

А. В. БАБАЕВА

**К ВОПРОСУ ОБ ОКИСЛЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЛАТИНЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 19 V 1939)

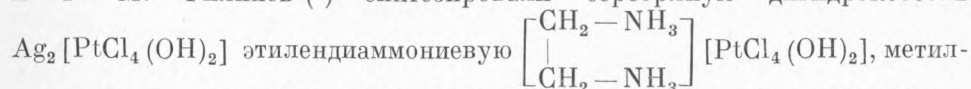
В статье, посвященной вопросу окисления комплексных соединений платины*, сообщалось о выделенных нами гидроперекисных соединениях типа $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{OON})_2\text{X}_2]$. Эти соединения получались действием 30% перекиси водорода на неэлектролиты двувалентной платины. Окисление как неэлектролитов, так и электролитов разбавленной (10%) перекисью водорода приводит, как известно, к дигидроксопроизводным. В настоящей работе исследовалось взаимодействие электролитов комплексных соединений двувалентной платины с концентрированной (30%) перекисью водорода.

Проводя окисление в тех же условиях, как и в предыдущем исследовании, мы не обнаружили образования гидроперекисных соединений. Во всех случаях основными продуктами окисления являются дигидроксо соединения. Однако наряду с последними образуются еще другие соединения, указывающие на усложненное течение реакции.

Действуя на хлороплатинит аммония 10% перекисью водорода, Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин⁽²⁾ получили дигидроксо соль



ими же была получена и соль $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$. А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов⁽³⁾ синтезировали серебряную дигидроксо соль



аммониевую $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ и таллиевую $\text{Tl}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$. Калийную соль $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$, как ни странно, выделить не удалось. Обычно, указывают авторы, при испарении растворов, содержащих продукты окисления хлороплатинита калия перекисью водорода, неизменно выделяется хлороплатинат калия.

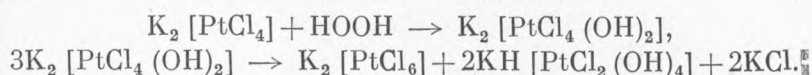
Мы поставили задачу—получение и выделение этой соли и выяснение причин столь странного ее поведения при упаривании раствора. В настоящем исследовании удалось установить, что $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ может быть выделена, если соблюдать соответствующий температурный режим и концентрацию перекиси водорода.

О к и с л е н и е $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Кристаллы хлороплатинита калия обрабатывались при помешивании избытком 30% перекиси водорода. Реак-

ционный сосуд охлаждался снегом. В этих условиях окисление протекало более или менее спокойно. После суток стояния на холоду были отфильтрованы мелкие кристаллы оранжевого цвета [почти такого же цвета, как $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$]. Под микроскопом эти кристаллы были совершенно однородны. Состав этого продукта вполне соответствовал формуле $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$.

Найдено: Pt—43.25%	Вычислено: Pt—43.45%
Cl ₂ —31.72%	Cl ₂ —31.57%
K —16.95%	K —17.36%

Соль $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ хорошо растворима в воде. При упаривании раствора на водяной бане, как правило, выделяется хлороплатинат калия, тетрагидросоль $\text{KH}[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]$ и хлористый калий. При действии соляной кислоты на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ два гидроксиды замещаются на хлор и образуется $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Реакция окисления хлороплатината калия и дальнейшее изменение $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ очевидно протекают следующим образом:



Кислая тетрагидросоль $\text{KH}[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]$ была выделена из смеси с хлороплатинатом калия и хлористого калия в виде больших белых призм при упаривании растворов, содержащих $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$.

Найдено: Pt—51.80%	Вычислено: Pt—52.15%
Cl ₂ —18.10%	Cl ₂ —18.95%
K — 9.97%	K —10.44%

Кислота, соответствующая этой соли, была выделена еще Миолати и Вагнером (4) из дигидросотетрахлороплатиновой кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$.

Один раз при долгом упаривании раствора наряду с хлороплатинатом калия начал выделяться грязно-желтый коллоидного вида осадок, который оказался дегидратированной гексагидроксокислотой $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$. Содержание платины в высушенном при 120° продукте было 72.24%.

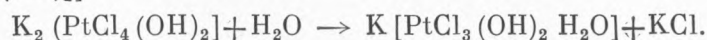
При концентрировании маточного раствора после отделения основной массы $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ в изотермических условиях в вакууме над серной кислотой сначала происходило выделение кристаллов $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$, а под конец упаривания выделилась смесь хлористого калия и светло-коричневых кристаллов, которым на основании анализа возможно приписать формулу аквадигидросоли $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$.

Найдено: Pt—50.00%	Вычислено: Pt—49.65%
K —10.56%	K — 9.92%
Cl ₂ —26.58%	Cl ₂ —26.82%

Это соединение изомерно кислой тригидросоли $\text{KH}[\text{PtCl}_3(\text{OH})_3]$. Определение молекулярной электропроводности подтвердило правильность первой формулы.

ν	2 000	4 000	8 000
$\mu\nu$	145.5	159	167 (определено М. М. Якшиным)

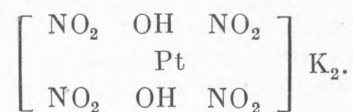
Образование $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$ следует представить как гидролиз $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$:



О к и с л е н и е $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$. Взаимодействие 30% перекиси водорода с платотетранитритом калия приводит также к нескольким сое-

⁴ Доклады Акад. Наук СССР, 1939, т. XXIV, № 2.

динениям. Основным продуктом окисления является дигидроксотетранитрит



Это вещество представляет бесцветные, хорошо растворимые в воде кристаллы.

