

А. В. БАБАЕВА

**К ВОПРОСУ ОБ ОКИСЛЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ДВУВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА***(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 5 III 1939)*

Известно, что гидроксосоединения 4-валентной платины легко могут быть получены путем окисления комплексов двухвалентной платины, разбавленной перекисью водорода. Эта реакция описана в работах Чугаева и Хлопина<sup>(1)</sup>, Гринберга и Филинова<sup>(2)</sup> и др.

Пользуясь их указаниями, мы получали соединение  $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ . В одном из опытов была применена перекись водорода не 10%, как рекомендуют авторы, а более крепкая (около 20%). Анализ полученного продукта дал заниженное значение платины и хлора. Это обстоятельство, а затем и несколько странное поведение выделенного соединения побудило нас ближе заинтересоваться им. Странность его поведения заключалась в том, что при долгом стоянии в бюксе в эксикаторе при температуре, доходящей до 45°, вся твердая масса сухого вещества вспучивалась от выделяющегося газа и изменяла свою окраску. При растворении в воде сухого, с постоянным анализом свежеполученного продукта всегда наблюдалось сильное выделение газа и в растворе оставалось гидроксосоединение  $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ , которое затем могло быть выкристаллизовано.

Естественно было предположить образование промежуточного соединения комплексной молекулы с перекисью водорода. Это предположение имеет основание в работе И. И. Черняева<sup>(3)</sup>, изучавшего реакцию нитрования цис-динитропиридина и обнаружившего в первой стадии нитрования образование промежуточного продукта  $\text{Pu}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$  с последующим окислением в нитронитрат  $[\text{Pu}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{NO}_3]$ .

Кроме того предположение об образовании промежуточного продукта с перекисью водорода высказано А. А. Гринбергом и В. В. Птицыным<sup>(4)</sup> в их работе, имеющей отношение к исследуемому вопросу.

1. Мы обрабатывали при нагревании на водяной бане соль Пейроне  $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$  избытком 30% перекиси водорода. Вначале реакция идет спокойно, затем по мере нагревания начинается бурное выделение газа, и реакция скоро заканчивается. Образуются пластинчатые слабо-лимонно-желтые кристаллы, которые в одних опытах отделялись от маточного раствора, в других же просто раствор упаривался до удаления воды и избытка перекиси водорода. В обоих случаях результаты анализа вполне совпадали. Высушенная над серной кислотой до постоянного веса соль анализировалась.

Найдено: Pt — 53.13%; 53.11%; 53.32%; Cl<sub>2</sub> — 18.87%; 18.88%.

Этот анализ может соответствовать одной из двух формул: или гидроперекиси [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(OOH)<sub>2</sub>], для которой вычислено: Pt — 53.31% и Cl<sub>2</sub> — 19.32%, или (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, для которой вычислено: Pt — 53.03% и Cl<sub>2</sub> — 19.25%.

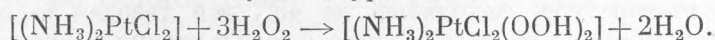
Во втором соединении две молекулы перекиси водорода могут быть или координированы во внутренней сфере или находиться снаружи. В последнем случае эти молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> должны были бы извлекаться эфиром. Однако многочасовое встряхивание с абсолютным эфиром не дало положительных результатов.

Если принять первый случай, то молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или могут каким-то образом удерживаться, как целое в сфере двувалентной платины [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], или произошло окисление платины до 4-зарядной и 2 электрона перешли на две молекулы перекиси водорода с образованием ионов OOH' и их присоединением в 4-зарядной платине. Выбор одного из двух решений можно было сделать на основании определения заряда платины. Мы титровали полученное соединение в серно-кислом растворе KMnO<sub>4</sub>, помня, что титроваться должны как H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, так и Pt<sup>++</sup>.

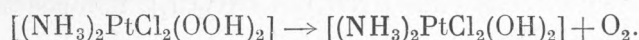
Результаты титрования: 1) Вычислено см<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Pt<sup>++</sup> — 23.3 см<sup>3</sup>. Вычислено см<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — 15.5 см<sup>3</sup>. Найдено см<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> — 7.4 см<sup>3</sup>. 2) Вычислено см<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Pt<sup>++</sup> — 11.85 см<sup>3</sup>. Вычислено см<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — 7.25 см<sup>3</sup>. Найдено см<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> — 4.1 см<sup>3</sup>.

