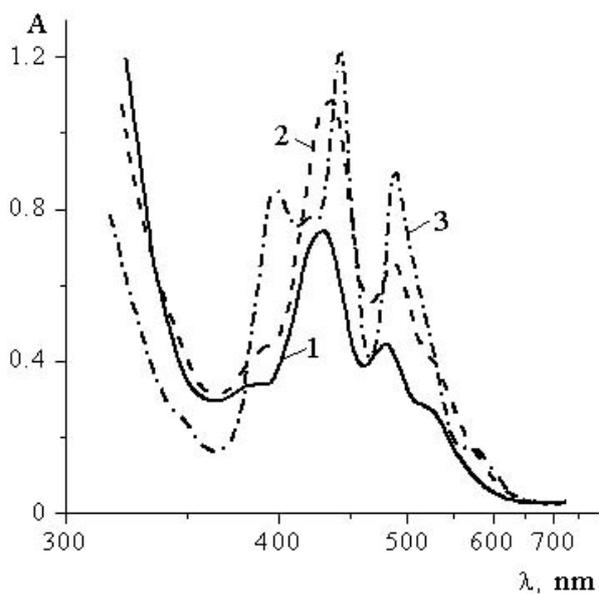


Рис. 1. ЭСП раствора $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ в 4.0 М НВг во времени. Время выдержки: 5 мин (кривая 1), 1 ч (кривая 2), 5 дней (кривая 3).

ЭСП свежеприготовленных растворов $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ в 0.5 М НВг (рис. 2, кривая 1) характеризуются полосой с $\lambda_{\text{max}} = 298$ нм и практически не меняются в течение месяца. В ЭСП свежеприготовленных растворов $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ в 2.0 М НВг

максимум полосы находится при 303 нм (рис. 2, кривая 2). В ЭСП растворов в 2.0 М НВг, записанных через месяц, наблюдаются полосы, характерные для $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ и $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$, интенсивность которых указывает на восстановление примерно 10% осмия.

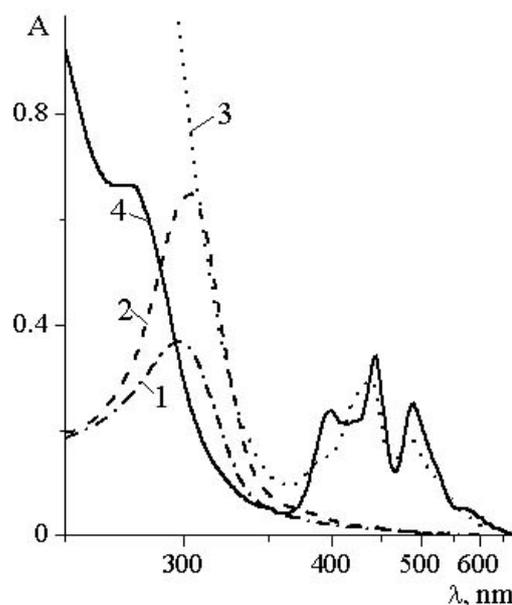


Рис. 2. ЭСП свежеприготовленных растворов $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ в 0.5 М НВг (кривая 1), 2.0 М НВг (кривая 2), 5.0 М НВг (кривая 3) и выдержанного в течение месяца раствора в 5.0 М НВг (кривая 4).

ЭСП свежеприготовленных растворов $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ в 5.0 М НВг (рис. 2, кривая 3) содержат полосы: 437 ($\epsilon = 7800$), 488 ($\epsilon = 5000$) нм, свидетельствующие о практически количественном восстановлении Os(VI) до Os(IV) с образованием $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ и $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ -ионов.

Растворы, выдержанные в течение месяца, содержат только $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ -ионы и их ЭСП характеризуются следующими полосами поглощения: 275 пл. ($\epsilon = 21700$), 345 пл. ($\epsilon = 1300$), 400 ($\epsilon = 5600$), 420 пл. ($\epsilon = 5100$), 443 ($\epsilon = 8400$), 490 ($\epsilon = 6200$), 515 пл. ($\epsilon = 3200$), 565 пл. ($\epsilon = 1000$) нм (рис. 2, кривая 4).

Таким образом, выполненные исследования показали, что $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ и $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ в растворах бромоводородной

кислоты образуют одинаковые химические формы: $[\text{OsO}_2\text{Br}_4]^{2-}$ и $[\text{OsO}_2\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ в 0.5 – 2.0 М НВr; $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ и $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ в растворах с концентрацией НВr выше 2.0 М.

На основании изучения поведения

$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ в растворах НВr разработана методика синтеза $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ из $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$; соединение выделено в твердую фазу и изучено методами ИК и электронной спектроскопии и термогравиметрии.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Металлургия осмия / Н.М. Сеницын [и др.] – Алма-Ата : Наука Каз. ССР, 1981. – 186 с.
2. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов / Буслаева Т.М. [и др.] – Минск : Университетское, 1990. – 279 с.
3. Wintrebert, M.L. Recherches sur quelques sels complexes de l'osmium hexavalent / M. L. Wintrebert // Ann. chim. phys. – 1903. – Vol. 28, ser. 7. – P. 15-144.
4. Griffith, W.P. Oxy-complexes and their vibrational spektr / W. P. Griffith // J. chem. soc. – A. – 1969. – P. 211–218.
5. Jezowska-Trzebiatowska, B. The nature and spectroscopic character of the metal-oxygen bonding of some heavy metals / B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Hanuza, M. Baluka // Acta phys. polon. – 1970. – Vol. A38, № 4. – P. 563 – 593.
6. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы (справочник) / Отв. ред. И. И. Черняев. – М.: Наука, 1964. – 339 с.
7. Mouchel, B. Novel oxo-osmate(VI) species. Part 1. Evidence for aquatrichlorodioxo-osmate(1-) $[\text{OsO}_2\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ and trihydroxotrioxo-osmate(3-) / B. Mouchel, C. Bremard // J. chem. res. (S). – 1978. – P. 312-313.
8. Müller, H. Hydrolyse Produkte von Hexabromoosmat(IV), OsBr_6^{2-} / H. Müller, H. Scheible // Z. anorg. allg. chem. – 1986. – B. 533. – S. 197-204.
9. Jörgensen, K.Ch. Electron transfer spectra of hexahalide complexes / K. Ch. Jörgensen // Mol. phys. – 1959. – Vol. 2, № 3. – P. 309-322.

Предлагаемая публикация является последней работой выдающегося русского химика Карла Карловича Клауса, открывшего в 1844 году один из платиновых металлов – рутений.

Работы Клауса считаются классическими. Они имели большое значение для развития химии платиновых металлов в целом. Его исследования резко отличаются как от работ предшественников, так и современников. Клаус впервые охватил все основные вопросы, касающиеся платиновых металлов: химию, анализ, аффинаж и металлургическую переработку. Какой бы материал он ни исследовал – самородную платину, осмистый иридий или продукты переработки платиновой руды, он заканчивал работу только тогда, когда мог предложить для этого материала схему анализа, а также технологию переработки и получения платиновых металлов. Поэтому многие из его работ нашли применение в производстве и в нашей стране, и за ее пределами. Другой характерной особенностью работ Клауса было то, что он изучал одновременно химию всех металлов платиновой группы, концентрируя при этом внимание на менее изученных. Такой подход позволил выявить не только общность между этими элементами, но и тонкие различия в их свойствах.

Глубокое знание химии платиновых металлов позволило Клаусу заметить их взаимное влияние на протекание реакций, характерных для каждого металла в отдельности. Он тщательным образом изучил и описал поведение каждого из металлов этой группы в присутствии остальных платиновых металлов. Поэтому его исследования имели очень важное значение не только для лабораторной и (или) препаративной практики, но и для технологии. Они не утратили своего значения и в наши дни.

Изучение химического поведения всей группы платиновых металлов в целом дало Клаусу возможность разработать методы их очистки. До него получать платиновые металлы в чистом виде не могли. Каждый из этих металлов всегда был загрязнен примесью другого или других платиновых металлов. Этим недостатком страдали работы всех современников Клауса, включая знаменитого шведского химика Я. Берцелиуса, которого в середине XIX века считали самым авторитетным ученым. Клаус разработал для каждого из шести металлов платиновой группы метод лабораторного и промышленного аффинажа, а также методы проверки их на чистоту. Благодаря колоссальной и тщательной работе, все данные, полученные Клаусом, приобрели самое ценное для них качество – достоверность.

Говоря о научном наследии Клауса, хотелось бы подчеркнуть еще одну его отличительную черту. Его труды носили просветительский характер. Они не были простым описанием установленных фактов и размышлением над ними, а были адресованы тем химикам, которые вслед за ним будут изучать платиновые металлы. Клаус так и писал: «...Мне хотелось бы, чтобы они (исследования¹ - Н.Ф.) послужили к более близкому познанию этой интересной группы металлов и принесли бы пользу другим химикам, которые в будущем пожелают заняться этим предметом».

Во времена Клауса не было руководств, которые позволяли бы начинающим исследователям узнать, как приготовить раствор того или иного платинового металла, проверить его на чистоту, проанализировать материал и т.д. Такими руководствами стали монографии Клауса: «Исследования остатков Уральской платиновой руды и металла рутения» (1845) и «Материалы к химии платиновых металлов» (1854). Подобные руководства вновь появились только в конце 60 – х годов XX века, сначала в нашей стране, а затем в Канаде. Работы Клауса не остались без внимания. Его монографии на протяжении ста лет переиздавали несколько раз как у нас в стране, так и за рубежом. Новое издание каждый раз было связано с расширением работ по

¹ Здесь и далее примечания Н.В.Федоренко

производству платиновых металлов. В 1926 г. «Материалы к химии платиновых металлов» были изданы в Германии. В Советском Союзе труды Клауса были переизданы в 1927 – 1928 гг, в период создания производства по переработке платиновой руды и расширения исследований в этой области. Они были напечатаны в юбилейном номере журнала «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», посвященном 100 – летию создания платинового производства в России. В 1953 г., к столетнему юбилею открытия рутения, в серии «Классики науки» вышли «Избранные труды по химии платиновых металлов» Клауса.

Предлагаемой Вашему вниманию работе Клауса «Фрагмент монографии о платине и платиновых металлах» не повезло. Она была издана только один раз, через 20 лет после смерти автора, в Петербурге в 1883 г. на немецком языке и является библиографической редкостью. В издании этой работы значительную роль сыграл А.М. Бутлеров – выдающийся химик, автор теории химического строения органических соединений. Бутлеров был учеником Клауса по Казанскому университету и его преемником по кафедре химии. В молодые годы под его руководством он синтезировал гидратированный оксид осмия. В последующие годы учителя и ученика связывали теплые, дружеские отношения.

Клаус задумал монографию о платине и платиновых металлах в 50 – 60 годы XIX века. В ней он намеревался отразить весь свой опыт, который ему удалось накопить, работая с платиновыми металлами. Книга должна была содержать разделы, касающиеся истории их изучения, библиографии, химии и металлургии. В это время Клаус покидает Казань и поселяется в Дерпте. Здесь он преподает в университете. Все эти годы Клаус постоянно переписывается с Бутлеровым. По письмам можно проследить, как продвигается работа над рукописью. Наконец, в 1862 г. монография закончена, о чем Клаус сообщает Ученому совету Дерптского университета. Одновременно он просит командировать его в Европу для того, чтобы более подробно ознакомиться с методами переработки платиновой руды и, особенно, с новым методом, предложенным французскими учеными А. Сент-Клер Девилем и А. Дебре. Просьба Клауса была удовлетворена, и в мае 1863 г. он отправился в путь. Клаус посетил многих видных ученых: А. Вюрца, М. Бертло, Э. Фреми, Г. Розе и др.; познакомился с работой наиболее известных производств по переработке «сырой» платины и изготовлению изделий из нее. Он побывал в лаборатории В.Гереуса в Германии, на заводе фирмы «Десмутис», в лаборатории Сент-Клер Девиля, на заводе фирмы «Метью» в Англии. Поездка доставила Клаусу большое удовлетворение. Он окончательно утвердился в своем мнении о достоинствах и недостатках различных способов металлургической переработки платиновой руды и, что было для него особенно важно, пришел к заключению, что новый способ Сент-Клер Девиля и Дебре не пригоден для переработки руды, так как не освобождает платину от примесей. Он может быть применен только при переработке лома старых изделий.

Во время поездки Клаус не прерывал работы над рукописью. По возвращении он завершил монографию. В отчете о командировке он так писал о своей книге: «...Я намерен...издать ее в переводе на русский язык...чтобы сделать как можно скорее доступной нашей публике и в особенности нашим горным инженерам».

В марте 1864 г. Клаус скончался. По-видимому, он отдал монографию в издательство в конце 1863 или в начале 1864 г., и ее стали готовить к печати. Как известно, было отпечатано два листа, а два других – только подготовлены к печати. По неизвестным обстоятельствам печатание задержалось, а затем часть рукописи была потеряна. Оставшаяся часть по рекомендации Бутлерова была издана в 1883 г. Она уже не была названа так, как предполагал ее автор «Монография о платине и платиновых металлах», ее называли «Фрагмент монографии...», поскольку она была только частью книги Клауса.

Кандидат хим. наук Н.В. Федоренко (Институт истории естествознания и техники РАН)

ФРАГМЕНТ МОНОГРАФИИ О ПЛАТИНЕ И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛАХ

К. Клаус

*Литературный перевод *Н.В. Федоренко, Е.В. Волчковой, Т.М. Буслаевой*

** Институт истории естествознания и техники РАН*

15 марта 1883 года на заседании физико-химического отделения (русского физико-химического общества – Н.Ф.) было сообщено, что среди неопубликованных статей найден труд члена – корреспондента академии, профессора Карла Клауса. Работа, три первые части которой названы «История платины», была прислана в Академию в 1864 г. членом-корреспондентом, профессором Шмидтом¹⁾. Ближайшие ученики Клауса академики Фрицше²⁾ и Якоби³⁾ тогда же ознакомились с этой работой и на заседании отделения 17 ноября 1864 г. сообщили, что она не является оригинальным исследованием, а содержит историю изучения платины и платиновых металлов и их металлургию. Они предложили опубликовать работу в виде брошюры в количестве 300 экземпляров под названием «Фрагмент монографии о платине и платиновых металлах». Два первых листа брошюры ранее были напечатаны, а два последующих – подготовлены для корректуры, но по неизвестным причинам печать была задержана, а со смертью Фрицше и Якоби вообще прекращена.

Только на заседании 15 марта (1883 года – Н.Ф.) был поставлен вопрос о том, что можно сделать с этой незаконченной публикацией. К работе знаменитого исследователя платиновых металлов и первооткрывателя рутения нужно отнестись с вниманием и почтением. Его (Клауса – Н.Ф.) желание было опубликовать «Фрагмент», и Отделение присоединилось к мнению автора.

Запрос в академическую типографию показал, что, кроме 4-х упомянутых листов, там более ничего не сохранилось. Поэтому пришлось печатать «Фрагмент» в более коротком виде, чем предполагалось ранее. Однако и те материалы, что остались, представляют единое целое: в 2-х главах рассмотрена история изучения платиновых металлов за 60 лет (1803 – 1860 – Н.Ф.). Затем следует раздел по металлургии этих металлов. Последнюю часть четвертого листа печатать не нужно из-за недостаточной связи ее со всем материалом. Особый интерес представляет литература по платиновым металлам.

Я полагаю, что публикацию этого материала поддержат все, кто интересуется химией платиновых металлов, и все русские ученые, которые высоко ценят имя Карла Клауса и память о нем.

А.Бутлеров.

С-Птб. 21 апреля (3мая) 1883 г.

ИСТОРИЯ ПЛАТИНЫ

История изучения платины заняла довольно короткий промежуток времени и содержит много интересных фактов; она включает открытие шести новых элементов и в кратком виде изложена в моей монографии. По своему значению для развития химии, как науки, для решения ее насущных вопросов ни один из металлов не может сравниться с платиной. Знания о ее химическом поведении накапливались одновременно с расширением ее применения, причем свойства платины стали более известны, чем для многих других металлов.

Первые сведения о существовании этого металла (Pt – Н.Ф.) были приведены Браунриггом⁴⁾ в его письме²⁾ к секретарю Королевского Лондонского научного общества Ватсону⁵⁾, в котором он просил показать членам Общества образец серебристого

² 1750. Brownrigg . Philosoph. Transactions, vol. 46 p. 584.

металла и прилагаемую к нему статью об этом металле. Он сообщал, что 9 лет назад, в 1741 г., известный пробирный мастер с Ямайки господин Вуд⁶⁾ исследовал пробу руды и указал, что она происходит из Картажены (Carthagena), находящейся в Санта Фе (St.Fe) в Новой Испании (провинция Санта Фе, Аргентина – Н.Ф.), где испанцы изготавливали из нее неизвестными никому, кроме них, способами кольца, пряжки, табакерки и другие подобные вещи. Браунригг первым описал свойства этой руды, указав на ее большой вес, твердость, вязкость, тугоплавкость, устойчивость к кислотам, склонность к образованию сплавов.

Ватсон писал³⁾ также, что новая руда ранее упоминалась только в 1748 г. в путевых заметках Дона Антонио де Ульоа⁷⁾, который путешествовал вместе с одним французским астрономом и математиком по Южной Америке с целью измерения меридиана. Он описал несколько месторождений новой руды в Перу, в Чоко (Choco), и отметил, что большой кусок плавленной руды служил аборигенам предметом религиозного культа.

Далее платина попала в Испанию. В 1745 г. швед Руденталь⁸⁾ привез платину из Мадрида в Стокгольм. Директор Монетного двора в Стокгольме Шеффер⁴⁾ и Льюис⁵⁾ в Англии параллельно начали тщательно изучать руду и писать подробные статьи о своих исследованиях. Льюис назвал содержащийся в руде новый металл *Platina di Pinto*, что по-испански означает уменьшительное слово от *Plata* – серебро. Это название отражало внешнее сходство металлов и впоследствии сохранилось. Шеффер же называл новый металл «белое золото», *Aurumalbum*, за его вес и устойчивость к прокаливанию. Оба исследователя изучили некоторые физические свойства платины, ее отношение к растворителям и способность к образованию сплавов. Сначала платиновая руда из Америки продавалась в Европе по умеренным ценам. Однако вскоре испанское правительство издало указ не собирать платину, являющуюся побочным продуктом при добыче золота способом амальгамирования, так как опасалось, что она может быть использована для фальсификации золота. Найденную платину бросали в реки.

