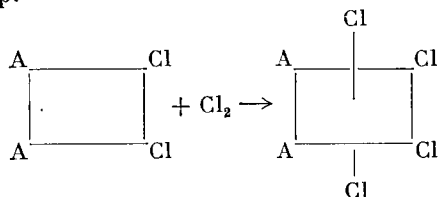


**В. И. ГОРЕМЫКИН и К. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ**  
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ОКСАЛАТОВ**  
**ПЛАТИНЫ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 25 VI 1940)

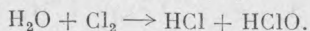
В предыдущей статье <sup>(1)</sup> нами были описаны условия получения и результаты изучения физико-химических свойств некоторых комплексных соединений оксалатов платины. В настоящей работе мы касаемся механизма окисления хлором различных по своему составу и строению оксалатов платины диаминового ряда и изучения продуктов их окисления. Это исследование находится в некоторой связи с высказанным одним из нас <sup>(2)</sup> предположением, что легко окисляющиеся молекулы, находящиеся во внутренней сфере комплексного соединения, в момент их окисления дают отклонения от обычно принятой схемы для аммиачных, пиридиновых, этилендиаминовых и др.



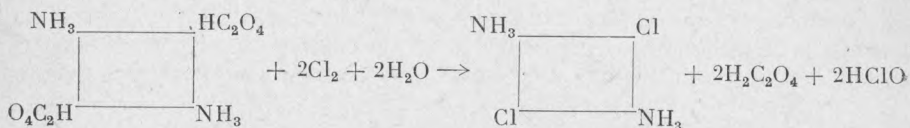
Эта схема оправдывается для цис- и транс-соединений, когда при опытах широко варьируются температура, концентрация, количество окислителя и т. п. Почти всегда получаются ожидаемые, нормальные продукты окисления. В этом случае не имеет также места пространственная перегруппировка нейтральных молекул и не наблюдается явление миграции их из внутренней во внешнюю сферу. Гидроксиламиновые соединения платины при окислении их хлором, судя по конечным продуктам окисления, являются исключением из этого правила. Процесс идет весьма сложным путем, повидимому, с образованием  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{Cl}_2$  или  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HClO}$ , обладающих большой силой транс-влияния, которые выталкивают внутрисферный, противоположный заместитель; при этом сами эти молекулы окисляются раньше платины и как следствие вызывают одновременно и окисление и разрушение (пространственно) исходной молекулы. В этой связи представлял интерес вопрос изучения процесса окисления оксалатов платины хлором. Внутрисферные заместители оксалат, биоксалат, обладающие по своей природе восстановительными свойствами, казалось бы, должны вести себя при окислении хлором подобно молекуле гидроксилamina. Но, как показали наши опыты, эти кислотные остатки хотя ведут себя по разному, но и отлично от гидроксиламиновых соединений платины.

**Окисление биоксалатов платины.** Исследованные нами биоксалаты платины общей формулы  $[\text{Pt}_2\text{AX}_2]$  и  $[\text{PtA}_1\text{A}_2\text{X}_2]$  при действии на их водные растворы хлором показали, что они очень легко отщепляют биоксалатный ион  $\text{HC}_2\text{O}_4'$ , вероятно, вследствие действия

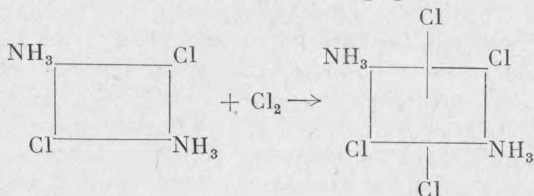
соляной кислоты, которая в очень незначительных количествах образуется как результат взаимодействия хлора с водой



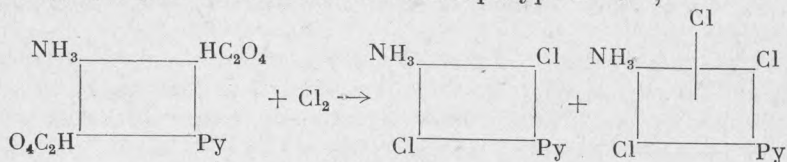
Поэтому при известных условиях почти количественно удается выделить исходный хлорид по уравнению:



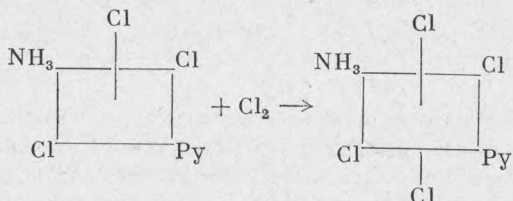
Последний окисляется дальше в соль Жерара