Следовательно в данном случае имеется соединение 4-валентной платины, а заниженные результаты при титровании перекиси водорода объясняются тем, что при действии воды это соединение уже начинает выделять кислород.

На основании этих опытов мы считаем возможным полагать, что при действии концентрированной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на соль Пейроне образуется гидроперекисное соединение [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(OOH)<sub>2</sub>], и процесс окисления может быть представлен нижеследующим уравнением:



При высушивании в сушильном шкафу до 120° [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(OOH)<sub>2</sub>] разлагается с образованием дигидроксо соединения по уравнению:

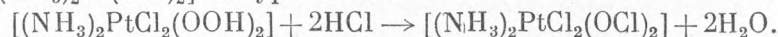


При двух- или трехкратной обработке водой на водяной бане [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(OOH)<sub>2</sub>] переходит в дигидроксопроизводное с выделением кислорода.

Для [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] найдено: Pt — 58.00%; 57.90%; Cl<sub>2</sub> — 21.86%. Вычислено: Pt — 58.44%; Cl<sub>2</sub> — 21.22%.

При действии соляной кислоты как на [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(OOH)<sub>2</sub>], так и на [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] получается постоянно диамин Клеве [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>].

Полагая, что при действии водного раствора HCl сперва идет гидроксильное, а затем уже замещение OH' на Cl', мы попробовали действовать на гидроперекисное соединение сухим HCl, рассчитывая получить [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(OCl)<sub>2</sub>] по уравнению:



Сухая гидроперекись выдерживалась в атмосфере сухого HCl 2—3 суток. Обычно подвергавшийся действию HCl препарат издавал запах хлора. Реакция взаимодействия сухого HCl в одном из опытов привела к продукту состава: [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>OOHCl].

Найдено: Pt — 50.35%; Cl<sub>2</sub> — 27.76%.

Вычислено: Pt—50.76%; Cl<sub>2</sub>—27.65%.

2. При окислении 2-го Рейзе  $\begin{bmatrix} \text{NH}_3 & \text{Cl} \\ & \text{Pt} \\ \text{Cl} & \text{NH}_3 \end{bmatrix}$  30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> выделяются

большие кристаллы цвета яичного желтка, которые растворяются в воде с выделением кислорода. Очевидно реакция здесь протекает так же, как и с цис-диамином, т. е. солью Пейроне, а именно сперва образуется гидроперекисное соединение



для которого найдено: Pt—53.58%; Cl<sub>2</sub>—18.98%; 53.17%; 19.07%;  
вычислено: Pt—53.31%; Cl<sub>2</sub>—19.32%.

Титрование KMnO<sub>4</sub> подтвердило предположение о структуре этого соединения.

Результаты титрования: вычислено см<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Pt<sup>2+</sup>—14.81 см<sup>3</sup>; 9.21 см<sup>3</sup>. Найдено—5.4 см<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>.

При действии воды гидроперекисное 2-е Рейзе переходит в соответствующее дигидроксопроизводное [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]. Для него найдено: Pt—58.21%; Cl<sub>2</sub>—20.82%. Вычислено: Pt—58.41%; Cl<sub>2</sub>—21.22%.

3. Окисление цис-динитрата [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при нагревании на водяной бане приводит не сразу к гидроперекислому соединению. Требуется 3—4-кратная обработка избытком H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для получения однородного продукта.

Гидроперекись  $\begin{bmatrix} \text{NH}_3 & \text{OOH} & \text{NO}_2 \\ & \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & \text{OOH} & \text{NO}_2 \end{bmatrix}$  представляет белые, растворимые

в избытке перекиси водорода кристаллы.

Найдено: Pt—50.15%; 50.49%; N<sub>2</sub>—15.13%. Вычислено: Pt—50.41%; N<sub>2</sub>—14.46%.

Как и в случае хлоридов, нагревание гидроперекиси с водой ведет к переходу последней в дигидроксо соединение [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], с обильным выделением кислорода.

Анализ. Найдено: Pt—54.88%, 54.27%, 54.39%.

Вычислено: Pt—54.95%.

При обработке как гидроперекиси, так и дигидроксо соединения соляной кислотой образуется соль Бломстранда [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Найдено: Pt—49.40%. Вычислено: Pt—49.78%.