Открытие нового металла вызвало интерес многих химиков, в том числе и известных, таких, как Маргграф^{6,9)}, Макер^{7,10)}, Боме¹¹⁾, Бюффон^{8,12)}, граф Зикинген⁹⁾, Бергман^{10,13)}, Крелль^{11,14)}, Мусин – Пушкин^{12,15)} в Санкт-Петербурге, Гитон Морво^{13,16)}, Пруст^{14,17)} в Мадриде. Однако все работы, выполненные в течение 50 лет, не дали систематических сведений ни о руде, ни о найденной в ней платине, и недалеко продвинулись от первых исследований Шеффера и Льюиса.

Значительный прогресс был достигнут Гитоном Морво, который сумел получить в 1798 г. ковкую платину, изготовить из нее платиновые пластины, проволоку, сосуды и тигли и использовать последние в анализе. Получение в начале XIX века ковкой платины имело большое значение для развития химической науки, поскольку способствовало созданию достоверных и точных аналитических методов.

Одновременно с этим в руде было найдено несколько новых платиновых металлов. В 1803 г. в растворе, полученном при обработке руды «царской водкой»¹⁵⁾, Волластон¹⁸⁾

³⁾ 1750. Watson. Philosoph. Transactions vol. 46. p.

⁴⁾ 1754. Lewis. Philosoph. Transactions vol. 48. p. 638.

⁵⁾ 1755. Scheffer. Abhandl. der schwed. Acad. der Wissensch. B 14, p. 275.

⁶⁾ 1761. Marggrafs chemische Schriften. Berlin.

⁷⁾ 1763. Macquer et Baumé. l'Histoire de l'Academie des sciences pag. 51 et 119.

⁸⁾ 1774. Buffon. Journal de Physique, vol. III, pag. 324.

⁹⁾ 1782. Graf Sickingen. Versuche über das Platin. Mannheim. Ein ganzer Band.

¹⁰⁾ 1780. Bergmann. Opuscula physico – chimica, vol. II, pag. 166.

¹¹⁾ Crells Annalen. Bd I, pag. 328.

¹²⁾ 1797. Mussin Puschkin Annales de Chimie, vol. 24, pag. 205.

¹³⁾ 1793. Guyton Morveau. Annales de Chimie, vol. 25, pag. 5.

¹⁴⁾ 1799. Proust. Annales de Chimie, vol. 38, pag. 116 et 225.

¹⁵⁾ В апреле 1803 г. в газете было напечатано сообщение, что у Фостера на аукционе можно приобрести новый металл, внешне похожий на серебро, называемый палладием или нейзильбером, который имеет следующие свойства:

обнаружил палладий, выделил его и выставил на продажу. Один из английских химиков Ченевикс¹⁹⁾ счел объявление Волластона мистификацией. Ченевикс купил металл, исследовал его и сообщил, что на самом деле он представляет собой смесь платины со ртутью¹⁶. После этого ряд ученых – Розе²⁰⁾, Гелен и Рихтер²¹⁾ пытались получить искусственный палладий, смешивая платину со ртутью.

Горный инженер Дескотиль¹⁷⁾ изучил действие аммиака на раствор руды (в «царской водке» – Н.Ф.) и обнаружил, что при этом выделяются желтые и желто-красные плохо растворимые кристаллы двойных солей. Присутствие последних указывало на наличие нового металла. В нерастворимом остатке, полученном после обработки руды «царской водкой», им были обнаружены белый летучий оксид с острым запахом и синий нерастворимый оксид. Фуркруа²²⁾ и Вокелен¹⁸⁾ повторили опыты Дескотиля и получили те же результаты, но полученные вещества не охарактеризовали.

В 1804 г. Смитсон Теннант²³⁾ в Англии, изучая нерастворимый остаток, показал, что в нем содержится не только металл, открытый Дескотилем, Фуркруа и Вокеленом, но и два новых металла¹⁹⁾. Один из них – тот, который образует синий оксид и растворы голубого, зеленого и коричнево-красного цветов, был назван за его окраску иридием (производное от «Ирис»). Другой металл, образовавший белый сильно пахнущий оксид, был назван осмием. Оба металла присутствуют в остатках, не растворимых в «царской водке», и могут быть растворены в кислотах, если их предварительно сплавить с калийной щелочью. Теннант выделил оба металла и определил их основные свойства. Ему следует приписать открытие этих металлов, поскольку участие французских химиков в изучении нерастворимых остатков относительно мало.

Примерно в то же время Волластон сообщил²⁰⁾ об открытии им в растворимой части руды четвертого нового металла – родия. Одновременно он объявил, что открытие нового металла палладия, исследовавшегося Ченевиксом, принадлежит ему. Ченевикс не согласился с Волластоном, и многие его поддержали. Итак, за 2 года химия получила 4 новых металла. Химики с большим интересом снова обратились к платиновым рудам, стали открываться новые прииски. В то же время платина и ее спутники до 1828 г. оставались наименее изученными металлами, особенно с точки зрения анализа, а потому все работы ученых того времени для истории химии имеют мало значения. На начало этого времени приходятся работы Дескотиля²¹⁾, Волластона²²⁾, Вокелена²³⁾, а затем Берцелиуса^{24,24)}, Э. Дэви²⁵⁾, В. Доберейнера²⁶⁾.

-
- растворяется в азотной кислоте с образованием желто-красного раствора;
 - как и золото, выделяется из раствора железным купоросом;
 - если раствор выпарить, остается красный оксид, растворимый в соляной и др. кислотах;
 - все металлы, за исключением серебра, золота и платины, выделяют его из растворов;
 - удельный вес куска 11.3, тогда как вес пластины 11.8;
 - в огне не тускнеет (покрывается голубой пленкой, которая при дальнейшем нагревании пропадает); имеет светло-серый цвет и металлический блеск;
 - нагрев до температуры ковкого железа не расплавляет его; чтобы расплавить металл, нужно добавить немного серы.

¹⁶ Chenevix. Philosoph. Transactions 1803, p. 1.

¹⁷ Descotils. Annales de chimie, vol. 48, 1803, pag. 153.

¹⁸ 1803. Fourcroy et Vauquelin. Annales de chimie, vol. 48, p. 77.

1804. Fourcroy et Vauquelin. Annales de chimie, vol. 50, p. 5.

¹⁹ 1804. Tennant, Philosoph. Transact. p. 411.

²⁰ 1804. Wollaston. Philosoph. Transactions, p. 419.

²¹ 1807. Descotils. Annal. de Chim. T. 64, p. 334.

²² 1809. Wollaston. Philosoph. Transactions.

²³ 1813. Vauquelin. Annal. de Chimie. T. 88, pag. 164.

1814. Vauquelin. Annal. de Chimie. T. 89, p. 150.

²⁴ 1812. Berzelius. Annal. de Chimie. T. 83, pag. 167.

²⁵ 1820. Edmund Davy. Philosoph. Transactions.

²⁶ 1822. Wölgel. Doebereiner. Journ. für praktische Chemie. Bd. 17, p. 158.

Wölgel. Doebereiner. Journ. für praktische Chemie. Bd. 28, p. 180.

Вместе с тем, благодаря работам Жанетти²⁵⁾ и Бреана²⁶⁾ в Париже и Волластона в Лондоне технология переработки руд усовершенствовалась. Платиновая посуда и оборудование стали шире использоваться в лабораториях и на фабриках (в главе «Металлургия платины» этот вопрос обсуждается более подробно).

1822 год ознаменовался открытием в Уральских горах залежей платины, и Россия стала обладательницей самых богатых запасов этого металла в мире. Интересные подробности открытия платиновых месторождений будут обсуждаться в главе «Платиновые руды»²⁷⁾. Открытие уральских руд облегчило ученым получение материалов для исследования и привело тогдашнего министра финансов России графа Канкрин Е.Ф. к мысли о чеканке платиновой монеты. Дальнейшее изучение платины привело к двум открытиям: получению платиновой губки Эдмунтом Дэви и открытию Доберейнером²⁷⁾ способности этой губки воспламенять водород. Последнее открытие Берцелиус признал самым интересным в столетии.

Когда на Урале было добыто от 10 до 20 фунтов платиновой руды, правительство отправило образцы руды для анализа Берцелиусу²⁸⁾ в Стокгольм и Озанну^{29,28)} в Дерпт. Александр Гумбольдт послал в Париж образцы русской руды после выщелачивания по двум разным вариантам. Все это способствовало повышению интереса к изучению платиновой руды, платины и ее спутников.

В 1828 г. Берцелиус опубликовал большую работу, которая пролила свет на химию металлов – спутников: палладия, родия, иридия и осмия. После этого он занялся разработкой методов анализа платиновой руды, которыми он впоследствии воспользовался при анализе образцов русской и американской руды. Анализ показал, что несмотря на близость по составу и соотношению между металлами обеих руд, между ними есть различия. Статья Берцелиуса содержит все самые последние сведения по химии платиновых металлов. После нее все работы Теннанта, Волластона и Вокелена приобрели только исторический характер.

Несколько ранее Берцелиуса изучением уральской руды занялся молодой химик Озанн в Дерпте. Его исследование было менее серьезным, и привело его к открытию трех новых платиновых металлов, которые он назвал плуран, рутений и полин. Их образцы он послал Берцелиусу для подтверждения своего открытия. Берцелиус заключил, что плуран в действительности представляет собой белый, не имеющий запаха оксид неизвестного ему металла, растворы которого при пропускании сероводорода окрашиваются в серый цвет. Полин и рутений, по его мнению, представляли собой смеси оксидов иридия, кремния, титана и циркония. Исследование Берцелиуса дало надежду, что в платиновой руде может присутствовать неизвестный металл плуран и что требуются дополнительные исследования.

Из других исследований следует отметить работы сына Вольфганга Доберейнера Франца, который продолжил исследования отца и совместно с доктором Вейсом из Дерпта разработал более простой по сравнению с методом Берцелиуса метод анализа платиновой руды³⁰⁾. Вольфганг Доберейнер в 1836 г. издал небольшую монографию³¹⁾, посвященную методу получения ковкой платины, которую он направил графу Канкрину.

Некоторые ученые стали изучать соединения платины. Гросс³²⁾ в Германии синтезировал аммиачные платиновые основания, изучением которых впоследствии занялись Пейроне³³⁾, Рейзе³⁴⁾, Раевский³⁰⁾, Скобликов^{35,31)} и Мюллер³²⁾. Особенно много в

²⁷⁾ Глава «Платиновые руды» не найдена.

²⁸⁾ 1828. Berzelius. Poggendorffs Annalen. Bd 13, p. 435 u. 527; Bd. 15, p. 208.

²⁹⁾ 1827. Osann. Poggendorffs Annalen. Bd. 8, p. 505; Bd. 11, p. 311; Bd. 13, p. 283; Bd. 14, p. 329; Bd. 15, p. 158.

³⁰⁾ Franz Doebereiner und Weiss. Annalen der Pharmacie von F. Wöhler und J. Liebig, Bd 14. p. 17 und 257.

³¹⁾ Wolfgang Doebereiner. Zur Chemie des Platins in wissenschaftlicher und technischer Beziehung. Stuttgart 1836.

³²⁾ 1838. Gross. Annalen der Pharmacie, Liebig, Bd. 27, p. 241.

³³⁾ 1843. Peyrone. Annalen der Chemie und Pharmacie von Wöhler und Liebig, Bd. 51, p. 1.

этой области сделал Жерар³³⁾. Цианистые соединения, которые получил Гмелин³⁴⁾, изучали Доберейнер, Фаммельсберг, Кнапп и др. В 1844 г. Клаус в Казани, как и Доберейнер, изучал платиновые металлы. Он открыл шестой платиновый металл – рутений. Этот год стал значительной вехой в истории изучения платиновых металлов. Название металлу исследователь дал, чтобы отметить раннюю работу Озанна. Это открытие, сделанное на границе Европы и Азии, химики встретили с недоверием. Кроме того, автор был мало известен. К тому же он оспаривал некоторые факты, приводимые Берцелиусом. Образец дитрихлористой соли рутения с хлористым калием (в современном написании $K_2[RuCl_5]$) Берцелиус сначала определил как нечистую соль иридия. Вскоре, однако, он прислал письмо, в котором отказался от прежней мысли и признал, что переданная ему соль принадлежит новому металлу. Ошибка произошла потому, что он первоначально сравнил присланный ему образец с аналогичной солью иридия и заметил их сходное поведение. Берцелиус тогда не знал, что та соль иридия содержала значительную примесь рутения. При дальнейшем исследовании между солями иридия и рутения обнаружились различия. Водный раствор рутениевой соли за неделю разлагался, образуя бесцветный раствор и рыхлый черный осадок. Раствор соли Берцелиуса оставался без изменений. Так случайно он обнаружил характерное свойство этой соли рутения, которое Клаусом замечено не было.

Клаус занимался платиновыми металлами почти 20 лет и опубликовал две монографии о рутении и об остальных платиновых металлах. В последней основное внимание уделялось ошибкам, которые допускают исследователи при работе с ними. Платине и палладию Клаус уделил сравнительно мало внимания, так как выделить их в чистом виде довольно просто, и потому они легко доступны. В то время платиновыми металлами занимались немногие ученые. Среди них были Фрицше и Гесс^{36,35)}, которые по поручению Санкт-Петербургской Академии контролировали работу Клауса. Фрицше заинтересовался при этом осмием и совместно со Струве³⁶⁾ выполнил работу по изучению осман-осмиевой кислоты. Кроме того, нужно указать на Фреми³⁷⁾, который, прокаливая в токе воздуха осмистый иридий, обнаружил кристаллы RuO_2 , которые имели кристаллическую форму, характерную для оловянной кислоты.

В 1859 г. в истории металлургии платиновых металлов произошло значительное событие: Сент Клер Девиль³⁸⁾ и Дебре³⁹⁾ предложили метод переработки³⁷⁾ непригодных платиновых изделий не путем растворения, а путем плавления (со свинцом и последующим удалением глета – Н.Ф.). Исследователи теперь работают над тем, чтобы применить метод к переработке платиновой руды (подробности см. в главе «Металлургия»). Пока эта работа не вызвала большого интереса. Ученые занимались ею 4 года. За это время они установили много новых фактов. Они сделали точные анализы различных типов осмистого иридия, определили удельный вес чистого рутения, плотность паров осмиевой кислоты. В последнее время появились работы Уолкотта и Гиббса⁴⁰⁾. Последний заинтересовался новым типом двойных солей платиновых металлов, образующихся при взаимодействии (сплавлении – Н.Ф.) с нитратами и щелочью. Его методы стали приобретением для химии платиновых металлов.

Чтобы монография не стала многотомной, я в этом коротком историческом очерке привел только имена самых выдающихся химиков. Так, например, я не привел Велера, некоторые работы которого достаточно интересны. Надеюсь исправить этот недостаток во второй главе, посвященной литературе.

³⁴⁾ 1844. Reiset. Annales de Chimie et de Physique 3 – me série, T. XI, p. 417.

³⁵⁾ 1825. Scoblikoff. Bulletin de l'Académie des Sciences de St.Petersbourg. Vol. 11, p. 25.

³⁶⁾ Контроль над работой Клауса явился со стороны Академии недоразумением. Фрицше и Гесс доложили о его сочинении «Химическое исследование остатков платиновой руды и металла рутения» только на 15 Демидовском конкурсе. Работа была удостоена полной Демидовской премии.

³⁷⁾ 1859. Saint-Claire-Deville et Debray. Annales de Chimie et Physique. 3 – éme série, T. 56.

ВТОРАЯ ГЛАВА ЛИТЕРАТУРА

Число статей, посвященных платиновым металлам, в последнее время значительно увеличилось, и мы решили разделить их по рубрикам. Каждая статья имеет номер. Нумерация сделана в хронологическом порядке; в одном и том же году может быть несколько статей. В тексте монографии в ссылках не приводятся названия, а только номера статей. Поскольку одна и та же статья может быть важной для разных разделов, то повторения избежать не удалось.

Первое. Статьи о платиновых рудах с начала открытия от 1750 до 1800 г.

1. **1750.** *Brownrigg*. Philosophical Transactions, vol. 46, pag. 584. Erste Nachricht über die Entdeckung und erste Arbeit des Autors über das Erz.
Watson. Nachschrift. Ueber die Nachrichten des Don Antonio di Ulloa, pag. 590.
2. **1754.** *Lewis*. Philosophical Transactions, vol. 48, p. 638. Experimental Examination of a white metallic Substance said to be found in the goldmines of the Spanish West-Indies and there known by the appellation of Platina di Pinto. Eine sehr grosse vollständige Abhandlung.
3. **1755.** *Scheffer*⁴¹⁾. Abhandlungen der schwedischen Akademie der Wissenschaften, Bd. 14, p. 275. Eine minder ausgedehnte Abhandlung über die allgemeinen Eigenschaften des Erzes.
4. **1757.** *Markgraf's* chemische Schriften. Berlin 1761. Eine der Lewis'schen ähnliche, allgemeine Untersuchung über das Erz.
5. **1758.** *Macquer*. Mémoires de l'académie royale des sciences, p. 51 et 119. Unter Mithilfe von Baumé. Eine allgemeine Abhandlung über das Erz. Enthält einen Schmelzversuch im Focus eines Brennsiegels und die Wahrnehmung, dass das schmelzende Erz weiss wie Silber ist.
6. **1774.** *Buffon*. Journal de physique, vol. 3, p. 324. Unbedeutender Aufsatz. B. hielt das Platin für eine Legirung von Eisen mit Gold.
7. **1780.** *Bergmann*. Opuscula physico-chimica, part. 2, p. 166. Dieser grosse Chemiker hat nichts Bedeutendes in seiner Arbeit gegeben.
8. **1782.** *Graf Sickingen*. Versuche über die Platina. Mannheim. Eine besondere Schrift in einem ziemlich starken Bande, in welchem alles bisher Bekannte des Platinerzes besprochen und des Autoren eigene Versuche, Legirungen, Reactionen, Lösungen etc. weitläufig auseinander gesetzt werden.
9. **1784.** *Crell*. Annalen. Bd. 1, p. 328. Arbeiten wie die Übrigen.
10. **1789.** *Willis Mémoires*. Journal de Physique, vol. 35, p. 217. Sind Schmelzversuche des Erzes mit Kohlenpulver und Borax.
11. **1792.** *Berthollet et Pelletier*. Annales de chimie, T. 14, p. 20. Rapport fait au bureau de consultation sur les moyens proposés par *Mr. Jeanetty* pour travailler le platine. Wichtige Schrift, enthält einen Theil der Geschichte des Platins.
12. **1797.** *Mussin-Puschkin*. Annales de chimie, Tome 24, p. 205. Ueber Löslichkeitsverhältnisse des Platinsalms in Wasser. Darstellung des Amalgams aus Platinsalm und Quecksilber. Eine interessante Abhandlung.
13. **1798.** *Guyton de Morveau*. Annales de chimie, T. 25, p. 5. Bedeutende Abhandlung. Beschäftigt sich mit den Eigenschaften des reinen Platinmetalls, dessen sp. Gewicht, Zähigkeit, Härte etc. Es war damals schon das Platin durch *Jeanetty* in Form von Tiegeln, Blechen und Drähten in die Chemie eingeführt.
14. **1799.** *Proust*. Annales de chimie, Tome 38, p. 146 et 226. Enthält nichts Wichtiges. Lehrt das Platinerz von Kieselerdeverbindungen durch Ventilieren auf einem Tische zu reinigen. Hält den Geruch, den Osmium-iridium beim Erhitzen giebt, für schweflige Säure und die Platinrückstände für Graphit. Hat das Platinchlorid $PtCl_2$ krystallisirt dargestellt.