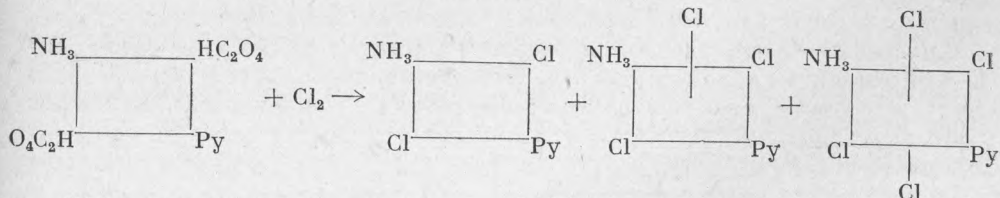
Так себя ведут одноименные, аммиачные биоксалаты платины. Совершенно по-другому проявляют себя смешанный аммиак-пиридин-биоксалат платины при умеренном окислении и температуре 2—0°\*,



Это трехвалентное соединение платины, как будет видно несколько позже, нами выделено и охарактеризовано; при дальнейшем окислении хлором оно дает нормальный продукт окисления



Следовательно, в процессе окисления  $[\text{PtNH}_3\text{Py}_2\text{HC}_2\text{O}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  обнаруживается определенная последовательность появления продуктов реакции, что может быть выражено схематично так:



Невольно возникает вопрос, не является ли это промежуточное трехвалентное соединение платины смесью двух веществ:  $[\text{PtNH}_3\text{PyCl}_2]$  и  $[\text{PtNH}_3\text{PyCl}_4]$  в эквивалентных отношениях, так как основной фактор— анализ вещества— в данном случае не показателен. После того как нами

\* Py означает пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

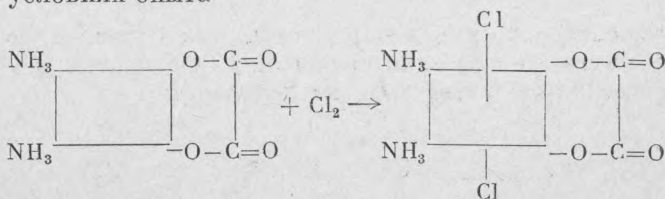
изучены свойства этого комплексного соединения платины, мы можем сказать определенно, что это не смесь веществ, а индивидуум. И в самом деле, смешанные диамины двух- и четырехвалентной платины  $[PtNH_3 PyCl_2]$  и  $[PtNH_3 PyCl_4]$  желтого цвета, плохо растворимы в воде на холоду, довольно хорошо — при нагревании. Трехвалентное соединение платины  $[PtNH_3 PyCl_3]$  красного цвета, оно не растворимо в холодной воде и очень мало растворяется при нагревании. Пользуясь резко различным отношением этих веществ к горячей воде, удастся получить совершенно чистым красное вещество. Результаты анализа следующие:

0,1010 г вещества дали 0,0496 г Pt, 49,11% Pt, теория 49,10.

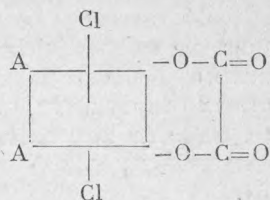
0,0700 г вещества дали 4,35 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> при 22° С и 746 мм, 6,87% N, теория 7,04.

Мы попытались получить производные от красного комплекса путем действия на него водного пиридина как на холоду, так и при нагревании. Реакция внедрения как в первом, так и во втором случае протекает довольно быстро. В результате получается белое вещество, вероятно, такого состава  $[PtNH_3 2PyCl_2]Cl$ . Оно при высушивании в сушильном шкафу до 105° С почти не изменяется. Данные анализа таким образом приготовленного вещества находятся в достаточном согласии с приписанной ему формулой (теория 40,96% Pt, опытные данные 41,60% Pt). Относительно того, какой же хлор замещается на пиридин, на новой ли координате или на диагонали квадрата, в данный момент ничего сказать нельзя, так как изучение этого интересного соединения в разных направлениях продолжается.