Найдено: Pt—39.90%	Вычислено: Pt—39.72%
N ₂ —11.70%	N ₂ —11.42%
K—15.73%	K—15.91%

При упаривании на водяной бане маточный раствор, содержащий избыток перекиси водорода, выделил в первую очередь большое количество белых кристаллов, которые оказались ни чем иным, как калийной селитрой. Дальнейшее концентрирование раствора повело к выделению прекрасно образованных лимонно-желтых кристаллов, имеющих вид параллелепипедов.

Анализ дважды перекристаллизованного продукта дал отношение Pt:K:N=1:1:3.

Найдено: Pt—49.94%
K—10.41%
N ₂ —10.44%

Число групп NO₂—3.

Электропроводность раствора этого соединения ближе всего подходила к 3-ионному электролиту:

γ 2 000	4 000	8 000
μν 313	337	359

На основании анализа и данных электропроводности можно этой соли приписать формулу КН[Pt(NO₂)₃ОН]. Несколько повышенная для 3-ионного электролита молекулярная электропроводность может быть объяснена большой подвижностью иона водорода.

Упаривая дальше маточный раствор после отделения КН[Pt(NO₂)₃ОН], удалось выделить еще новую соль в виде слабозелтых игольчатых кристаллов. Состав этой соли хорошо соответствовал дигидроксотетранитрату К₂[Pt(NO₂)₄(ОН)₂].

Найдено: Pt—35.37%	Вычислено: Pt—35.21%
N ₂ —10.63%	N ₂ —10.10%
K—14.32%	K—14.10%

Определение нитрогруппы с хлористым аммонием дало отрицательные результаты, говорящие в пользу принятой нами формулы. Очевидно нитрогруппы окислились нацело в нитратогруппы.

Исходя из состава полученных продуктов, процесс взаимодействия платонитрита калия с перекисью водорода может быть изображен следующей схемой:

1. К₂[Pt(NO₂)₄] + НООН → К₂[Pt(NO₂)₄(ОН)₂]. 2. Избыток перекиси водорода восстанавливает частично дигидроксотетранитрит в КН[Pt(NO₂)₃ОН]: К₂[Pt(NO₂)₄(ОН)₂] + Н₂О₂ → КНО₂ + КН[Pt(NO₂)₃ОН] + Н₂О + О₂. 3. Нитрит калия окисляется в нитрат калия. 4. Нитрогруппы дигидроксотетранитрита окисляются в нитратогруппы.

Окисление хлорида 1-го Рейзе [(NH₃)₄Pt]Cl₂ разбавленной перекисью водорода приводит к дигидроксопроизводному (NH₃)₄Pt(ОН)₂Cl₂, что было установлено еще Л. А. Чугаевым и В. Г. Хлопниным. Взаимодействие хлорида 1-го Рейзе с 30% перекисью водо-

рода идет несколько иначе с частичной миграцией пона хлора во внутреннюю сферу.

Неоднократно проводя окисление, мы получали хорошие бесцветные кристаллы, которые легко перекристаллизовываются, сохраняя свой состав. Построить же формулу на основании анализа соединения нам пока не удалось.

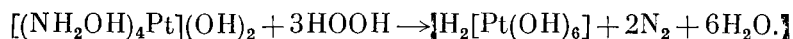
Найдено: Pt — 51.60%
 N₃ — 15.05%
 общий Cl₂ — 21.24%
 внешний Cl₂ — 17.00%

Нитрат 1-го Рейзе гладко окисляется в дигидроксопроизводное $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$, причем никаких побочных продуктов не образуется.

Самым интересным в этом исследовании окисления перекисью водорода электролитов двувалентной платины явилась возможность получить окислением гексагидроксокислоту $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, совершенно лишенную каких-либо загрязнений. Эта кислота, могущая явиться исходным веществом для получения самых разнообразных производных — двух- и четырехвалентной платины, обычно получается из солей, которые образуются при действии щелочей на PtCl_4 или H_2PtCl_6 . Полученная таким способом гексагидроксокислота всегда загрязнена щелочью и солями, весьма трудно удаляемыми из коллоидного осадка.

Мы окисляли основание Александра $[(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Pt}](\text{OH})_2$, соединение, — весьма просто получающееся из хлороплатинита калия, перекисью водорода в самых разнообразных условиях и неизменно получали гексагидроксокислоту или продукты ее дегидратации.

Гидроксиламин окисляется до азота и воды и вместо четырех гидроксиламиновых групп помещаются четыре гидроксила одновременно, и платина окисляется до четырехвалентной с присоединением еще двух гидроксильных:



Гидроксокислота получается в виде желтого продукта, который темнеет по мере дегидратации.

Работы по получению производных двух- и четырехвалентной платины замещением гидроксильных гексагидроксокислоты на различные группы продолжаются.

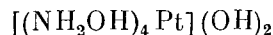
В ы в о д ы. 1. Исследована реакция окисления концентрированной перекисью водорода электролитов двувалентной платины:



Основными продуктами окисления являются дигидроксо соединения четырехвалентной платины.

2. При окислении $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ наряду с дигидроксо соединениями образуются кислые соли и аквосоли меньшей основности.

3. Окислением перекисью водорода основания Александра



получена гексагидроксокислота $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$.

Институт общей и неорганической химии.
 Академия Наук СССР.

Поступило
 20 V 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Б а б а е в а, ДАН, XXIII, № 7 (1939). ² Л. А. Ч у г а е в и В. Г. Х л о п и н, Известия Ин-та по изучению платины, вып. 5 (1927). ³ А. А. Г р и н б е р г и Ф. М. Ф и л и н о в, ДАН, XVI, № 1—2 (1927). ⁴ M i o l a t i u. W a g n e r, ZS. phys. Chem., 28, 66 (1899).