Второе. Статьи об открытии новых металлов в платиновых рудах.

1. **1803.** *Chenevix*. Philosoph. Transactions, 1803. - Nachricht über die Entdeckung des Palladiums von einem Unbekannten. Arbeiten über die Legirungen des Platins zur künstlichen Darstellung des Palladiums. Ausgedehnte Abhandlung.
2. **1803.** *Descotils*. Annales de chimie, Tome 48, pag. 153. Collet-Descotils, Ingénieur des mines, sa notice sur la cause des couleurs différentes qu'affectent certains sels de platine, présentée à la classe des sciences mathématiques et physiques de l'institut dans la séance du 3. Vendém. an 12. (26 Septembre 1803). Die ersten Anzeichen der Gegenwart von Iridium und Osmium in den Platinerzen.
3. **1803.** *Fourcroy et Vauquelin*. Annales de chimie, Tome 48 et 50, pag. 5. Ueber denselben Gegenstand. Controle der Arbeit von Descotils und von Mussin-Puschkin über Platinamalgam. Entdeckten ebenfalls Iridium und Osmium, aber ohne die Körper isolirt zu haben.
4. **1804.** *Smithson Tennant*. Philosophical Transactions, p. 441, auch Gehlen's Journ. Bd. 5, p. 166. Dieser ist der eigentliche Entdecker der genannten Metalle, denn er stellte sie zuerst isolirt dar und erkannte sehr genau ihre charakteristischen Eigenschaften. Auch ihre Namen erhielten sie von ihm.
5. **1804.** *Wollaston*. Philosophical Transactions, pag. 419. Erste Entdeckung des Rhodiums mit Angabe der Haupteigenschaften, ferner: Erklärung, dass die Entdeckung das Palladiums von ihm herrühre.
6. **1805.** Ebenderselbe, p.316, über Palladium.
7. **1828.** *Osann*. Poggendorff's Annalen, Bd. 13, pag. 280, Bd. 14. pag. 329. Entdeckung dreier muthmasslich neuer Metalle des Plurans, Polins und Rutheniums, von denen die beiden letzten unzweifelhaft irrtümlich sind.
8. **1844.** *C. Claus*. Bulletin phys. math. de l'Académie des sciences de St. Pétersbourg, Tome III, p. 311. Lettre de M. Claus à M. Hess sur un nouveau metal Ruthenium. Erste Nachricht über die Entdeckung und Angabe der charakteristischen Merkmale seiner Verbindungen.
9. **1846.** *C. Claus*. Ibidem, Tome V, pag. 241. Genaue Beschreibung des Ruthens und Vergleich desselben mit dem Iridium.

Третье. Статьи о месторождениях платиновой руды, их местоположении и переработке.

1. **1750. 1748.** *Wood's und Don Antonio de Ulloa's* Angaben über die ersten Platinminen in Südamerika. Philosophical Transactions, vol. 46, p. 584.
2. **1809.** *Wollaston*. Philosophical Transactions. Vorkommen des Palladiums im Golde von Brasilien.
3. **1810.** *Gehlen*. Schweigger I, p. 365. Ueber das Vorkommen von Platin in dem Fahlerze im Guadacanal in Spanien von Vauquelin.
4. **1810.** *Claud*. Annales de chimie, vol. 74, p. 99. Palladium im Golde von Brasilien.
5. **1810** *Pevay*. Annales de chimie, vol. 74, p. 111. Platin auf St. Domingo.
6. **1826.** *v. Humboldt*. Annales de chimie et de physique, Tome 32, p. 204. Poggendorff, Bd. 7, pag. 515. Ueber des Vorkommen des Platinerzes in Amerika und über seine Lagerstätte, sein Muttergestein. *Boussingault, Brief an Humboldt*. Poggendorff, Bd. 7, pag. 520.
7. **1828.** *F. H.*- Poggendorff, Bd. 13, pag. 566. Ueber das Vorkommen des Platins im Ural.
8. **1829.** *Zincken*. Poggendorff, Bd. 16, p. 491. Ueber das Vorkommen des Palladiums im Herzogthum Anhalt-Bernburg.
9. **1834.** *Gustav Rose*. Poggendorff, Bd. 31, p. 673. Ueber das Vorkommen des Platinerzes im Ural.
10. **1834** *Berthier et Becquerel*. Poggendorff, Bd. 31, pag. 590. Ueber das Vorkommen des Platins im Brauneisenstein in Frankreich, namentlich in Alloué, Épénède, Plauville et Melle.
11. **1835.** *Princeps*. Asiatic-Researches, vol. 18, pt. 2, pag. 279. Calcutta 1833. Poggendorff's Annalen, Bd. 34, pag. 380. Platin im Goldsande des Birmanenreiches nördlich von Ava.
12. **1835** *Berzelius*. Poggendorff's Annalen, Bd. 34, p. 381. Vorkommen des Platins in Deutschland, in dem Palladium von Harze.
13. **1835** *Berzelius*. Poggendorff's Annalen, Bd. 35, p. 514. 10% Palladium in Verbindung mit viel Au. und wenig Ag. im Oro poudre aus der Capitania Porpez in Südamerika.

14. **1837.** *Pettenkofer.* Buchner's Repertorium, Bd. 47, p. 72. Allgemeine Verbreitung des Platins, da es in sehr geringer Menge fast in allen gut untersuchten Silbermünzen vorkommt.
15. **1839.** *Wöhler.* Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 29, p. 336. Ueber das Vorkommen des Osmium-Iridium in einer Medaille.
16. **1847.** *Shepard.* Sillimann american Journ. vol. 4, p. 280. Vorkommen des Platins im Golde von Nord-Carolina.
17. **1849.** *Gueymard.* Comptes rendus, T. 29, p. 814. Vorkommen des Platins in den Fahlerzen von Chapeau (Hautes Alpes) in einer Gangart im Sande von Dras, in verschiedenen Kalksteinen.
18. **1850.** *Mallet.* Philosoph. Magazin, série 3, vol. 37, p. 393. Im Goldsande der Grafschaft Wiklow in Irland.
19. **1850.** *Patterson und Teschemacher.* Sillimann american Journ. 2. ser. Vol. 10, p. 121. Vorkommen des Platins im Golde von Californien.
20. **1854.** *Gueymard.* Comptes rendus, Tome 38, pag. 941. Im Departement de l'Isère, im Lias.

Четвертое. Статьи о металлургической переработке платиновой руды.

1. **1792.** *Berthollet et Pelletier.* Annales de chimie, T. 14, p. 20. Rapport fait au bureau de consultation, sur les moyens, proposés par Mr. Jeanetty pour travailler le platine.
2. **1807.** *Descotils.* Annales de chimie, vol. 64, pag. 334. Schmelzen des Platinerzes mit Zink, Auflösen in verd. Schwefels. um das Erz in Pulver zu verwandeln.
3. **1829.** *Wollaston.* Philosophical Transactions, vol. 119, pag. 1. Schweigger's Annalen, Bd. 57, p. 69. Poggendorff's Annalen, Bd. 16, p. 42. Wollaston's Methode der Bearbeitung des Platins.
4. **1834.** *Sobolevsky.* Poggendorff's Annalen, B. 33, p. 99. Annalen der Pharmacie, Bd. 13, pag. 42. Russische Methode der Bearbeitung des Platins.
5. **1836.** *Doebereiner.* Zur Chemie des Platins. Stuttgart, 1836. Doebereiner's Methode.
6. **1841.** *Jacquelain.* Annales de chimie et de physique, Bd. 74, p. 213. Man soll die Platinerztlösung mit 25 Theilen Chlorkalium und 36 Theilen Salmiak fällen, den Niederschlag mit Wasser und Salzsäure nach dem Glühen auswaschen.
7. **1847.** *Hess.* Journal für praktische Chemie von Erdmann, Bd. 40, p. 498. Wiederholung der Angabe Descotils zur Erleichterung der Lösung des Platinerzes, dieses mit 3-4 Th. Zink gut zusammenschmelzen und das Zink mit SO₃ und Wasser aufzulösen, um pulverförmiges Platin zu erhalten. Für grosse Stücke Platinerz ist diese Methode unerlässlich.
8. **1859.** *H. Sainte-Claire-Deville et Debray.* Annales de chimie et de physique, Tome 56, pag. 386. Neues Schmelzverfahren des Platinerzes.

Пятое. Статьи по анализу платиновой руды

а) часть, растворимая в «царской водке»

1. **1814.** *Vauquelin.* Annales de chimie, vol. 89, p. 225.
2. **1828.** *Berzelius.* Poggendorff's Annalen, B. 13, p. 527.
3. **1836.** *Doebereiner.* Zur Chemie des Platins. Stuttgart.
4. **1854.** *Claus.* Beiträge zur Chemie der Platinmetall. Dorpat.
5. **1862.** *Gibbs.* Americ. Journ. of Science and Arts, vol. 34. Ein noch ganz neuer, nicht erprobter Vorschlag zur Analyse der Platinerze.

б) остатки, не растворимые в «царской водке», и осмистый иридий

6. **1804.** *Tennant.* Philosophical Transactions, p. 441.
7. **1814.** *Vauquelin.* Annales de chimie, 89, p. 150.
8. **1823.** *Berzelius.* Poggendorff's Annalen, Bd. 13, p. 527.
9. **1834.** *Woehler.* Poggendorff. Bd. 31. Aufschliessen mit Chlor auf trockenem Wege mit Kochsalz.
10. **1834.** *Persoz.* Annales de chimie et de physique, Tome 55, p. 210, und Journal für praktische Chemie von Erdmann, Bd. 2, p. 473. Aufschliessen mit Schwefel-Natrium.
11. **1844.** *Frémy.* Annales de chimie et de physique, Tome 12, p. 511.
12. **1844.** *Claus.* Bulletin phys. math. de l'Académie de St. Pétersbourg, Tome 3, p. 354.

13. 1846. *Fritzsche*. Bulletin phys. math. de l'Académie de St.Pétersbourg, Tome 5, p. 186.
14. 1854. *Claus*. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat.
15. 1859. *H. Sainte-Claire-Deville*. Annales de chimie et de physique, Tome 56, pag. 386. Aufschliessen mit Baryumhyperoxyd und salpetersaurem Baryt.

Шестое. Об анализе различных синтезированных соединений платиновых металлов

В статьях Берцелиуса, Доберейнера, Клауса и Девиля встречаются единичные сведения по анализу синтезированных соединений платиновых металлов. Синтезу соединений в этой монографии следует отвести отдельную главу.

Седьмое. Статьи, в которых одновременно рассматриваются все платиновые металлы

1. 1803. *Fourcroy* und *Vauquelin*. Annales de chimie, Tome 48, p. 177. Tome 50, p. 5.
2. 1813 u. 1814. *Vauquelin*. Annales de chimie, Tome 88, p. 167. Tome 89, p. 150. Zerlegung des Platinerzes.
3. 1826 u. 1829. *Osann*. Poggendorff's Annalen, Bd. 8, p. 505. Bd. 11, p. 311. Bd. 13, p. 282. Bd. 14, p. 329. Bd. 15, p. 158. Analyse des russischen Platinerzes und neue Metalle darin.
4. 1828 u. 1829. *Berzelius*. Poggendorff's Annalen, Bd. 13, p. 435 und Bd. 15, p. 158. Untersuchung aller Platinmetalle, Analyse des Erzes.
5. 1835. Fr. Doebereiner. Analysirverfahren des Platinerzes.
6. 1836. W. Doebereiner. Zur Chemie des Platins. Stuttgart, 1836. Eigenschaften der Platinmetalle und Analyse.
7. 1844. *K. Клауса*. Химическое исследование уральской платиновой руды и металла рутения. Казани 1844.
8. 1854. *C. Claus*. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat, 1854. Analysirverfahren, neue Verbindungen.
9. 1859. *H. Sainte-Claire-Deville* et *Debray*. Annales de chimie et de physique, 3éme Série, Tome 56, p. 385. Metallurgie und Analyse der Platinmetalle.

Восьмое. Статьи об отдельных платиновых металлах А) О платине

1. 1806. *Proust*. Gehlen, Annalen der Chemie und der Physik, Bd. 1, p. 347. Knallplatin
2. 1806. *Fourcroy* et *Vauquelin*. Gehlen's Annalen, Bd. 1, p. 348. Knallplatin.
3. 1807. *Descotils*. Annales de chimie, vol. 65. Erhielt Platinmohr durch Zusammenschmelzen von 6 Thl. Platinerz mit 4 Thl. Zink und Auflösen der Legirung in verdünnter SO₃. Kannte aber seine Eigenschaften nicht.
4. 1812. *Berzelius*. Schweigger's Annalen, Bd. 7, p. 55 und Bd. 34, p. 81. Oxyde des Platins und Palladiums.
5. 1813 u. 1814. *Vauquelin*. Annales de chimie, Tome 88, p. 167. Tome 89, p. 150. Schweigger's Annalen, Bd. 12, p. 265 und 283. Analyse der Erze.
6. 1817. *Vauquelin*. Annales de chimie et de physique, Tome 5, p. 261 und 392. Schwefelplatin PtS; Verhalten des PtCl₂ in der Hitze, Gewinnung des Chlorürs PtCl und dessen Doppelsalze, schwefelsaures Platinoxidul.
7. 1819. *Clarke*. Gilbert's Annalen, 62, p. 357. Verhalten des Platins vor dem Knallgebläse. Darstellung seiner Legirungen mit Eisen, Kupfer und des Palladiums mit Kupfer und Nickel.
8. 1819. *Clarke*. Gilbert's Annalen, 62, pag. 269. Legirung von 10% Platin mit Gold im Knallgebläse.
9. 1820. *Edmund Davy*. Philosoph. Transactions, pag. 1. Schweigger, Bd. 31, pag. 310. Platinmohr.
10. 1821. *Boussingault*. Annales de chimie et de physique, Tome 16, p. 5. Silicium- Platin, früher für Kohlenstoff-Platin gehalten.
11. 1824. *Berzelius*. Poggendorff's Annalen, Bd. 1, p. 201. Verbindung des Fluors mit Platin.

12. **1828.** *Magnus.* Poggendorff's Annalen, Bd. 14, p. 242. Grünes ammoniakhaltiges Salz.
13. **1829.** *Liebig.* Poggendorff's Annalen, Bd. 17, pag. 101. Hält den Platinmohr für metallisches Platin.
14. **1829.** *Doebereiner.* Schweigger, Bd. 38, p. 322. Ueber Platinmohr.
15. **1830.** *Hünefeld.* Schweigger, Bd. 60, p. 197. Ueber zwei Doppelsalze $ZnCl + PtCl$ und $ZnCl + PtCl_2$.
16. **1830.** *Bonsdorff.* Poggendorff, Bd. 19, p. 337. Doppelsalze des Platins.
17. **1831.** *Abich.* Poggendorff, Bd. 23, p. 309. Beschreibung einer kleinen Platinpresse aus Stahl.
18. **1832.** *Marx.* Schweigger's Journal, Bd. 66, p. 159 und 165. Ueber die Schweissbarkeit des Platins. Ausbesserungsverfahren schadhafte gewordener Platintiegel.
19. **1832.** *Lassaigne.* Annales de chimie médicale, Vol. 8, p. 715 und 585. Ueber die in der Chemie angewendeten Reagentien; über die Jodverbindungen des Platins.
20. **1832.** *Doebereiner.* Annalen der Pharmacie, Bd. 2, p.1.
21. **1833.** *Boussingault.* Annales de chimie et de physique, Tome 53, p. 441. Platinhydrür.
22. **1833.** *Doebereiner.* Annales de chimie et de physique, Tome 53, p.204. Ueber das Herschel'sche Platinsalz.
23. **1833.** *Kane.* Philosophical Magazin, Vol. 2, p. 197. Jodplatin = Pt_2J_3 .
24. **1833.** *Boussingault.* Annales de chimie et de physique, Tome 53, p. 444. Die Legirung aus 1 Thl. Pt. und 4 Thl. Zn. lässt beim Auflösen in SO_3 Platinmohr mit 31% Zink zurück.
25. **1834.** *Mather.* Sillimann u. Dana american. Journ. Vol. 23, p. 257. Chlor-Jodid des Platins.
26. **1834.** *Sobolevsky.* Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 13, p. 42. Poggendorff's Annalen, Bd. 33, p. 99. Ausbeute von Pt. im Ural Arten des Erzes. Metallurgie in Russland.
27. **1834.** *Persoz.* Journ. für pract. Chemie v. Erdm. Bd. 2, p. 473. Annales de chimie et de physique, Tome 55, p. 210. Analyse des Erzes.
28. **1834.** *Brandes.* Annalen der Pharmacie von Geiger und Liebig, Bd. 9, p. 302. Wirkung der Weinsäure und ihrer Salze auf Platinlösungen.
29. **1835.** *W. Doebereiner.* Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 14, p. 10. Chemische Eigenschaften des auf nassem Wege reducirten Platins.
30. **1835.** *Fr. Doebereiner* und *Dr. Weiss.* Liebig's Annalen, Bd. 14, p. 15. Analyse des Platinerzes nach Doebereiner. Herschel'sches Salz. Platinoxid-Natron.
31. **1835.** *Fr. Doebereiner.* Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 14, p.251. Analyse der Platinerze.
32. **1836.** *Zeise.* Annales de chimie et de physique, Tome 63, p. 411. Poggendorff, Bd. 21, p. 497. Ueber Elaylplatin.
33. **1836.** *Kane.* Edinburgh et London philosoph. Magazin, p.219. Doppelsalz v. $ZnCl + PtCl$.
34. **1836.** *W. Doebereiner.* Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 17, p. 67. Platinmohr.
35. **1836.** *W. Doebereiner.* Annalen der Pharmacie von Liebig, Bd. 17, p. 250. Ueber mehrere neue Platinverbindungen. Kaliumplatincyanür. Verhalten des blauen Niederschlages mit salpetersaurem Quecksilberoxydul.
36. **1836.** *W. Doebereiner.* Annalen der Pharmacie von Liebig, Bd. 17, p. 67. Platinmohr.
37. **1837.** *Henry.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 23, p. 140. Ueber die Hemmung der Wirkung der Gase auf Platinschwamm.
38. **1837.** *Simon.* Poggendorff's Annalen, Bd. 40, p. 441. Arsenige Säure zur Platinlösung giebt mit Ammoniak einen lauchgrünen Niederschlag der Arsen enthält.
39. **1837.** *Rammelsberg.* Poggendorff's Annalen, Bd. 42, p. 137. Cyanverb. des Platins, Pallad. und Iridiums.
40. **1837.** *Nicholson.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 62, p. 71. Verbindung des $PtCl_2$ mit Coffein.
41. **1837.** *Mulder.* Natuur en Schoeikundig. Archief, 1837, p. 235. Oenanthylsures Platinoxid.
42. **1837.** *Frick.* Poggendorff's Annalen, Bd. 10, p. 209. Anwendung des Iridiumoxydes zur schwarzen Malerfarbe.
43. **1838.** *Gros.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 27, p. 241. Neue ammoniakhaltige Platinbasen.