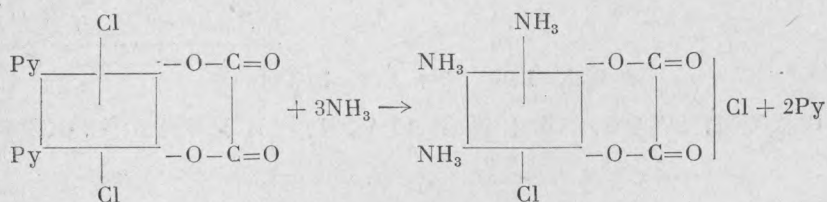
**Окисление цис-оксалатов платины.** При окислении этих комплексных соединений платины было установлено, что окисление их хлором идет по другой схеме, отличной от транс-оксалатов платины, при тех же условиях опыта



Такое поведение цис-оксалатов платины, нам кажется, можно объяснить прочностью связи оксалатного кислотного остатка с платиной. Именно: оксалатный ион  $C_2O_4^{2-}$  образует с центральным атомом весьма прочный пятичленный цикл, который при действии хлора в наших условиях опыта не разрушается; и количество соляной кислоты, образующейся как побочный продукт реакции хлора с водой, повидимому, также недостаточно для отрыва оксалата от платины. Поставленные специальные опыты все же показывают на возможность отщепления оксалатного иона с образованием соли Клеве при большом избытке хлора и умеренно крепкой (1 : 5; 1 : 4) соляной кислоте. Следовательно, в данном случае окисление протекает так, что платина окисляется раньше оксалатогруппы. Как следствие конечные продукты окисления содержат оксалатный кислотный остаток

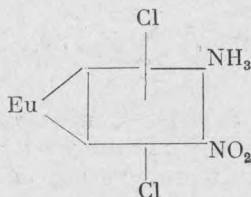


Это справедливо для аммиачных и пиридиновых соединений платины. Аномальных явлений мы не наблюдали. Оксалаты четырехвалентной платины:  $[Pt_2NH_3C_2O_4 \cdot Cl_2]$  и  $[Pt_2PyC_2O_4Cl_2]$  представляют собой желтые и желтые с зеленоватым оттенком кристаллические вещества. Они довольно легко перекристаллизуются из горячей воды и могут быть, таким образом, получены в высокой степени чистоты. Данные анализов подтверждают приписанную им формулу. Строение устанавливается на основании способа их получения. Мы изучали также действие аминов на эти соединения. Как показали наши опыты, обработка крепким аммиаком (23%) окисленного пиридинового оксалата платины приводит к замене пиридина на аммиак с образованием соединения—оксалата триаминового ряда:



Для этого вещества анализ показал такие цифры: теория 48,48%Pt, опытные данные 47,85% Pt.

При действии пиридина крепкого и разбавленного, на холоду и при нагревании на окисленный аммиачный оксалат платины  $[Pt_2NH_3C_2O_4Cl_2]$  можно было бы ожидать или замещение одного хлора на пиридин, или вытеснение аммиаков пиридином, как это показали исследования И. И. Черняева и А. М. Рубинштейна<sup>(3)</sup>. Однако в действительности пиридин не дает реакции с этим соединением. Пиридин ведет себя аналогично циклическим этилен-диаминовым соединениям



где также налицо отсутствие реакции.

**В ы в о д ы.** 1. Окисление цис-оксалатов платины хлором показало, что платина окисляется раньше оксалата. 2. При окислении транс-оксалатов платины, вероятно, сначала имеет место отщепление биоксалатного иона соляной кислотой, образовавшегося в процессе окисления как результат взаимодействия хлора с водой с последующим окислением до четырехвалентной платины. 3. Миграция нейтральных молекул при окислении цис- и транс-оксалатов платины не наблюдалась. 4. При окислении транс- $[PtNH_3Py_2HC_2O_4] \cdot 4H_2O$  удалось выделить в чистом виде промежуточный продукт окисления трехвалентной платины  $[PtNH_3PyCl_3]$ . 5. Получены и охарактеризованы следующие комплексные соединения:  $[Pt_2NH_3C_2O_4Cl_2]$ ,  $[Pt_2PyC_2O_4Cl_2]$ ,  $[PtNH_3PyCl_3]$ <sup>1</sup> и  $[PtNH_3_2PyCl_2]Cl$ .

Институт общей и неорганической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
1 VII 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Горемыкин и К. А. Гладышевская, ДАН, XXIII, № 3, (1939). <sup>2</sup> В. И. Горемыкин, Изв. платины, 14, 41 (1937). <sup>3</sup> И. И. Черняев и А. М. Рубинштейн, Изв. платины, 12, 103 (1935).