4. При попытке получить гидроперекисное соединение транс-динитрата

$\begin{bmatrix} \text{NH}_3 & \text{OOH} & \text{NO}_2 \\ & \text{Pt} & \\ \text{NO}_2 & \text{OOH} & \text{NH}_3 \end{bmatrix}$  мы постоянно получали дигидроксо соедине-

ние  $\begin{bmatrix} \text{NH}_3 & \text{OH} & \text{NO}_2 \\ & \text{Pt} & \\ \text{NO}_2 & \text{OH} & \text{NH}_3 \end{bmatrix}$  в виде прекрасных белых кристаллов. Найдено:

Pt—54.80%, 55.01%; N<sub>2</sub>—15.89%. Вычислено: Pt—54.95%; N<sub>2</sub>—15.76%.

Очевидно соответствующее гидроперекисное соединение не очень прочно и легко переходит в дигидроксопродукт. Однако раза два нам удалось путем очень длительного выпаривания транс-динитрата с большим избытком перекиси водорода выделить продукт с содержанием

платины 51.17% который при обработке водой выделял кислород и переходил в дигидроксопроизводное.

5. Цис-дипиридиндихлорид  $[\text{Py}_2\text{PtCl}_2]$ , окисляясь перекисью водорода, прямо переходит в дигидроксо соединение  $[\text{Py}_2\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]$ , которое очень хорошо растворяется в воде и может быть выделено при упаривании раствора в виде мелких кристаллов апельсинового цвета. Найдено: Pt—42.42%, 41.68%, 42.39%; Cl<sub>2</sub>—15.70%. Вычислено: Pt—42.60%; Cl<sub>2</sub>—15.47%.

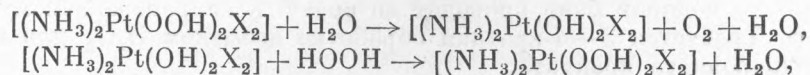
Это соединение не титруется  $\text{KMnO}_4$  совсем, что служит лишним доказательством отсутствия в нем  $\text{OONH}$ -группы.

6. Что касается транс-соединения  $\text{Py}_2\text{PtCl}_2$ , то оно совершенно не окисляется перекисью водорода, несмотря на многократную обработку его при нагревании большим избытком перекиси водорода.

Анализ исходного продукта  $\text{Py}_2\text{PtCl}_2$ ; Pt—46.02%; Cl<sub>2</sub>—16.72%. После окисления: Pt—45.61%, 46.34%; Cl<sub>2</sub>—16.94%.

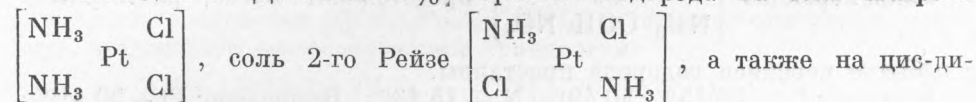
Описанные выше гидроперекисные соединения могут быть получены не только окислением неэлектролитов  $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$  цис- и транс- и  $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2]$ -цис концентрированной перекисью водорода, но и взаимодействием соответствующих дигидроксо соединений с избытком перекиси водорода (неоднократное выпаривание на водяной бане).

Этот процесс образования гидроперекисей и дигидроксо соединений следует рассматривать как обратимый процесс, протекающий по следующей схеме:



где X — кислый заместитель.

Выводы. 1. Действие 30% перекиси водорода на соль Пейроне



нитрит  $\begin{bmatrix} \text{NH}_3 & \text{NO}_2 \\ & \text{Pt} \\ \text{NH}_3 & \text{NO}_2 \end{bmatrix}$  приводит к образованию гидроперекисей состава  $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{OONH})_2\text{X}_2]$ .

2. Транс-динитрит  $\begin{bmatrix} \text{NH}_3 & \text{NO}_2 \\ & \text{Pt} \\ \text{NO}_2 & \text{NH}_3 \end{bmatrix}$  дает очень неустойчивое гидроперекисное соединение, которое и не было выделено.

3. Цис-дипиридинхлорид  $[\text{Py}_2\text{PtCl}_2]$  окисляется перекисью водорода прямо в  $[\text{Py}_2\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]$ .

Транс-дипиридинхлорид не окисляется совсем.

Институт общей и неорганической химии  
Академии Наук СССР.

Поступило  
7 IV 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин, Известия института по изучению платины, вып. 5 (1927). <sup>2</sup> А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов, ДАН, XVII, № 1—2 (1937). <sup>3</sup> И. И. Черняев, Известия института по изучению платины, вып. 8 (1931). <sup>4</sup> А. А. Гринберг и В. В. Птицын, Известия института по изучению платины, вып. II (1933).