44. **1838.** *Fr. Doebereiner.* Annalen der Pharmacie von Liebig, Bd. 28, p. 238. Negirt die Angabe Sobolevsky's, dass aus sauren Platinlösungen (des Erzes) ein reiner Platinsalmiak gefällt werde.
45. **1838.** *Doebereiner.* Journal für practische Chemie von Erdm. Bd. 15, p. 315. Schwefligsaures Platinoxid. $PtO_2 + 2SO_2$.
46. **1839.** *Kuhlmann.* l'Institut, N. 262, p. 496. Wirkung des Platinschwamms, Bildung von Ammoniak aus H und den Sauerstoffverbindungen des N.
47. **1839.** *Zeise.* Annales de chimie et de physique, Tome 72. Poggendorff, Bd. 31, p. 321. Sur l'action de l'acétone sur le deutochlorure de platine.
48. **1839.** *Melly.* Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd.16, p. 232. Platin auf andere Metalle zu befestigen.
49. **1839.** *W. Doebereiner.* Journ. für practische Chemie von Erdmann, Bd. 17, p. 158. Meerschaumpulver mit Platinschwamm zu Platinkugeln und Platinschalen geformt.
50. **1839.** *Gerhardt.* $PtCl_2$ mit Chinin, Strychnin und Chinolin.
51. **1840.** *Zeise.* Poggendorff's Annalen, Ergänzungsheft I, p. 159. Ueber Acechlorplatin nebst Bemerkungen über einige andere Producte der Einwirkung des Platinchlorids auf Aceton.
52. **1840.** *Hofer.* Gazette médicale, 1840, N. 48. Wirkung der Platinsalze auf den Organismus.
53. **1840.** *Knapp.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 42, p. 110. Ueber das kupferrothe Kalium-Platincyanür, erste Andeutung.
54. **1840.** *Reiset.* Comptes rendus, Tome 10, p. 870. Platinbasen (ammoniakhaltige).
55. **1841.** **1843.** *Boettger.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 35, p. 350. Bd. 39, p.175. Bd. 47, p. 342. Platiniren von Messing und Kupfer.
56. **1841.** *Boettger.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 37, pag. 16. Fällung des Platins durch Zink aus $KCl + PtCl_2$ durch Beihülfe von SO_3 .
57. **1841.** *Rogers and Boyé.* Transac. of the americ. Philosoph. Society, Vol. 21. Erdmann's Journ. für practische Chemie, Bd. 26, p. 150. Eine eigenthümliche Platinverbindung $5(PtCl_2 + HCl) + 2NO_2 + 10H_2O$ entstanden aus trockenem $PtCl_2$ und starkem Königswasser.
58. **1842.** *Wittstein.* Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 44, Buchner's Repertorium, Bd. 24, p. 45. Platinoxid aus schwefelsaurem Platinoxid.
59. **1842.** *Knapp.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 42, p. 10. Cyanverbindungen des Platins.
60. **1842.** *Lutton und Schnederman.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 42, p. 316. Schwefligsaure Doppelsalze des Platinoxiduls.
61. **1842.** *Himly.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 43, p. 152. Verhalten des $KCl + PtCl_2$ zu unterschwefligsaurem Natron.
62. **1842.** *Millon.* Comptes rendus, Tome 14, p. 906. Platin löst sich nur in Königswasser, das NO_4 enthält.
63. **1842.** *Knapp.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 42, p. 110 und Bd. 43, p.113. Cyanverbindungen des Platins.
64. **1843.** *Gerhardt.* Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 28, p. 66. Platinchlorid mit Chinin.
Bd. 28, p. 75. Platinchlorid mit Strychnin.
Bd. 28, p. 78. Platinchlorid mit Chinolin.
65. **1843.** *Doebereiner.* Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 29, p. 451. Wirkung des Platinmohrs auf Mannit, Glycerin und Zucker.
66. **1843.** *Blyth.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 50, p. 29. Einwirkung des $PtCl_2$ auf Narcotin.
67. **1843.** *Millon et Reiset.* Comptes rendus, Tome 16, pag. 1190. Contactversuche. Platinschwamm gemischt mit Weinsäure verbrennt sie schon bei $160-250^\circ$.
68. **1844.** *Reiset.* Comptes rendus, Tome 18, p.1103. ammoniakhaltige Platinbasen.
69. **1844.** *Doebereiner.* Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 53, p. 145. Wirkung des Platinschwamms auf Wein-Trauben- und Bernsteinsäure.
70. **1844.** *Pleischl.* Poggendorff's Annalen, Bd. 63, p. 111. Ueber Blasenbildung der Platengefäße.

71. **1844.** *Claus.* Bulletin Phys. math. Tome 3, p. 38. Erste Arbeit über Platin und Platinrückstände.
72. **1844.** *Reiset.* Annales de chimie et de physique, 3ème série, Tome 11, p.477. Platinbasen.
73. **1844.** *Marchand.* Journ. für pract. Chemie von Erdmann, Bd. 33, p. 385. Ueber das specifische Gewicht des Platins. Wichtiger Artikel.
74. **1844. 1845. 1847.** *Peyrone.* Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 51, p. 1. Bd. 55, p. 205. Bd. 61, p.178.
75. **1845.** *Elsner.* Chemie von Erdmann, Bd. 35, p. 310. Ueber Trennung des Platins vom Zinn.
76. **1845.** *W. Doebereiner.* Poggendorff's Annalen, Bd. 64, pag. 94. Neue Beiträge zur Dynamik des Platinschwamms.
77. **1846.** *Osann.* Poggendorff's Annalen, Bd.69, pag. 453. Untersuchung des Platinrückstandes.
78. **1846.** *Knapp und Schnedermann.* Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 37, p. 461. Doppelcyanüre des Platins.
79. **1846.** *Fresenius.* Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 59, p. 117-128. Löslichkeit des NH_4Cl + PtCl_2 in Alkohol von 97° . 1 Thl. in 12083 Thl.
80. **1846.** *Unger.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 59, p. 58. PtCl_2 mit Guanin.
81. **1847.** *Liebig.* Annalen der Pharmacie von Liebig. Bd. 62, p. 309. PtCl_2 mit Kreatinin.
82. **1847.** *Fritzsche.* Bulletin phys. math. de St. Pétersbourg, Tome 6, p. 250. PtCl_2 mit Harmin.
83. **1847.** *Glasson.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 61, p. 340. PtCl_2 mit Theobromin.
84. **1847.** *Raewsky.* Comptes rendus, Tome 24, p. 1151, Tome 24, p. 794, Tome 26, p. 424. Ammoniakhaltige Platinbasen.
85. **1847.** *Hess.* Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 40, p. 498. Schmelzen von Platin mit Zink zur leichteren Bearbeitung.
86. **1847.** *Nicholson.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 62, p. 71. PtCl_2 mit Caffein.
87. **1848.** *Raevsky.* Comptes rendus, Tome 27, p. 609. PtCl_2 mit Nicotin.
88. **1848.** *Hoffmann,* Quarterley Journal of the chemic. Society of London, Vol. 1, p. 159. Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 67, p. 128-174. PtCl_2 mit den Anilinbasen.
89. **1848.** *Hittorf.* Poggendorff's Annalen, Bd. 72, pag. 481. Oxidation des Platins in schmelzendem Salpeter bei einem Starken elektrischen Strom. Blaue Verbindung.
90. **1848.** *Laurent.* Annales de chimie et de physique, 3ème série. Tome 24, p. 302. PtCl_2 mitgechlortem Cinchonin.
91. **1848.** *Frankland und Kolbe.* Liebig's Annalen. Bd. 65, p. 271-286. Kyanaethin-Platinchlorid.
92. **1848.** *Merk.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 66, p. 123. Papaverin-Platinchlorid.
93. **1849.** *Raewsky.* Annales de chimie et de physique, 3ème série. Tome 25, p. 332. Nicotinplatinchlorid.
94. **1849.** *Boedecker.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 69, p. 42. Platinchlorid mit Pelosin und Berberin.
95. **1849.** *Schrötter.* Bericht der Wiener Academie, p. 303. Platin entzündet sich in Phosphordampf zu PtP ; ebenso Palladium.
96. **1849.** *Wurtz.* Comptes rendus, Tome 28, p. 223. Chlorplatin mit Methyl- und Aethylamin.
97. **1849.** *Salvétat.* Annales de chimie et de physique, 3ème série. T. 25, p. 342. Platin als graue Porzellanfarbe.
98. **1849.** *Nicholson.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 71, p. 79-105. Chlorplatin mit Strychnin.
99. **1849.** *Rochleder.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 71, p.8. Mit Formylin.
100. **1849.** *Blyth.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 70, p. 73. Mit Coniin.
101. **1849.** *Wertheim.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 70, p. 58. Mit Piperin.
102. **1849.** *Quadrat.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 70, p. 300-303.
103. **1849.** *Gerhardt.* Comptes rendus des trav. chim. 1849. Liebig's Annalen. Bd. 76. p. 307. Platinbasen.
104. **1850.** *Wurtz.* Annales de Chimie et de physique, 3ème série. Tome 30, p. 443. Platinbasen.

105. **1850.** *Gerhardt.* Comptes rendus des travaux chim. 6me année 273-284. Platinbasen.
106. **1850.** *Laurent et Gerhardt.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 73, p. 223. Comptes rendus des trav. chimie 1849. Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 46, p. 451. Wirkung des Ammoniaks auf $PtCl_2$.
107. **1851.** *Bucton.* The Quarterley Journal of the chem.. Society, Vol. 4, p. 26. Diplatosamin + Cyan.
108. **1851.** *Genth.* Keller und Tiedemann's Nordamerikanische Monatsberichte, Bd. II, p. 8. Ann. der Pharm. Bd. 80, p. 276. $Co_2O_3, 3NH_4Cl + 2PtCl_2$.
109. **1851.** *Stenhouse.* Liebig's Annalen der Pharm.. Bd. 78, p. 24. Chlorplatin mit Spartein.
110. **1851.** *Anderson.* Liebig's Annalen der Pharm.. Bd. 77, p. 341. Chlorplatin mit Codein.
111. **1851.** *Chaudet.* Phil. Magazin and Journ. of Sciences, 4 Series, Vol. 2, p. 253. (Eigenthümliche Verbindung.)
112. **1851.** *Hoffmann.* Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 78, p. 253. Tetraethylammonium-Platinchlorid.
113. **1852.** *Andrews.* Chemical. Gazette, p. 379. Bestimmung des Atomgewichtes.
114. **1852.** *v. Babo und Hirschbrunn.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 84, p. 10-32. Sinkalin-Chlorplatin.
115. **1852.** *Knop.* Pharmaceutisches Centralblatt. Vermuthet, dass alles Platinmohr durch Alkohol dargestellt, Aethylverbindungen enthalte.
116. **1852.** *Buckton.* Quarterly Journal of the Chem.. Society of London, Vol. 5, p. 213. Verbindung des Diplatosaminchlorür mit $PbCl, ZnCl, CuCl$ und $HgCl$.
117. **1853.** *Jevreinoff.* Polytechnisches Centralblatt, p. 509. Platinlösung zum Platiniren.
118. **1854.** *Buckton.* Quarterly Journal of the Chemical Society of London, Vol. 7, p. 22. Rhodanverbindungen des Platins.
119. **1854.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 13, p.97. Platinbasen.
120. **1854.** *How.* Quarterly Journ. of the Chemical Society of London, Vol. 7, p. 48. Salpetersäure und platinhaltiges Silber.
121. **1855.** *Anderson.* Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 96, p. 199. Verbindung des Pyridins und Picolins, in welchen 2 Aeq. H weniger sind.
122. **1855.** *Schaffarick.* Sitzung der Academie der Wissenschaften zu Wien. Berichte B. 17, p. 17-91. Doppelcyanüre des Platins.
123. **1855.** *Clementi.* Il nuovo Cimento, compilato da Matteuci e Piria. Hält den Niederschlag, den Jodcalium in Platinlösung giebt, für Pt_2J_3 .
124. **1855.** *Anderson.* Philosoph. Magazin, 4 série. Vol. 9, p. 115. $PtCl_2$ mit Picolin und Collidin und ihre Abkömmlinge.
125. **1855.** *Mallet.* Sillimann und Dana Americ. Journal. Vol. 20, p. 340. Krystallform des geschmolzenen Platins.
126. **1855.** *Boettger.* Polytechnisches Centralblatt. Ueber Platinirung.
127. **1856.** *Caranza.* Comptes rendus. Tome 42. p. 344. Fixage de platine.
128. **1856.** *Grimm.* Annalen der Pharmacie. Liebig. Bd. 99. p. 95-96. Platinbasen.
129. **1856.** *Salm – Horstmar.* Poggendorff's Ann. Bd. 99, p. 638. Chlorplatin-Chloraluminium.
130. **1856.** *Weselsky.* Bericht der Sitzungen der Academie zu Wien. Bd. 20. Sesquiverbindungen des Cyans mit Pt. – p. 282.
131. **1856.** *Keferstejn.* Kopp und Liebig's Jahresbericht. Krystallform der Platinbasen, der Doppelsalze des Rhodiumsesquichlorürs und Iridiumsesquichlorürs mit Chlorammonium.
132. **1857.** *Köttig.* Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd.71,p. 190. Schmelzen von Platinblech mit Salpeter im Porcellantiegel.
133. **1857.** *Sella.* Memorie della R. Accademia della scienze di Torino (2) 18. Krystallgestalt der Salze von Peyrone.
134. **1857.** *Sainte-Claire Deville et Caron.* Comptes rendus. Bd. 44, p. 1101. Einige Eigenschaften von Platinmetallen.
135. **1857.** *Hoffmann.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 103. p. 357. Verbindungen von $PtCl_2$ mit Ae_3P, Ae_3As, Ae_3Sb .

136. **1857.** *Bertin*. Comptes rendus. Tome 44. p. 1273. Sur la formation de l'eau par l'électrode de platine.
137. **1857.** *Mucklé und Woehler*. Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 104. p. 368. Wirkung des Cyankaliums auf die Doppelsalze des Platins und des Iridiums.
138. **1858.** *Martius*. Annalen der Pharmacie von Liebig. Bd. 109. p. 79. Borplatin.
139. **1858.** *Noguès*. Comptes rendus, Tome 47. p. 332. Platindraht mit H lange Zeit behandelt und krystallinisch.
140. **1858.** *Newton*. Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 143, p. 415. Erhielt ein Patent zum Schmelzen von Platin.
141. **1858.** *Thann*. Sitzung der Academie zu Wien. Bd. 31. p. 13-25. Platincyanäthyl.
142. **1858.** *Henke*. Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 106. p. 272. Platinchlorid und Benzotrinitril.
143. **1858.** *Brunner*. Poggendorff's Annalen. B. 105. p. 496. Liebig's Annalen der Pharmacie. B. 109. p. 258. Platinmohr von grosser Wirksamkeit dargestellt durch dutes reducirtes Eisenpulver.
144. **1858.** *Claus*. Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 107. p. 129. Ueber allgemeine Verhältnisse der Platinmetalle³⁸.
145. **1859.** *Wild*. Archiv der Pharmacie. Bd. 148. p. 112. Kupfer und Messing zu platiniren.
146. **1859.** *Knop*. Chemisches Centralblatt. Platinsalmiak absorbiert Stickgas.
147. **1859.** *Sainte-Claire Deville et Debray*. Comptes rendus. Annales de chimie et de physique. 3-ème série. Tome 56, p. 385. Grosse Arbeit über das neue Schmelzverfahren.
148. **1859.** *Bleekerode*. Poggendorff's Annalen. Bd. CIII. p. 656. Analyse eines Platinerzes aus Borneo.
149. **1859.** *Dullo*. Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 78. p. 369. Durch starken Druck kann das Lösungsvermögen des Königswassers gegen Platinerz erhöht werden.
150. **1859.** *Knop*. Chemisches Centralblatt. 1859. p. 241 und 362. Ueber das Explodiren des Platinsalmiaks welcher Stickstoff enthält.
151. **1861.** *Lang*. Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 83. p. 272 und 415. Revision der schwefligsauren und salpetrigsauren Doppelsalze des Platins.
152. **1861.** *Gibbs*. Sillimann Americ. Journal (2) Bd. 31. p. 68. Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 120. p. 99. Neue Methode das Osmium-Iridium aufzuschliessen und zu bearbeiten.

Б. Статьи о палладии.

1. **1803.** *Chenevix*. Philosophical Transactions. Die Entdeckung und Ankündigung. Versuche von Chenevix das Metall künstlich darzustellen. – Viele Legierungen des Palladiums mit Silber, Platin, Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth, Arsen.
2. **1804.** *Wollaston*. Philosophical Transactions. p. 419.
3. **1805.** *Wollaston*. Philosophical Transactions. p. 316.
4. **1809.** *Wollaston*. Beschreibung und Entdeckung über das Vorkommen gediegenen Palladiums im Golde von Brasilien.
5. **1810.** *Cloud*. Gilbert's Annalen. Bd. 36. p. 300, auch Schweigger Bd. 1, p. 370. Vorkommen in Brasilien mit Gold in Zacotinga und Condonga mit Eisenglanz gemengt.
6. **1813.** *Vauquelin*. Annales de chimie. Tome 88. p. 167.
7. **1828.** *Berzelius*. Poggendorff's Annalen. Bd. 13. p. 454.
8. **1829.** *v. Zinken*. Poggendorff's Annalen. Bd. 16. p. 491. Benecke und Rieneckers Arbeit über das Selen-Palladium bei Tilkerode im Harze.
9. **1830.** *Bonsdorff*. Poggendorff's Annalen. Bd. 19. p. 347. Bromverbindungen des Palladiums.
10. **1837.** *Johnson*. Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 11. p. 147.
11. **1837.** *Berzelius*. Poggendorff. B. 35. p. 514. Vorkommen mit viel Gold und wenig Silber in Oro pudre aus der Capitania Porpez in Südamerika, 10% enthaltend.
12. **1838.** *Lassaigne*. Journal de chimie médicale, p. 319 – 351. Bestimmung des Jods in der Vareksoda durch Palladiumchlorür.

³⁸ Под этим годом значилась также работа: «Knorr und Schnedermann. Liebig's Annalen. Doppelcyanüre». Эта статья относится к 1847 г., но там она не приводилась (А.Бутлеров)

13. **1838.** *Lassaigne.* Journal de chimie médicale. Tome 11. p. 57. Jodverbindung des Palladiums.
14. **1840.** *Fallenberg.* Poggendorff's Annalen. Bd. 50. p. 62. Ueber Schwefel und Chlorpalladium.
15. **1841.** *Biewend.* Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 23. p. 258. Schweissbarkeit des Palladiums.
16. **1843.** *Cock.* Philosoph. Magazin. Vol. 23, p. 16. Annalen der Chemie und Pharmacie von Woehler und Liebig. Bd. 49. p. 236. Darstellung des Palladiums aus dem brasilianischen Golde.
17. **1844.** *Fehling.* Annalen der Chemie und Pharmacie von Woehler und Liebig. Bd. 39. p. 110. Rothes Palladchlorür – Ammoniak.
18. **1848.** *Fischer.* Poggendorff's Annalen. Bd. 74. p. 115. Schwefligsaures Doppelsalz des Palladiums.
19. **1848.** *Idem.* **1847.** Poggendorff. Bd. 71. p. 431. Zur Geschichte des Palladiums, sehr wichtig.
20. **1848.** *Clarke.* Gilberts Annalen. Bd. 62. p. 359. Einige Legierungen des Palladiums mit Nickel, Baryum.
21. **1853.** *Hugo Müller.* Ueber die Palladiumbasen. Inauguraldissertation. Göttingen. Wichtige Abhandlung über die ammoniakhaltigen Basen.
22. **1853.** *Boettger.* Beiträge. Bd. 2, 17. Es fällt H_3P das Palladium aus seiner Lösung, nicht andere Platinmetalle.
23. **1859.** *Boettger.* Poggendorff's Annalen. Bd. 106. p. 495. Verhalten eines mit Palladiumchlorür befeuchteten Papiers gegen verschiedene Gase – Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure etc.

В. Иридий.

1. **1803.** *Descotils.* Annales de chimie. Tome 48, p. 153. Collet Descotils, Ingénieur de mines, sa notice sur la cause de couleurs différentes qu'affectent certains sels de platine, présentée à classe des sciences mathématiques et physiques de l'Institut dans la séance du 3 Vendémiaire an XII (26. Septembre 1803).
2. **1803** und **1806.** *Vauquelin* et *Fourcroy.* Annales de chimie 48 et 50, p. 5. – Ueber denselben Gegenstand. Controle der Arbeit von Descotils – fanden ein neues, nicht bekanntes Metall in den Platinrückständen.
3. **1804.** *Smithson Tennant.* Philosoph. Transactions p. 411, auch Gehlen's Journ. Bd. 5, p. 166, ist der Entdecker des Iridiums und des Osmiums in den Platinrückständen. – Wichtige Arbeit.
4. **1813.** *Vauquelin.* Annales de chimie. Bd. 89, p. 150 und 225.
5. **1828.** *Berzelius.* Poggendorff's Annalen. Bd. 13. p. 463. Artikel Iridium, stellt die chemischen Verhältnisse dieses Metalls fest.
6. **1834.** *Lassaigne.* Annales de chimie médicale. Tome 11, p. 62. Verbindung des Iridiums mit Jod.
7. **1834.** *Frick.* Poggendorff's Annalen. Bd. 31. p. 17. Anwendung des Iridiumoxydes als schöne schwarze Porcellanfarbe.
8. **1837.** *Bunsen.* Annalen der Pharmacie von Liebig. Bd. 23. p. 205. Schmelzen des Iridiums mit Kohle vor dem Knallgebläse.
9. **1844.** *Claus.* Bulletin scientifique de l'Académie des sciences à St. Pétersbourg. Tome 3, p. 38. Ueber das Iridium im Allgemeinen, besonders über das blaue Oxyd.
10. **1846.** *Claus.* Bulletin de l'Académie des St. - Pétersbourg. Tome V, p. 241. Iridium verglichen mit dem Ruthen.
11. **1847.** *Claus.* Bulletin de St. - Pétersbourg. Tome 6, p. 273. Verhalten der Iridiumlösung gegen salpetersaures Silberoxyd und gegen die Salze der SO_2 .
12. **1847.** *Fellenberg.* Poggendorff's Annalen. Bd. 41. p. 210. Bd. 44. p. 220. Aufschliessen des Osmium-Iridiums mit Schwefel und kohlen-saurem Alkali.
13. **18 ?** *Karmrodt* und *Uhrlaub.* Annalen der Pharmacie. Liebig. Bd. 81, p. 21. Ueber ein neues Iridiumsalz, das Natrium-Iridiums-esquichlorür.
14. **1852.** *Skoblikoff.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 10, p. 25. Recherches sur quelques combinaisons nouvelles d'Iridium. Iridiumbasen.

15. **1854.** *Claus.* Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. Besondere Schrift, - Iridiums Salze, Reactionen, Reinheit des Metalls, Gewinnung, Iridiumbasen.
16. **1857.** *Oppler.* Dissertation. Göttingen. Jodverbindungen des Iridiums.
17. **1860.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. - Pétersbourg. 2ème série. Tome 2, p. 153. Iridium Verglichen mit dem Rhodium. S. auch die beim Osmium angeführten Abhandlungen über das Osmium-Iridium.

Г. Родий.

1. **1804.** *Wollaston.* Philosophical Transaction. Erste Entdeckung und Angabe der Haupteigenschaften.
2. **1813.** *Vauquelin.* Annales de chimie. Tome 88, p.167. Einiges über das Rhodium und Palladium.
3. **1820.** *Faraday* und *Stodart.* Gilbert's Annalen. Bd. 66, p. 197. Schmelzversuche. 1 – 2% Rhodium zu Stahl, wodurch dieser sehr an Härte gewinnt.
4. **1823.** *Berzelius.* Poggendorff's Annalen. Bd. 13, p. 437. Artikel Rhodium. Bestimmung des Atomgewichtes und der Verbindungsverhältnisse.
5. **1826.** *Thomson.* Schweigger's Annalen. Bd. 47, p. 62. Misslungene Versuche das Atomgewicht des Iridiums und Rhodiums zu bestimmen.
6. **1830.** *Fischer.* Poggendorff's Annalen. Bd. 18, p.257. Phosphorsaures Rhodiumoxyd.
7. **1838.** *Biewend.* Journal für praktische Chemie von Erdmann. Bd. 15, p. 126. Falsche Constitution des Natriumdoppelsalzes.
8. **1840.** *Fellenberg.* Poggendorff's Annalen. Bd. 50, p. 60. Darstellung des Schwefelrhodiums und aus diesem, durch trockenes Chlor, der Chlorverbindung. Auch auf Palladium und Iridium anwendbar.
9. **1844.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 2, p. 158. Fällung der Ruthenlösung durch Kalk, besonders durch borsaures Natron, Letzteres als Trennungsmetall von den anderen Platinmetallen.
10. **1854.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 13, p. 94. Ueber eine ammoniakhaltige Rhodiumbase.
11. **1854.** *Claus.* Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. Ueber Darstellung, Reinheit, Reactionen und Salze des Rhodiums.
12. **1860.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg 2ème série. Tome 2, p.158. Rhodiumoxyde und Salze, besonders Sauerstoffsalze.

Е. Осмий.

1. **1803** und **1804.** Die beim Iridium erwähnten Abhandlungen von *Descotils*, *Fourcroy* und *Vauquelin*, besonders aber die von *Smithson Tennant*, Philosophical Transactions 1804.
2. **1817.** *Laugier.* Schweigger's Annalen. Bd. 19, p. 70. Darstellung der Säure aus den Platinrückständen.
3. **1828.** *Berzelius.* Poggendorff's Annalen. Bd. 13, p. 527. Atomgewicht und Verbindungen.
4. **1834.** *Woehler.* Poggendorff. Bd. 31, p.161. Behandeln mit Chlor in einer erhitzten Röhre bei Gegenwart von Kochsalz.
5. **1844.** *Fremy.* Comptes rendus, № 4, 22 Janvier. Annales de chimie et de physique, décembre 1844, p. 457. Aufschliessen des Osmium-Iridiums, osmige Säure und osmigsäure Salze.
6. **1844.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 3, p. 354. Ueber denselben Gegenstand, osmigsaurer Baryt. Analysen.
7. **1846.** *Fritzsche.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 5, p. 186. Aufschliessungsmethode des Osmium-Iridiums.
8. **1847.** *Fritzsche* und *H. Struve.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 6, p. 81. Ueber Osman-osmiumsäure und deren Salze.

9. **1847.** *Dr. Fr. Braueell.* De acidi Osmici in homines et animania effectu, Commentatio physiologica. Casani 1849. Eine interessante Schrift über die Wirkungen der Osmiumsäure auf den Organismus.
10. **1852.** *Butlerow.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Vol. 10, p.177. Oxydationsversuche mit Osmiumsäure, Einwirkung auf Zucker, Gummi, Amylum, Indigo, Salicin, - sehr reine Oxydationsphasen.
11. **1854.** *Fremy.* Comptes rendus. Tome 38, p.1008. Eine neue Methode das Osmium-Iridium zu bearbeiten durchs Erhitzen desselben in Porcellanröhren und Hinüberleiten von atmosphärischer Luft.
12. **1854.** *Claus.* Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. Aufschliessen des Osmium-Iridiums. Darstellung der Säure. Reactionen des Osmiumchlorides, Cyanverbindungen.
13. **1858.** *Genth und Gibbs.* Sillim.-Dana American. Journal. Vol. 25, p. 248. Osmiumbase.
14. **1860.** *Eichler.* Bulletin des naturalistes de Moscou. Année 1859. Tome I, p. 132. Ueber einige Anomalien, welche die Osmiumsalze zeigen.
15. **1860.** *Martius.* Ueber die Doppelcyanüren des Osmiums. Inauguraldissertation. Annalen der Chemie und Pharmacie von Woehler und Liebig. Bd. 107, p. 357 – 382. Göttingen.
16. **1860.** *Gibbs.* Sillim Americ. Journal. Vol. 29, p. 427. Osmiumverbindungen. Reaction des Rithens.
17. **1863.** *Эмилъ Якоби.* Монографія металла Осмія. Диссертація. С. Петербургъ. **1863.** *Emil Jakobi,* Monographie des Osmiummetalls. Dissertation.
18. **1863.** *Claus.* Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle von Claus (Schluss). Ueber das Osmium von Jacobi. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. 1863.

Ж. Рутений.

1. **1844.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 3, p. 311. Lettre du D^r. Claus á M^r. Hess sur un nouveau metal Ruthenium. Erste Nachricht über Entdeckung und Angabe der charakteristischen Merkmale seiner Verbindungen.
2. **1846.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 5, p. 241. Genauere Beschreibung des Rutheniums und Vergleich mit dem Iridium.
3. **1844.** *Claus.* Химическое исслѣдованіе остатковъ уральской платиновой Руды и новаго металла Рутенія. Казань. (Chemische Untersuchung der Rückstände des uralischen Platinerzes und neuen Metalles Ruthenium. Kazan. 1844. Eine Brochüre, welche nicht im Buchhandel erschien ist, aber einen vollen Demidow'schen Preis von 1000 Banco-Rublen erhalten hat. In dieser Schrift sind die Arbeiten des Verfasser über Platinrückstände und Ruthen zusammengestellt.
4. **1845.** *Osann.* Poggendorff's Annalen. Bd. 64, p. 208. Ossan erklärt, dass das Ruthen von Claus nichts anderes als sein 1828 entdecktes Polin ist.
5. **1845.** *Claus.* Poggendorff's Annalen. Bd. 64, p. 622. Zurückweisung der Behauptung von Ossan.
6. **1845.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome V, p. 182. Kritik der Osann'schen Arbeit von 1828.
7. **1854.** *Claus.* Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. Darstellung, Reactionen der Lösung. Cyanverbindungen.
8. **1854.** *Fremy.* Comptes rendus. Tome 38, p. 1008. Darstellung des Ruthenoxydes RuO₂ in der Krystallform von Zinnstein, SnO₂.
9. **1859.** *Sainte-Claire-Deville et Debray.* Annales de chimie et de physique. 3ème série. Tome 56, p. 386. – Genaue Bestimmung des sp. Gewichtes des Ruthens. Analysen vieler Arten Osmium-Iridiums. Diese Arbeit ist eine allgemeine, sie bezieht sich mehr oder weniger auf alle Platinmetalle wie die Arbeiten von *Berzelius*, *Doebereiner* und *Claus*.
10. **1859.** Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. 2ème série. Tome I, p. 97. Ruthenhypersäure.
11. **1861.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 4, p. 453-483. Ruthenbase, Ruthensalze.

ПРЕПЪЯ ГЛАВА

МЕПЛАЛУРТУЯ ПЛАТИНЫ,

или превращение «сырьѣ» руды в ковкий металл, поддающийся обработке

Кто первым научился из платиновой руды получать чистый металл – неизвестно. В то же время из сообщений Вуда Браунриггу можно с уверенностью заключить, что аборигены Южной Америки и/или испанские завоеватели владели искусством изготовления из платиновой руды таких предметов, как кольца, цепочки, табакерки и другие изделия. Отсюда следует вывод, что либо эти мастера умели плавить руду; либо – что уж совсем невероятно – грубым американцам пришла идея получать ковкую платину способом, позднее распространенным в Европе, то есть путем прессования платиновой губки (платиновые порошки получали прокаливанием двойных солей хлороплатины и аммиака).

Методы, применявшиеся в Европе 23 года спустя после первого открытия руды и позволявшие делать небольшие предметы из платины, включали прессование, прокатку и обработку молотком платиновой губки. Первым, кто начал применение этих методов, был де Л'Исля. В 1774 году Морво повторил опыт де Л'Исля, однако он разработал свой метод, лучше и целесообразнее, чем у де Л'Исля. Метод Морво заключался в том, что платиновую руду он плавил со свинцом, свинец из полученного сплава отгонял, а затем остаток опять плавил, но уже с мышьяком и костью золой. Он очень расхваливал этот способ в письме Бюффону. Вслед за Морво путем плавления платины с мышьяком Эшард также изготавливал из платины маленькие предметы, а Рошон аналогичным образом получил сплав платины с оловом и медью, из которого он сделал очень большое фокусирующее зеркало. Жанетти довел процесс плавления платиновой руды до совершенства и учредил в Париже платиновую фабрику, на которой изготавливали не только платиновую посуду для химических целей, но и изящные кофейники, светильники, драгоценности, предподносимые королям, высокохудожественные часовые цепочки. Процесс плавления, который, судя по экспериментам первых создателей химической истории платины – Шеффера⁴¹⁾, Льюиса⁴²⁾ и Маргграфа, вероятно, каким-то образом попал в Европу из Америки, просуществовал здесь (в Европе – Н.Ф.) недолго. Он был полностью вытеснен выше упомянутым процессом прессования, который в большом масштабе применяли Бреан и Вокелен на своем великолепном заводе, которой они открыли в Париже для получения платины и с которым Жанетти конкурировать не смог.

Практически одновременно с Жанетти Волластон в Лондоне также основал платиновую фабрику, где делали хорошие, красиво обработанные предметы из платины для химических целей, но другим способом, который был долгое время засекречен и опубликован только в 1829 году, незадолго до смерти Волластона. Между тем несколько позднее горный инженер П.Г. Соболевский⁴³⁾ в Санкт-Петербурге, ничего не зная о методе Волластона и Бреана, разработал свой, оригинальный процесс прессования для получения платины из платиновой руды, добываемой в больших количествах на Урале, причем этот процесс в главных чертах совпадал с методами, предложенными выше названными металлургами. Тот факт, что различные химики, независимо друг от друга, наталкивались на один и тот же метод получения чистой платины, по всей видимости, обусловлен свойством платинового порошка при трении, прессовке и/или ковке спекаться и приобретать металлический блеск, и это свойство было замечено на самой ранней стадии изучения платины.

Итак, существует два основных метода превращения руды в ковкую платину: процесс плавления, который мы хотим назвать именем искусного фабриканта Жанетти, и процесс прессования, названный нами именем Волластона.

Процесс Жанетти – процесс плавления

Некто Шабанон, владевший платиновыми слитками, поручил искусному парижскому ювелиру Жанетти, прибывшему во Францию из Мадрида (в Испании он был учителем химии), изготовить из этих слитков различные драгоценности. Жанетти превосходно справился с поставленной перед ним задачей. Будучи интеллигентным человеком, Жанетти, занявшись новым для него делом, не смог выяснить у Шабанона, как были получены слитки платины, и потому он занялся собственными исследованиями. С большими затратами денег и времени ученый не только разработал свой метод, но и довел его до совершенства. Подробности своего метода сам изобретатель рассказал членам комиссии, состоящей из Бертолле⁴⁴⁾ и Пельтье⁴⁵⁾, которые, в свою очередь, доложили о процессе Жанетти членам Парижской Академии. Комиссии очень понравился Жанетти и его изобретение, и они предложили дать ему национальную премию (за это открытие – Н.Ф.). В докладе собственно словами Жанетти его метод описан так:

«Платиновую руду надо размешать с водой и золой, чтобы освободить ее от пустой породы и – частично – от железа. После этого я беру 3 части платиновой руды, 6 частей белого мышьяка в виде порошка и 2 части очищенного поташа и тщательно перемешиваю. Затем я помещаю тигель вместимостью 40 частей в мою печь, и когда тот хорошо раскалится, переносу в него одну треть приготовленной смеси и даю хорошее пламя. После этого я добавляю вторую треть смеси и, наконец, последнюю, причем каждую порцию перемешиваю с содержимым тигля платиновым шпателем. Затем я даю сильное пламя. Убедившись, что смесь полностью расплавилась, я вынимаю свой тигель из пламени и даю ему остыть. Разбиваю холодный тигель и собираю хорошо выплавленные корольки металла, которые, однако, притягивают магнит. Я измельчаю их и расплавляю повторно аналогичным образом; и если после второго плавления полная очистка от железа не произошла, веду плавку в третий раз (само собой разумеется, с добавлением мышьяка и поташа). Как правило, необходимо повторить процесс плавления два раза. Если я вынужден провести процесс в третий раз, то я объединяю 2 предыдущие плавки, чтобы сэкономить тигель и уголь».

«После этой первой операции я беру тигель с плоским дном такого размера, который позволяет получать расплавленные платиновые диски диаметром 3,25 дюйма. Я нагреваю тигель до температуры «красного каления» и вношу в него шихту, состоящую из 3 частей плавленной с мышьяком измельченной платиновой руды, такого же количества мышьяка и приблизительно 1 части очищенного поташа. Когда я уверен, что шихта полностью расплавилась, я снимаю свой тигель с огня и устанавливаю его для охлаждения на горизонтальное – по возможности – основание, чтобы при остывании получались пластины (диски) одинаковой толщины. Далее я разбиваю тигель и получаю чистую платину массой «3 части и 3 унции». Я заметил, что чем больше мышьяка соединяется с платиной, тем легче и быстрее идет ее очищение. Потом мои диски помещаются в муфельную печь, которая должна быть немного выше по размеру, чем диаметр диска, и располагаются там внутри наклонно относительно стенки печи; я ставлю таким способом 3 пластины на любую сторону; даю сильное равномерное пламя так, чтобы муфель во всех своих частях прогревался равномерно, и закрываю печь в тот момент, когда начинает испаряться мышьяк. Это равномерное каление должно соблюдаться до конца операции, потому что перегрев (даже на какой-то момент) может разрушить все усилия, которые до сих пор были приложены. Процесс испарения длится 6 часов, в течение которых я слежу за тем, чтобы сохранить необходимую степень нагрева и обеспечить его равномерность, а далее я помещаю его (слиток – Н.Ф.) в обычное масло (в течение того же времени), выдерживаю в порядочном жару, чтобы масло сгорало, и я продолжаю эту операцию до тех пор, пока этот слиток, не перестает парить, и я усиливаю нагревание. Пар мышьяка имеет металлический блеск. Без этого агента я бы не смог получить платину в ковкой форме.

Если все указанные предварительные операции были выполнены хорошо, то процесс длится только восемь часов. Затем я помещаю свои пластины в азотную кислоту и кипячу, после чего я переношу их в дистиллированную воду и вновь кипячу до тех пор, пока кислоты больше не останется. Я кладу несколько пластин друг на друга, насколько возможно нагреваю их и кую. При этом я сомневаюсь: может быть, проводить этот первый нагрев в тигле, чтобы никакие примеси не перешли в мои слитки, которые до первого совместного прессования являются только губчатой массой. Следующее нагревание я веду на открытом пламени и делаю сначала четырехугольные куски, которые я со всех сторон проковываю более или менее длительное время, после чего они приобретают округлость, становятся объемными».

Члены комиссии Бертолле и Пельтье советовали брать для очищения руды вместо мышьяковой кислоты фосфорную кислоту и уголь. Они провели опыт, результаты которого оказались весьма положительными, однако фосфорная кислота в то время была еще дорогой, хотя само предложение было вполне разумным и достойным применения.

С теоретической точки зрения в процессе плавления платиновая руда – насколько это возможно – освобождается от примесей неблагородных металлов, таких, как медь и железо, а также от минералов иного типа, например, содержащих хром и железо, от кремнезема и т.п., но от сопутствующих платине примесей платиновых металлов (иридия, родия, палладия) очистка не происходит. Четвертый платиновый металл – осмий в процессе длительного нагревания платины с целью удаления мышьяка, скорее всего, основная его часть, улетучивается в виде осмиевой кислоты. Кроме того, в предметах, изготовленных из такой платины, должно содержаться некоторое количество рутения, потому что осмистый иридий, присутствующий в руде, в процессе прессования (см. ниже) переходит в нерастворимый в кислотах остаток, а в процессах плавления остается в массе платины. Какое влияние оказывают на платину примеси других платиновых металлов, улучшают или ухудшают они ее свойства, на сегодняшний день этот вопрос остается нерешенным. Сент-Клер Девиль и Дебрэ считали, что 2 – 5% иридия с включением родия повышают твердость платины, ее химическую стойкость, в то же время она становится более хрупкой; они нашли, что присутствие от 10 до 20% иридия крайне ухудшает свойства платины и делает ее непригодной для последующего применения. С другой стороны, видя, какой труд и старания вкладывают производители платины, особенно в процессе прессования Волластона, чтобы получить ее свободной от всех примесей, но особенно от иридия, ибо именно от чистоты платины зависит удача получения ковкого металла, мы не можем отрицать, что ее свойства преимущественно зависят от примесей. Не стоит сомневаться, что сплав иридия с платиной, полученный в процессе плавления, будет обладать иными свойствами, чем спрессованная и сильно прокаленная смесь металлов, однако этот вопрос еще витает в воздухе. Более длительные опыты, чем те, которые проводили удачливые французские химики, дали удовлетворительный ответ на этот вопрос. Производители платины не привязаны к процессу плавления.

Процесс Волластона – процесс прессования

С целью получения по возможности свободных от иридия растворов платины в царской водке Волластон применял последнюю не концентрированную, а несколько разбавленную. Затем хорошо промывают водой получаемый с помощью хлорида аммиака осадок, который должен иметь светло-желтый цвет, и напоследок отжимают из него остаток промывных вод. После сушки его осторожно и умеренно нагревают в графитовом тигле до тех пор, пока не улетучится весь хлорид аммония, и остается серый, рыхлый, без блеска, платиновый порошок – платиновая губка. Губку, если некоторые куски слиплись, растирают вручную, осторожно, и просеивают порошок через полотно; грубые части растирают снова в деревянной ступке, осторожно надавливая деревянным пестиком, и просеивают еще раз. Тонкий порошок затем еще раз отмывают

водой от грубых частиц и перемешивают его с водой до образования густой суспензии, похожей на кашу, которую переносят в цилиндр и в нем сильно прессуют. Размеры цилиндра: высота 6,5 дюйма, верхний диаметр – 1,12 дюйма, нижний – 1,23 дюйма; нижний конец плотно закрыт стальной пробкой, которая входит внутрь на 1,25 дюйма и обмотана непромокаемой бумагой, способствующей свободному стеканию воды. Внутренность цилиндра намазывают жиром, ставят его в сосуд, наполненный водой, и сам цилиндр также наполняют водой, а затем уже платиновой суспензией до заполнения. При таком способе заполнения цилиндра не возникает пустот и неравномерностей. Кладут на платиновую «кашу» сначала кружок такой же непромокаемой бумаги, потом кружок шерстяной ткани и выдавливают при помощи деревянного цилиндра рукой столько воды, сколько возможно при этой манипуляции. Затем сверху кладут еще и медную шайбу, и устанавливают цилиндр вертикально в очень сильно вкручивающийся пресс, стержень которого давит на медную шайбу. После прессования из цилиндра вынимается стальная пробка и, наконец, платиновая губка. Путем прокаливания из последней удаляют оставшуюся влагу и жир, что придает ей большую прочность. Затем губку прокаливают в течение 20 минут при достаточно высокой температуре (нагрев осуществляется коксом) в продувочной печи с сильной тягой; в последние 5 минут нагрев нужно уменьшить. При этом нужно положить платиновую губку на установленный строго горизонтально и посыпанный кварцевым песком керамический поднос, 2,5 дюйма которого находятся на решетке. На поднос кладут жаропрочный колпак цилиндрической формы (по всей вероятности, крышку – Н.Ф.) так, чтобы он нигде не касался платины. Губку вынимают из печи еще раскаленной, кладут ее на наковальню и тотчас же бьют тяжелым молотком, причем многократно. Ее проковывают с разных сторон так, чтобы она не ломалась. В результате этой операции губка настолько уплотняется, что ей можно придать, как и другим металлам, путемковки в нагретом состоянии, любую форму. Если платина на огне покрывается окалиной, то на нее наносят пасту, состоящую из равных частей буры и виннокаменной соли, и снова прокаливают ее в такой же продувочной печи на платиновом лотке под керамическим колпаком, после чего погружают еще горячей в разбавленную серную кислоту.

Что касается русского процесса получения ковкой платины из сырой руды, опубликованного позднее П.Г. Соболевским, то он в основном совпадает с процессом Волластона, но более прост. П.Г. Соболевский нагревал свою чистую соль платины с хлоридом аммиака, которую он осаждал из сильно кислого раствора платины раствором хлорида аммиака. Он думал, что получает ее более чистой, потому что она имела светло-желтый цвет. Платиновую соль он прокаливал не в графитовых, а в платиновых тиглях, просеивал платиновую губку через тонкое сито, заполнял сухим порошком хорошо отполированный чугунный цилиндр и прессовал этот порошок в винтовом прессе точно подогнанным стальным штампом под большим давлением, выдавливая затем из формы платиновую шайбу и прокаливая ее в течение полутора дней в фарфоровой печи. При этом он получал ковкую платину. Спрессованная шайба имела следующие размеры: в высоту – примерно 1/3 и около 3/16 в диаметре (размерность не указана – Н.Ф.). Этот процесс после 1836 года был усовершенствован на стадии получения как можно более чистой соли платины с хлоридом аммиака. Ее получали методом Дёберейнера, согласно которому растворы после вскрытия платиновой руды обрабатывались в темноте известковым молоком и известковой водой для того, чтобы осадить железо, медь и платиновые металлы, преимущественно иридий и родий, и далее осаждают невыпавшую платину хлоридом аммония в виде чистой соли.

Платина, полученная этими способами, и полученная из нее химическая посуда, особенно такая, которая должна выдерживать перепад температур, не всегда отвечали необходимым требованиям. Как мне известно, изделия Волластона были превосходными, тогда как на изделиях, полученных парижскими фабрикантами Бреаном и Вокеленом, в результате многократного использования образовывались сначала

маленькие, а затем увеличивающиеся в размерах оспиноподобные пузыри, которые делали посуду непригодной. То же самое явление наблюдалось для монет, которые имели хождение в Санкт-Петербурге. Здесь следует заметить между прочим, что это низкое качество платины, эти пузыри обусловлены газообразными телами, которые развиваются внутри платиновой массы. Это своеобразное качество изделий из платины остается до сих пор необъяснимым; французы сетуют, гадают, но не знают, отчего это явление возникает и отчего зависит.

Чтобы пролить некий свет на этот еще необъясненный факт, мы хотим немного подробнее остановиться на деталях процесса получения ковкой платины (процесса Волластона).

Прежде всего о растворении руды. Она растворяется в царской водке очень медленно, и данные о необходимом количестве кислоты очень различаются, что, очевидно, зависит и от самой кислоты, и от степени измельчения руды. Для растворения обычной руды в виде не очень крупных кусков необходимо приблизительно на одну часть руды взять 8 – 10 частей кислоты средней силы. П.Г. Соболевский брал 10 – 15 частей. В случае тонкой порошкообразной руды в том виде, как ее используют для совместного плавления с цинком и последующей обработки сплава разбавленной серной кислотой, берут 4 – 5 частей кислоты той же самой силы, и растворение происходит, соответственно, за более короткое время; если, согласно Дулло, применить давление, более высокое, чем атмосферное, то требуется еще меньше времени. Для растворения руды в Санкт-Петербурге сначала нашли применение реторты оригинальной конструкции, затем большие открытые фарфоровые чаши и, наконец, фарфоровый аппарат «с горлом» и крышкой из фарфора. Их размещали в стеклянном шкафу с хорошей вытяжкой и нагревали на песчаной бане. Но лучше растворение вести в больших керамических сосудах с плотно закрывающейся крышкой, которые глубоко опущены в паровую баню. В крышке сверху имеется отверстие для погружения внутрь стеклянной трубки, через которую удаляются пары кислоты или, согласно Дулло, трубки, которая изгибается вниз в виде колена и на 3 фута погружается в приемник, заполненный водой. Когда процесс растворения заканчивается, раствор отделяют от нерастворившейся части руды, разбавляют его водой и помещают в большую эмалированную или глиняную емкость для отстаивания; очищенный от осадка раствор соединяют с раствором аммиака. Все производители платины и химики знают, что если выпавшая соль чистая и не содержит примеси иридия, то осадок получается очень чистый, светло-желтый, а красный или грязный кирпичный цвет осадка указывает на значительное содержание в нем иридия. Волластон пытался добиться получения чистого соединения платины с хлоридом аммиака, растворяя платиновую руду в очень разбавленной кислоте, он считал, что при этом в раствор должно переходить меньше иридия. Однако в ходе работы Волластоном было обнаружено влияние состава руды. Американская руда в несколько раз беднее иридием, но более богата родием, а содержание родия – в отличие от иридия – не влияет на качество платиновой соли. Образующаяся соль иридия с хлоридом аммиака имеет абсолютно одинаковый состав и изоморфна соли платины, она трудно растворима в воде и фактически входит в состав платиновой соли. В то же время родий с хлоридом аммиака образует очень легко растворимую двойную соль иного состава и гетероморфную по сравнению с солью платины, поэтому он остается в растворе. Раствор уральской платиновой руды богат иридием и дает с хлоридом аммиака красный иридийсодержащий осадок. П.Г. Соболевский полагал, что это происходит в случае осаждения платины из очень кислого раствора, так как присутствие свободной кислоты препятствует растворению соли иридия. Это предположение совершенно ошибочно: напротив, свободная кислота не может способствовать при определенных обстоятельствах осаждению иридиевой соли. Технологи опробовали разные способы, но научной основы их опыты не имели.

Так, следует получать чистую платиновую соль при постепенном добавлении хлорида аммиака в раствор и не допускать его избыток.

Необходимо найти способ перевода дихлорида иридия IrCl_2 , который присутствует в платиновом растворе (по всей видимости, Клаус здесь ошибается, и речь идет о тетрахлориде IrCl_4 – Н.Ф.) в полуторный хлорид, Ir_2Cl_3 , образующий с хлоридом аммиака легко растворимое соединение, подобное соли родия. Это соединение не выпадает в осадок вместе с солью платины. Указанное превращение имеет несколько особенностей, а именно:

П е р в о е. В присутствии щелочи и гидроксидов щелочноземельных элементов отщепляется хлор иридиевой соли, но оксид иридия не выделяется.

Поэтому метод, предусматривающий обработку платинового раствора смесью известкового молока и известковой воды, нашел широкое применение для русского производства платины. Таким способом получается более чистая желтая соль платины с хлоридом аммония. Полнота очистки в методе Дёберейнера зависит главным образом от превращения хлорида иридия в полуторный хлорид посредством хлорида калия. Тогда больше иридия остается в растворе.

Вместо известки можно с успехом применять углекислый натрий и одновременно – немного поваренной соли. При этом все железо и медь осаждаются из раствора, и осаждаются также некоторая часть платиновых металлов; состояние тех платиновых металлов, которые остаются в растворе, остается неизменным, только иридий переходит из хлорида в полуторный хлорид, остающийся в растворе, в то время как хлоридом аммония осаждаются чистая желтая соль платины. Этот метод до сих пор не нашел применения.

В т о р о е. Если ведется это превращение одновременно на свету и при нагревании.

Если платиносодержащий раствор выпаривают в фарфоровой чаше досуха и немного нагревают соль в тонком слое на песчаной бане, то хлорид иридия переходит в полуторный хлорид. Сухой остаток растворяют в воде и добавляют хлорид аммония. Чистый осадок особенно красивого светло-желтого цвета выпадает, если раствор постоит некоторое время на солнце. Этот метод, который превосходно удается для переработки малых количеств растворов, для больших – не применим, потому что при нагревании в тонком слое хлорид платины также восстанавливается.

Т р е т ь е. Когда к раствору платины добавляют немного серной кислоты, нагревают его и затем добавляют хлорид аммония, также получают чистую платиновую соль, потому что кислота восстанавливает преимущественно соль иридия.

Ч е т в е р т о е. Когда к раствору платины добавляют немного воды, насыщенной сероводородом, и нагревают, то результат еще более надежный и быстрый, чем при использовании серной кислоты.

П я т о е. К раствору добавляют немного азотистокислого натрия, нагревают и после этого осаждают платину хлоридом аммония.

Эти методы еще не нашли применения для наработок платины в большом количестве. Для этих целей особенно пригоден 4-ый метод.

Для получения хорошей ковкой платины необходимым условием является хорошая промывка чистой соли платины с хлоридом аммиака методом декантации.

Еще одним фактором, влияющим на качество платиновой губки, является присутствие в растворах сырой платиновой руды, наряду с иридием и другими мешающими примесями, значительного количества кремнезема, большая часть которого во время осаждения хлоридом аммиака выпадает в осадок вместе с платиновой солью. Этот кремнезем остается в платиновой губке и может впоследствии при нагревании платинового тигля соединиться с платиной, сплавиться с ней и сделать ее хрупкой и непригодной для последующего применения. Этот кремнезем доставляет много хлопот производителям платины, и от него зачастую зависит отрицательный результат всего

процесса в целом. Этот кремнезем попадает в платиновую губку из сопутствующих платиновой руде силикатов, которые присутствуют в ней в сравнительно малых количествах. Очень важно, чтобы платиновая руда по возможности была освобождена от этих вредных примесей, которые частично растворимы в кислоте. Это может происходить или путем смешения с золой, или путем отдувки, которая заключается в том, что, согласно Прусту, руда тонким слоем рассыпается на плоском столе, снабженном рельефным краем, и над ней пропускается сильный поток воздуха, который создается мехами или лопастным вентилятором, при этом более легкие частицы силикатов удаляются. Не исключено, что примесь кремнезема в платиновой губке и в ковкой платине могла бы стать причиной пузырей в платиновой посуде: можно было бы думать, что при открытом нагревании таких платиновых тиглей часть платины соединялась с кремнием кремнезема до образования твердых хрупких сплавов, выделялся свободный кислород и образовывались пузыри. Но я совершенно не придаю значение этой гипотезе, а присоединяюсь к другой, высказанной Плейшлем³⁹, который с большей вероятностью предполагает, что образование пузырей является результатом неправильного обращения с платиновой губкой при прессовании и ковке, что при этих операциях не все платиновые частицы сильно спрессованы, остается воздух, который является причиной образования пузырей, распространяющихся при частом и повторяющемся сильном нагревании и разрушающих связь частиц платины. С этой точкой зрения становится понятным, почему платиновая посуда Волластона была превосходного качества. Дело в том, что при обработке платиновой губки он проводил все операции с большой осмотрительностью и большей тщательностью, чем все его современники и последователи. Особенно важным было смачивание платинового порошка водой, потому что вследствие адгезии воды на платине, уменьшается адгезия воздуха.

Усовершенствование метода прессования платиновой губки, о котором сообщил Жаклен (*Annales de chimie et de physique*. Tome 74, p. 213), состояло в том, что раствор 100 частей платиновой руды в соответствующем количестве царской водки осаждали раствором 25 частей хлорида калия и 36 частей аммиака. Хорошо промытый и высушенный осадок после полного восстановления постепенно переносили в накаленный платиновый тигель, и после того как все перенесли, прокаливали в течение 20 минут; затем промывают губчатую массу последовательно сначала разбавленной соляной кислотой (чтобы удалить оксиды железа), далее чистой кипящей водой до удаления всего хлорида калия, нагревают платину, состоящую из тонких, мягких, легко слипающихся листков до красного каления, вносят ее, уже накаленной, в нагретый полированный чугунный цилиндр, который снизу укреплен на деревянном листе, служащем основанием, опускают на него хорошо подогнанный цилиндр, сначала со слабым усилием, затем со средним и, наконец, резким ударом, подобным тому, которым забивают сваи; вынимают губку, прокаливают ее и снова прессуют в цилиндре. Жаклен считал, что платиновая губка, полученная его способом, отличается более сильной адгезией, чем платиновый порошок, полученный из чистой соли платины с хлоридом аммония.

Платина, полученная по методу Жаклена, легко ковалась, и этим искусством владели рабочие, занимающиеся получением серебра и золота. Химиков и минерологов заинтересовало предложение Абиха использовать стальную ступку (*Poggendorff's Annalen* Bd. 23, p. 309), с помощью которой можно было получать даже маленькие платиновые тигли. Ее заполняли сухим или влажным платиновым порошком, сдавливали его в форме при помощи пресса стержнем или – за неимением стержня – с помощью нескольких сильных ударов молотка, после этого, удалив основание, выдавливают платину в виде цилиндра из формы, нагревают ее в тигле сначала на слабом, затем на более сильном кузнечном огне и куют горячей на наковальне.

³⁹ Pleischl. *Poggendorf*. Bd.63, p.111 – 115. 1844. Ueber die Blasenbildung im schmiedbaren Platin.

Процесс прессования просуществовал в платиновой промышленности в течение половины столетия до новейшего времени, до 1859 года, пока трудами Сент-Клер Девиля и Дебре не был разработан новый процесс, явившийся своего рода переворотом в металлургии и платиновой промышленности. В какой-то степени это был возврат к методу плавления Жанетти, но применение мышьяка в нем исключалось. Французские химики предложили удачную идею посредством кислородной горелки большого размера и безопасной конструкции получать такой сильный локальный нагрев, при котором наши тугоплавкие тигли из глины, железа и других материалов очень легко плавятся. Благодаря этой конструкции, металлическая платина сравнительно легко плавится, и это плавление осуществляют в обычном тигле из прокаленной извести. Позднее этот процесс плавления был описан точнее, здесь мы хотим только более подробно, опираясь на данные авторов, которые имели высочайший авторитет в истории платины, проследить его значение для применения платины в химической промышленности. Эти методы особенно важны для переработки уже непригодных, изделий из платины, имеющих любую форму. При этом новые методы обладают преимуществами по сравнению с более ранними, выигрывая и по затрачиваемому времени, и по расходу материалов, потому что прежние методы заключаются в повторном растворении измельченного, ставшего непригодным, платинового изделия в растворе царской водки, от 6 до 8 – кратном по весу, получении соли платины, ее прокалке и прессовке получаемой при этом платиновой губки, короче говоря, в обычном волластоновском методе. Переработка руды – самый дорогой процесс, что, естественно, значительно увеличивает высокую стоимость платины. Ученые дали в своей статье расчет, согласно которому затраты на получение одного килограмма платины по методу плавления составляют не более 0.4 франка, без учета стоимости работы и оборудования, а только на расходные материалы (топливо и светильный газ)^{*)}. Этот расчет, вероятно, справедлив для большого предприятия. На практике для маленьких фабрик цена оказывается примерно в 5 раз выше. Господин Хереус⁴⁶⁾ в Ганау (предместье Франкфурта) рассчитал свои расходы на производство фунта платины методом плавления на каждый вложенный гульден, чтобы сравнить их с расходами на получение платины по методу Волластона. Преимущества, которые имеет метод плавления – это время (а время – деньги) и высокая чистота платины. Все остальные возможные загрязнения платины, за исключением иридия и родия, а именно, палладий, осмий, само собой разумеется, серебро и золото или улетучиваются, или поглощаются известковым тиглем (железо, медь и очень вредный кремнезем). Кроме того, согласно опытам Девиля и Дебре, примесь иридия в этом процессе плавления платины должна не ухудшить ее качество и пригодность, а, напротив, сделать лучше. Ранее я об этом уже высказывался, но для подтверждения этот факт нуждался в более детальных исследованиях. После публикации процесса плавления производители платины стали его использовать, его применили фирма «Десмутис»⁴⁷⁾ и доктор Хереус в Ганау, удачливый и мудрый аптекарь.

Здесь рукопись обрывается...

^{*)} Расчет базируется на следующих фактах: 100 килограммов пиролюзита для получения кислорода стоит в Париже 20 франков, остаток пиролюзита после получения кислорода можно продать на стеклянную фабрику за 10 франков, так что затраты на высококачественный MnO_2 составят только 16 франков. Эти 100 килограммов MnO_2 дают 6 кубометров газа, весом 8.6 килограммов. Таким образом, каждый кубометр газа – кислорода стоит максимально 3 франка. Если учесть расходы на горючие материалы и светильный газ, то кубометр кислорода стоит максимально 4 франка. Такое количество кислорода позволит расплавить 10 кг платины, потому что для одного килограмма металла необходимо только 60 литров газа.

Примечания

- 1) Шмидт К.Г. (Schmidt C.) (1822 – 1894) – химик, медик, член-корреспондент по разряду физических наук (1873). Работал в Дерптском университете (с 1846).
- 2) Фрицше Ю.Ф. (Fritzsche) (1808 – 1871) – химик, ботаник, академик (1852). Основные труды – в области органической химии.
- 3) Якоби Э.Э. (Jacobi). Окончил Медико-хирургическую академию. Под руководством Клауса подготовил диссертацию «Монография металла осмия», которую защитил в 1863 г.
- 4) Браунригг В. (Brownrigg W.) (1711 – 1800) – врач и естествоиспытатель.
- 5) Ватсон В (Watson W.) (1715 – 1787).
- 6) Вуд Ч. (Wood C.) – пробирный мастер.
- 7) Ульоа А. де (Ulloa A de) (1716 – 1795) – испанский морской офицер, физик и математик.
- 8) Руденталь (Rudentael).
- 9) Маргграф А.С. (Marggraf) (1709 – 1782) – немецкий химик. Работал в различных областях химии и металлургии. Усовершенствовал способ получения фосфора.
- 10) Макер П.Ж. (Macquer) (1718 – 1774) – французский химик и врач. Открыл желтую «кровяную» соль (1749), ввел понятие «химическое соединение».
- 11) Боме А. (Baume) – французский химик и технолог. Создал производство хлорида аммония, очистки селитры, фосфора. Изобрел ареометр (1768).
- 12) Бюффон Ж.Л. (Buffon) (1707 – 1788) – французский естествоиспытатель. Почетный член Санкт-Петербургской Академии наук (1776). Основной труд – «Естественная история» (1749 – 1788), в котором высказана мысль о единстве растительного и животного мира и гипотеза развития поверхности земного шара.
- 13) Бергман Т.У. (Bergmann) (1735 – 1784) – шведский минералог и химик. Предложил ряд методов качественного анализа. Составил таблицы химических свойств, которыми пользовались до начала XIX века.
- 14) Крелль Л.Ф. (Crell) (1745 – 1816) – немецкий химик. Основал первый научный химический журнал.
- 15) Мусин-Пушкин А.А. (1760 – 1805) – русский химик. Вице-президент Берг – коллегии. Основные работы посвящены изучению хрома и платины, описанию исследований которой он посвятил более 20 статей. Им предложено два способа получения ковкой платины, синтезирован ряд тройных солей (содержащих анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ – Н.Ф.), способ разделения платины и иридия.
- 16) Гитон де Морво Л.Б. (Gyton de Morveau) (1737 – 1816) – французский химик. Основные работы – в области технологии. Создал производство селитры, водорода, стали. Первым применил методы объемного анализа. Был одним из создателей новой химической номенклатуры.
- 17) Пруст Ж.Л. (Proust) (1754 – 1826) – французский химик. Научные интересы – анализ неорганических соединений. Ввел представление о гидроксидах. Открыл один из основных законов химии – закон постоянства состава (1799 – 1806).
- 18) Волластон В.Х. (Wollaston) – английский физик и химик. Открыл два платиновых металла – палладий и родий. Изготовил платиновую проволоку. Работал также в области минералогии, кристаллографии и ботаники.
- 19) Ченевикс Р. (Chenevix) (1774 – 1830) – английский химик.
- 20) Розе В. (Rose V.) (1762 – 1807) – немецкий химик, разработал аналитические методы определения мышьяка, фосфора, диоксида углерода.
- 21) Рихтер И.В. (Richter) (1762 – 1807) – немецкий химик. Работал пробирером в Бреслау, химиком Берлинской фарфоровой мануфактуры. Установил, что элементы вступают в реакции в строгих пропорциях, позже названных эквивалентами.

- 22) Фуркруа А.Ф. (Fourcroy) (1755 – 1809) – французский химик. Участвовал совместно с другими учеными в разработке современной химической номенклатуры. Совместно с Вокеленом установил химическую природу мочевины, а также подтвердил существование иридия, осмия, родия и палладия.
- 23) Теннант С (Tennant) (1761 – 1815) – английский химик. Профессор Кембриджского университета. Открыл иридий и осмий (1804). Занимался агрохимией.
- 24) Берцелиус И.Я. (Berzelius) (1779 – 1848) – выдающийся шведский химик. Его научные исследования охватывали все проблемы химии. Открыл селен и теллур, выделил в чистом виде кремний, титан, тантал, цирконий. Определил атомную массу 45 элементов. Ввел современные обозначения элементов. Предложил термин «катализ».
- 25) Жанетти М.Э. (Jeanetty) (?– 1823) – известный парижский ювелир.
- 26) Бреан Ж.Р. (Breant) (1774 – 1852) – пробирер и управляющий парижского монетного двора.
- 27) Дёберейнер И.В. (Doebereiner) (1780 – 1849) – немецкий химик. Обнаружил каталитические свойства мелкоизмельченной платины. Ему удалось с помощью платины окислить спирт до уксусной кислоты (1821) и диоксид серы – до серного ангидрида (1822).
- 28) Озанн Г.В. (Osann) (1797 – 1866) – профессор химии Дертского и Вюрцбургского университетов. Известен работами в области физической химии и анализа платиновых металлов. Ему принадлежит ложное открытие металлов полина и плурана.
- 29) Рейзе Ж. (Reiset) (1818 – 1896). Известен исследованиями в области органической и координационной химии. Некоторые соединения – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$ носят его имя.
- 30) Раевский К.И. (1819 – 1879) – русский химик. Синтезировал соль $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{OH})](\text{NO}_3)_2$, названную его именем.
- 31) Скобликов М.В. (1825 – 1861). Возглавлял кафедру технической химии Петербургского университета. Известен работами по краскам и сульфидам металлов.
- 32) Мюллер Гуго (Müller) (1832 – 1915). Занимался изучением органических соединений с цианогруппой.
- 33) Жерар Ш.Ф. (Gerard) (1816 – 1856). Профессор химии университетов г. Монпелье и Страсбурга, автор 4-х томов «Курса органической химии».
- 34) Гмелин Л. (Gmelin) (1788 – 1853). Автор «Руководства по теоретической химии». После смерти автора переиздавалось с дополнениями новых сведений. В настоящее время – это наиболее полный справочник по химии. Издание продолжается.
- 35) Гесс Г.И. (1802 – 1850) – русский химик. Профессор Петербургского технологического института. Один из основоположников термохимии. Предложил способ получения теллура. Автор известного учебника «Основания чистой химии» (1831).
- 36) Струве Г.В. (1822 – 1908) – пробирер горного департамента (1849 – 1869). Работал в области аналитической химии. Предложил реакцию на фосфорную кислоту.
- 37) Фреми Э. (Fremy) (1814 – 1894). Профессор Политехнической школы в Париже. Занимался технологией стекла, цемента, стали. В неорганической химии его имя носят две соли $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $\text{KF}\cdot\text{HF}$. Выпустил 6-ти томный «Учебник общей химии» (1854-1857).
- 38) Сент-Клер Девиль А.Э. (Saint-Claire Deville) (1818 – 1881). Профессор Сорбонны. Ввел в химию понятие диссоциации. Получил алюминий реакцией между хлоридом алюминия и натрием. Заложил основы промышленного получения

- алюминия. Совместно с Дебре разработал методы очистки платины и получение ее спутников из остатков (1855 – 1859). По поручению Международной комиссии мер и весов изготовил из сплава Pt (90%) и Ir эталоны метра и килограмма (1872).
- 39) Дебре А.Ж. (Debray) (1827 – 1888) – французский химик. Пробирер Монетного двора. Преподавал в Политехнической школе. Исследовал соединения вольфрама, мышьяка и сурьмы. В области платиновых металлов сотрудничал с Сент-Клер Девилем.
- 40) Гиббс У (Gibbs) (1822 – 1908) – американский химик. Изучал осмистый иридий и разделение входящих в него металлов. Занимался химией рутения и осмия.
- 41) Шеффер Г.Т. (Scheffer) (1710 – 1759) – служащий Шведского Монетного двора.
- 42) Льюис (Lewis) (1714 – 1781) – английский врач.
- 43) Соболевский Петр Григорьевич (1781 – 1841) – выдающийся русский инженер. Первым предложил технологический способ переработки платиновой руды с получением платины, который он довел до такого совершенства, что достиг небывалой по тому времени производительности – 1 пуд/день (1828).
- 44) Бертолле К.Л. (Bertollet) (1748 – 1822) – выдающийся французский химик. Исследовал кислородные кислоты хлора, установил состав аммиака (1785), сернистого водорода и цианистоводородной кислоты (1789). Вместе с Лавуазье, Гитоном де Морво и Фуркруа разработал химическую номенклатуру.
- 45) Пельтье П.Ж. (Pelletier) (1788 – 1842) – французский химик. Основные исследования – в области органической химии. Получил толуол.
- 46) Хереус В.К. (Haereus) (1827 – 1904). Владелец предприятия по производству платины, которое он организовал в 1851 г. в Ханау (Германия).
- 47) Десмутис (Desmoutis). Французская фирма по производству платины. Существовала в середине XIX века.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +III С 2-АЦИЛПРОИЗВОДНЫМИ ИНДАНДИОНА-1,3

А.Н. Кочетов, В.В. Кравченко, М.Г. Зайцева, Л.Ю. Аликберова,
*К.А. Шестаков

* Химическая лаборатория Испытательного Лабораторного Центра МГЦД

Синтезированы и охарактеризованы различными методами комплексные соединения Fe(III), Cr(III), Al(III), In(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственными (2-фенил-4-хлорфенилацетил)-индандионом-1,3

Известно, что 2-ацилиндандионы-1,3 (циклические β -трикетоны), в отличие от *транс*-фиксированных 2-арилиндандионов-1,3, образуют в органических растворителях интенсивно окрашенные комплексные соединения с солями Fe(III) [1]. Спектрофотометрически установлено, что стехиометрическое соотношение металл : лиганд для этих соединений является таким же, как для нециклических β -дикетонов, и равно 1:3 [2-5]. Спектральные характеристики и высокие значения констант образования комплексных соединений [6-9] позволили рекомендовать реакции образования комплексов 2-ацилиндандионов-1,3 с Fe(III) для аналитического определения железа [10] и ацильных производных 1,3-индандиона [11, 12] с высокой селективностью. Изучение координационных соединений РЗЭ с ацильными производными 1,3-индандиона позволило предложить 2-(дифенилацетил)-индандион-1,3 в качестве реагента для селективного определения Nd(III), Er(III), и Eu(III) в смесях соединений РЗЭ [13-15]. Образование комплексов 2-ацилиндандионов-1,3 с металлами в степени окисления +3 в растворах довольно хорошо изучено, в то время, как об их кристаллическом состоянии практически ничего не известно.

Цель настоящей работы – синтез и характеристика кристаллических комплексных соединений железа(III), хрома(III), алюминия(III), индия(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственными (2-фенил-4-хлорфенил-

ацетил)-индандионом-1,3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения были синтезированы по следующей общей методике. Навеску 0.12-0.15 ммоль соответствующей соли металла растворяли в 40 мл этанола и затем добавляли 0.25-0.30 ммоль 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 или (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандиона-1,3. Кристаллы, выделяющиеся через несколько недель, отделяли от раствора фильтрованием и промывали этанолом. Затем полученные кристаллы растворяли в 20 мл хлороформа и подвергали изотермическому выпариванию при комнатной температуре; выход продукта составлял 20-45% от теоретического. Подобным образом были получены и отобраны образцы комплексных соединений Fe(III) и Al(III) для рентгеноструктурного исследования.

Определение содержания металла вели на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage («Thermo Jarrell Ash», США), после растворения навески в хлорной кислоте. Результаты элементного анализа соединений на содержание металла, а также C и H (CHNS-анализатор Carlo Erba EA 1108, без предварительной пробоподготовки) приведены в табл. 1.

Спектроскопическое изучение комплексных соединений проведено с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker EQUINOX 55 в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} при комнатной температуре (таблетки KBr).

Таблица 1.

Данные элементного анализа (М, С, Н) комплексных соединений металлов в степени окисления +3 с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственным (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 (%)

Соединения	Вычислено			Найдено		
	М	С	Н	М	С	Н
Fe(C₂₃H₁₅O₃)₃ Темно-красные игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	5.20	77.17	4.22	5.1	70.0	3.5
Cr(C₂₃H₁₅O₃)₃ Темно-зеленые игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	4.86	77.44	4.24	3.4	75.6	3.3
Al(C₂₃H₁₅O₃)₃ Желто-оранжевые игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	2.58	79.30	4.34	2.3	77.2	3.0
In(C₂₃H₁₅O₃)₃ Оранжевые игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	10.14	73.16	3.98	9.0	72.6	3.7
Fe(C₂₃H₁₄ClO₃)₃ Темно-красные игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	4.74	70.39	3.59	4.3	63.9	2.3

В спектрах комплексов наблюдаются смещения полос поглощения в области 1710-1270 см⁻¹, наиболее характеристичной для валентных колебаний $\nu(\text{C-O})$ карбонильных групп, по сравнению со спектром исходного соединения (табл. 2). Это позволяет сделать предположение о координации лиганда через атом кислорода кето-группы ацильного фрагмента и атом кислорода, непосредственно связанный с индандионатной системой.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов комплексных соединений

железа(III) и алюминия(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 проведено на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (излучение MoK α , графитовый монохроматор, θ -сканирование, $\theta \leq 30^\circ$). Поглощение учитывалось по кривым пропускания. Расчеты проводили по программе SHELX 97 [16]. Как показывают результаты исследования данных соединений (табл. 3, рис. 1), они обладают сходными структурными характеристиками.

Таблица 2.

Частоты максимумов полос поглощения (см⁻¹) в ИК-спектрах 2-(дифенил-ацетил)индандиона-1,3 (**HL**), его соединений с металлами в степени окисления +3 (**ML₃**) и комплексного соединения железа(III) с (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 (**FeL'₃**).

Отнесение	HL	FeL₃	CrL₃	AlL₃	InL₃	FeL'₃
$\nu(\text{C-O})$	1710	1702	1700	1702	1703	1701
$\nu(\text{C-O})$	1648	1610	1612	1618	1613	1612
$\nu(\text{C=C} + \text{инд})$	1626	1566	1564	1579	1571	1566
	1590	1475	1478	1505	1479	1477

Данные рентгеноструктурного анализа для синтезированных комплексных соединений Fe(III) и Al(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3.

Пространственная группа	Fe(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₃	Al(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₃
	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Е)	16.061	16.097
<i>b</i> (Е)	16.658	16.472
<i>c</i> (Е)	22.015	21.947
α (°)	90.0	89.98
β (°)	111.41	111.04
γ (°)	90.0	90.01
$r(\text{M-O})_{\text{средн}}$ (Е)	1.993	1.872

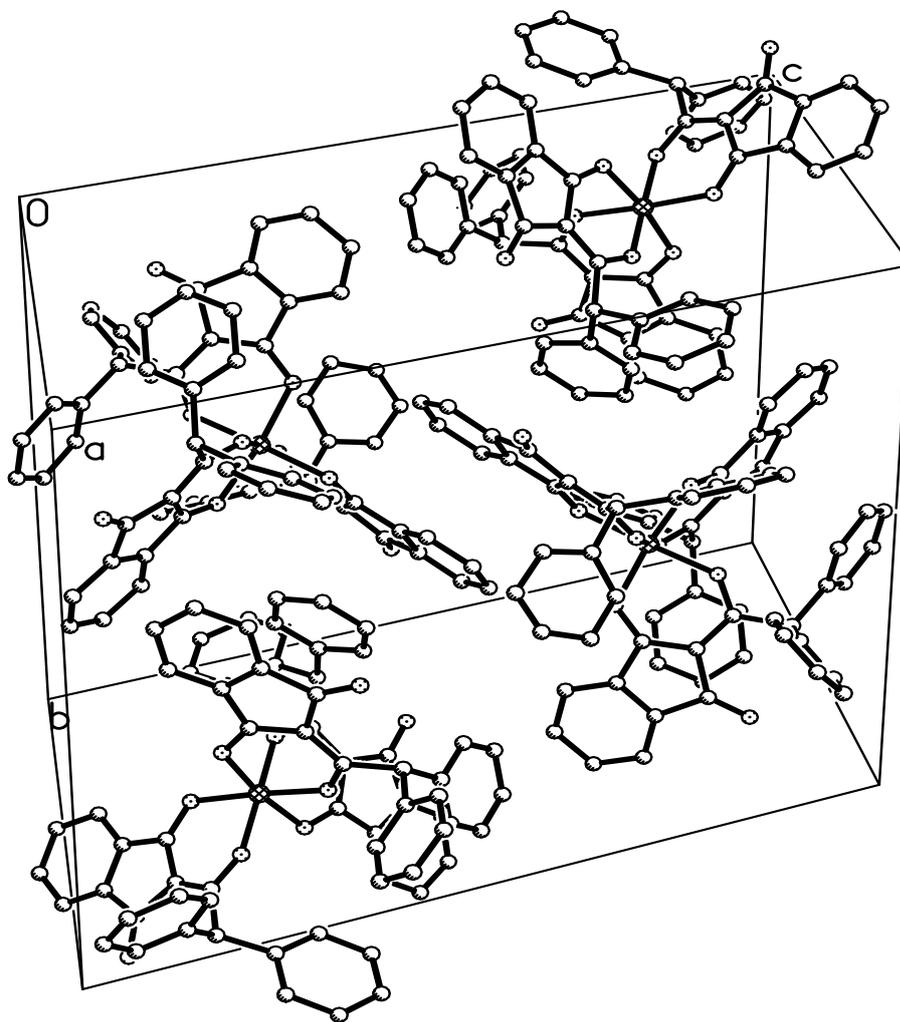


Рис. 1. Элементарная ячейка комплексных соединений железа(III) и алюминия(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 (с целью упрощения атомы водорода не показаны).

Результаты исследования структуры (рис. 1) подтверждают сделанное нами ранее предположение о том, что атом металла образует хелатное внутриклеточное соединение с тремя

лигандами, при этом реализуется *транс*-конфигурация центрального атома. Координация каждого из лигандов осуществляется за счет двух атомов кислорода, принадлежащих кето- группам

индандионатного и ацильного фрагментов. При этом наблюдается неэквивалентность координации: связь М-О кето-группы ацильного фрагмента на 0.02-0.04 Å короче связи М-О кето-группы, входящей в состав индандионатной системы лиганда. В пространстве комплексные соединения Fe(III) и Al(III) образуют псевдодимерные системы за счет перекрывания

индандионатных систем двух соседних координационных сфер. Такая взаимная ориентация соседних координационных центров в элементарной ячейке, вероятно, объясняется требованиями к упаковке.

Сходство ИК-спектров изученных соединений позволяет предположить, что все они отвечают одному и тому же типу координации циклических β -трикарбонильных лигандов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Циклические β -дикетоны : сб. ст. / Отв. ред. Г.Я. Ванаг. – Рига: Изд-во АН Латв. ССР, 1961. – 376 с.
2. Апситис, А.А. Физико-химическое исследование 2-ацилиндандионов-1,3 / А.А. Апситис, В.П. Ошкая, Л.Д. Куликова // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1970. – № 5. – С. 548-552.
3. Апситис, А.А. Физико-химические свойства 2-триметилацетилиндандиона-1,3 и его комплекса с железом(III) / А.А. Апситис, Н.Н. Бычкова, В.П. Ошкая // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1973. – № 4. – С. 456-458.
4. Апситис, А.А. Физико-химические свойства 2-ацето-ацетил-1,3-индандиона и его комплексообразование с железом(III) / А.А. Апситис, Д.Х. Муцениеце // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1979. – № 6. – С. 661-663.
5. Апситис, А.А. Синтез, физико-химические свойства 2-ацетил-4,5,6,7-тетрафторо-1,3-индандиона и его комплексообразование с Fe(III) / А.А. Апситис, Ю.Т. Ротберг // Журн. общ. химии. – 1976. – Т. 47, вып. 8. – С. 1862-1866.
6. Апситис, А.А. Физико-химические исследования 2-ацил-индандионов-1,3 / А.А. Апситис, В.П. Ошкая // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1972. – № 1. – С. 23-26.
7. Апситис, А.А. Физико-химические исследования 2-ацилиндандионов-1,3 / А.А. Апситис, Г.И. Жданова, В.П. Ошкая // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1972. – № 5. – С. 529-533.
8. Спектрофотометрическое исследование реакции комплексообразования железа(III) с некоторыми 2-ацилиндандионами-1,3 / Т.И. Тихвинская [и др.] // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1979. – № 2. – С. 220-224.
9. Апситис, А.А. Комплексообразование железа(III) с галогензамещенными производными 2-ацетилиндандиона-1,3 / А.А. Апситис, Н.Н. Бычкова, В.П. Ошкая // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1974. – № 5. – С. 626-627.
10. Апситис, А.А. Исследование экстракции комплексных соединений меди(II), никеля(II), кобальта(II), с пиропфталоном и 5-нитропиропфталоном / А.А. Апситис, К.Я. Дорфман, В.П. Ошкая // Журн. неорг. химии. – 1974. – Т. 19, вып. 1. – С. 182-185.
11. Озолинь, Н.Я. Колориметрический метод определения 2-диарилацетилиндандионов-1,3 / Н.Я. Озолинь, В.Э. Эгерт, А.Я. Крауя // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1963. – № 6. – С. 675-681.
12. Крейнгольд, С.У. Фотометрический метод определения индан-1,3-дионов в отравленных зерновых приманках / С.У. Крейнгольд, К.А. Шестаков // Дез. дело. – 2002. – № 2. – С. 64-65
13. Derivative spectrophotometric determination of holmium in rare earth mixtures with 2-(diphenylacetyl)indan-1,3-dione and octylphenyl poly(ethyleneglycol)ether / N. Wang [et al.] // Microchim. acta. – 1997. – Vol. 126. – P. 251-255.
14. Fluorescence enhancement of the europium-lanthanum-diphacinone-ammonia system / G. Zhu [et al.] // Anal. lett. – 1991. – Vol. 24, № 12. – P. 2237-2244.
15. Fluorescence enhancement of the europium-yttrium-diphacinone-ammonia system / G. Zhu [et al.] // Anal. chim. acta. 1990. – Vol. 231. – P. 295-298.
16. Sheldrick, G. M. SHELX 93. Program for refinement of crystal structures. /G. M. Sheldrick. – Gottingen: University of Gottingen, Germany, 1993.

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ, ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ СМЕСЕЙ

*Мясоедова В.В., *Щеголихин А.Н., Котова С.В., Люсова Л.Р.

*Институт химической физики имени им.Н.Н.Семенова РАН

Решение задачи по повышению качества клеесборных конструкций требует комплексного междисциплинарного подхода с привлечением специалистов по технологии машиностроения, по реологии, физике и физико-химии в рамках общих подходов к проблеме адгезионного взаимодействия, физико-механическим и технологическим свойствам клеев, а также средств механизации и автоматизации процессов нанесения и отверждения клеев.

Особое внимание в данной работе уделяется подбору и использованию наряду с классическими клеевыми композициями на основе эластомеров новых систем, которые, по существу, имитируют подходы к склеиванию в живой природе, с использованием воспроизводимого целлюлозосодержащего сырья, в том числе, измельченной целлюлозы и ее простого эфира – термопластичной этилцеллюлозы (ЭЦ).

Изучение физико-химических свойств смесей целлюлозы и других полисахаридов, а также их производных с другими полимерами, например, эластомерами, представляет интерес как в научном, так и в практическом плане. Целлюлоза в качестве самого распространенного на Земле органического полимера, входящего в состав растительной клеточной стенки однолетних и многолетних растений, является биоразлагаемой, как и этилцеллюлоза.

В отличие от целлюлозы и ее сложных эфиров (ацетатов и нитратов), у которых термическое разложение происходит при температурах ниже температуры стеклования и возможна переработка только через растворы, (ЭЦ) обладает термопластичными свойствами. ЭЦ не растворима в воде, но хорошо растворима в широком круге органических растворителей. Это открывает широкие возможности получать как композиты на основе расплавов, так и из гелей и растворов.

Наибольшее применение находит ЭЦ с высокой степенью замещения (2.3 – 2.6, этоксильное число 45 – 49 % масс.). Этилцеллюлоза с такими характеристиками хорошо растворяется в бензоле, толуоле, хлорированных углеводородах, ацетоне и в смесях растворителей, например, спирта и бензола, но не растворяется в бензине и

других нефтепродуктах. Она не омыляется кислотами и щелочами, имеет хорошую адгезию к различным поверхностям, и, что существенно, влияет на эксплуатационные свойства, более пластична, чем ацетат целлюлозы. Этилцеллюлоза – теплостойкий и морозостойкий материал.

Проведена разработка адгезионных композиций на основе смесей карбоцепных эластомеров, например, сополимеров бутадиена и нитрила акриловой кислоты, и ЭЦ, предназначенных для получения клеевых конструкций с комплексом улучшенных технических свойств.

Экспериментально изучена растворимость этилцеллюлозы и ее смесей с каучуком БНКС-28 в различных растворителях.

Из анализа количественных измерений методами ТГА, ТМА и расчетов показано, что ЭЦ и БНКС-28 совместимы в исследованной области составов. Рассмотрены факторы, определяющие совместимость изученных полимеров в расплавах.

Обнаружен эффект синергизма и неординарного предельного расширения (130%) композита при переходе от каучука (демонстрирующего при идентичных условиях расширение 50%) к его смесям с этилцеллюлозой состава БНКС-28 – ЭЦ = 95:5 по массе.

Смеси этилцеллюлоза – БНКС-28 могут быть рекомендованы в качестве основы клеевых расплавов и растворов.

Работа выполнена в рамках Госконтракта № 02.513.11.3016 по теме: «Технология создания адгезионных и герметизирующих композиций на основе смеси карбоцепных эластомеров и эфиров целлюлозы».

ABSTRACT

T.M. Buslaeva. Actual directions in the chemistry and technology of platinum metals

5

The actual directions in the chemistry and technology of platinum metals for the future decade are formulated. The modern technology of platinum metals is discussed. The modern methods in technology are suggested for their industrial application

N.Yu. Kozitsyna, M.N. Vargaftik, S.E. Nefedov, I.A. Yakushev, I.I. Moiseev. Heterobimetallic palladium-based carboxylates as a new way to mixed-metal nanomaterials

10

New synthetic approach to the preparation of palladium(II)-based heterobimetallic complexes was proposed. The complexes were prepared in high yields (85-95%) in single-crystalline form and structurally characterized by physicochemical methods, including X-ray structural analysis. All the complexes are built based on the structural motif $[Pd(\mu-OOCR)_4M]$ ($R = Me, t-Bu$; $M = Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Ce(IV), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tm(III), Yb(III)$). Reduction of the heterobimetallic complexes can produce new mixed-metal nanomaterials

Yu.A. Karpov, E.S. Danilin, V.B. Baranovskaya, N.A. Arakelyan, N.E. Khar'kov, V.P. Karmannikov. The analytical control issues of platinum metals production

22

This article is devoted to the analytical control issues of platinum metals production and their solution based on complex approach to the optimization of sampling, sample preparation and analysis stages

A.V. Belyaev, M.A. Fedotov, S.N. Shagabutdinova, V.D. Il'yashevich, E.I. Pavlova. Complexation of Rh(III) in sulfuric acid solutions

29

The complexation in the system $Rh(III) - H_2SO_4 - H_2O$ at the room temperature in the dilute sulfuric acid has been studied by ^{103}Rh and ^{17}O NMR. The most stable species in solutions are $[Rh_2(\mu-SO_4)_2(H_2O)_8]^{2+}$ and $[Rh_2(\mu-OH)(\mu-SO_4)(H_2O)_8]^{3+}$; we have established that the solid «rhodium sulfates» are amorphous glassy phases with variable composition

V.N. Demidov, V.G. Puzenko, A.I. Savinova, N.S. Panina, T.B. Pachomova, L.N. Vedeneeva, S.A. Simanova. Electron-rich metal phenanthrocyanine – new class of tetraazachromophore complexes of d-elements

36

Data of experimental and theoretical study (DFT method) of electron-rich metal phenanthrocyanines – new class of tetraazachromophore complexes of d-elements $Pt^{2+}, Pd^{2+}, Rh^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ and Cd^{2+} was presented. On basis of experimental data on electron absorption spectra (EAS) and quantum chemical calculations of EAS of model anion-radical 1,10-phenanthroline and electron-rich 1,10-phenanthroline complexes suggest of long-wave bands in EAS of metal phenanthrocyanines was made. Some general regularities of new metal phenanthrocyanines formation in $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -coupling reactions of coordinated 1,10-phenanthrolines concerned with metal promotion and elementary electron and proton transfer processes in initialization stage of $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -coupling was analysed

A.M.Bolshakov, S.P. Denisov. Formation nano-sized binary Pt(Pd)-Rh/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts in high-temperature conversion CO, NO_x and carbon hydrocarbons 44

The article is aimed at solving the problem of directed synthesis of substances with given properties and creation of new functional materials on their base. The concrete fundamental task is chemical design of new multifunctional (TWC) catalysts that ensure simultaneous conversion of carbon monoxide, carbon hydrocarbons and nitrogen oxides. The main idea of chemical TWC catalyst construction is realization of segregate interaction of NO and CO with the surface substance $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$

O.V. Rudnitskaya, I.V. Linko, E.K. Kultyshkina, J.N. Burvikova. Synthesis and properties of potassium tetrabromodioxosmate(VI) 49

The behaviour of $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ in solutions with different concentration of HBr was studied by EAS method, chemical forms of osmium were established, the method of synthesis of $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ from $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ was developed. The properties of $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ were examined by IRS, EAS and TG methods

K. Klaus. A part of monography about platinum and platinum metals. The literature translation of N.V. Fedorenko, E.V. Volchkova, T.M. Buslaeva 53

The last work of prominent scientist of Carl Claus was published

A.N. Kochetov, V.V. Kravchenko, M.G. Zaitzeva, L.Yu. Alikberova, K.A. Shestakov. Metals(III) complexes with 2-acyl-derivatives of indandione 85

Complexes of Fe(III), Cr(III), Al(III), In(III) with 2(diphenylacetyl)indandione-1,3 and (2-phenyl-4-chloro-acetyl)indandione-1,3 are synthesized and studied by various methods.

V.V. Myasoedova, A.N. Shegolikhin, S.V. Kotova, L.R. Lusova. Features of physical and chemical properties of adhesional compositions based on rubbers, ethyl cellulose and their mixes 87

The peculiarities of physicochemical properties of adhesional compositions based on rubbers, ethyl cellulose and their blends. It was investigated different physicochemical properties butadiene-nitrile rubber, ethyl cellulose and their blends. These blends can be recommended as the bases of adhesional compositions

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ)

• К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

• Электронная версия журнала (CD-ROM и Интернет) выходит с февраля 2006 г.

• Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не менее чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.