

А. В. БАБАЕВА

ОБ ОКИСЛЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

I

Известно, что перекись водорода может вести себя различным образом по отношению к соединениям, с которыми она соприкасается.

В щелочной среде перекись водорода — сильный окислитель. Почти моментально переводит она закисные гидраты железа и кобальта в окисные, трехвалентный хром в шестивалентный и т. д.

Окислительные свойства перекиси водорода проявляются также и в нейтральной среде.

Но перекись водорода может быть и сильным восстановителем. Окись серебра восстанавливается ею в металлическое серебро, марганцовокислый калий в кислой среде переходит в соль закиси марганца и т. д.

Помимо этого, перекись водорода в ряде случаев ведет себя аналогично воде, замещая последнюю в кристаллогидратах. Известны кристаллические соединения $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и др. Все они получаются при действии на соответствующие кристаллогидраты 30%-ной перекисью водорода.

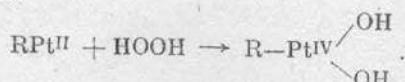
Наконец, перекись водорода дает соединения перекисного характера, образуя со многими металлическими кислотами так называемые подкислоты, характерными окрасками которых пользуются в аналитической химии.

Образование таких кислот имеет место для хрома, марганца, титана, вольфрама и др. Сера и углерод также образуют перекисные кислоты. В основе образования этих надкислот лежит уравнение:



За исключением хрома, для металлических перекисных кислот характерно сохранение постоянной валентности центрального атома при переходе от металлической кислоты к перекисным кислотам.

Окисление комплексных соединений платины чисто и просто производится разбавленной перекисью водорода. Это окисление может быть представлено схемой:



Гидроксилирование соединений платины описано более или менее подробно в работах Л. А. Чугаева и В. Г. Хлопина (1), а также А. А. Гринберга и Ф. М. Филинова (2) 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%-ная, 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 побудили нас ближе заинтересоваться им. Странность его поведения заключалась в том, что при долгом стоянии в бюксе в экскаторе при температуре, доходящей до 45°C, вся твердая масса сухого вещества всучивалась от выделяющегося газа и меняла 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 можно было выкристаллизовать.

Естественно было предположить образование промежуточного соединения комплексной молекулы с перекисью водорода. Это предположение базируется на некоторых данных работы И. И. Черняева (3), изучавшего реакцию нитрования цис-динитропиридина и обнаружившего в первой стадии нитрования образование промежуточного продукта $\text{PtPy}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ с последующим окислением в нитронитрат $[\text{PtPy}_2(\text{NO}_2)_3\text{NO}_3]$.

Кроме того, образование промежуточного продукта с перекисью водорода предположено А. А. Гринбергом и Б. В. Птицыным (4) в их работе, имеющей отношение к исследуемому вопросу. Однако ход исследования показал, что в данном случае имеется соединение иного порядка.

1. Мы обрабатывали при нагревании на водяной бане соль Пейроне $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$ избытком 30%-ной 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.

Результаты анализа

Найдено: Pt — 53.43%, 53.41%, 53.32%; Cl₂ — 18.87%, 18.88%.

Этот анализ может соответствовать одной из двух формул: или гидроперекиси $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{OOH})_2\text{Cl}_2]$, для которой вычислено: Pt — 53.31% и Cl₂ — 19.32%, или $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2]$, для которой вычислено: Pt — 53.03% и Cl₂ — 19.25%.

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

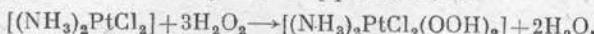
Если принять первый случай, то молекулы H₂O₂ или могут каким-то образом удерживаться, как целое, в сфере двухвалентной платины $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2]$, или произошло окисление платины до четырехзарядной, и два электрона перешли на две молекулы перекиси водорода с образованием OH-ионов и их присоединением к четырехзарядной платине. Выбор одного из двух решений можно было сделать на основании определения заряда платины. Мы титровали полученное соединение в сернокислом растворе, помня, что титроваться должны как H₂O₂, так и Pt⁺.

Результаты титрования

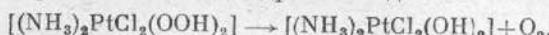
1. Вычислено см ³ KMnO ₄	на H ₂ O ₂ и Pt ⁺	23.3	см ³
» KMnO ₄	» H ₂ O ₂	45.5	»
Найдено см ³ KMnO ₄		7.4	»
2. Вычислено см ³ KMnO ₄	на H ₂ O ₂ и Pt ⁺	11.85	»
» KMnO ₄	» H ₂ O ₂	7.25	»
Найдено см ³ KMnO ₄	» H ₂ O ₂	4.1	»

Следовательно, в данном случае имеется соединение четырехвалентной 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 действительно при действии конц. H_2O_2 на соль Пейроне образуется гидроперекисное соединение $[(NH_3)_2PtCl_2(OOH)_2]$, и процесс окисления может быть представлен следующим уравнением:



При высушивании в сушильном шкафу до 120° $[(NH_3)_2PtCl_2(OOH)_2]$ разлагается с образованием дигидроксоединения:



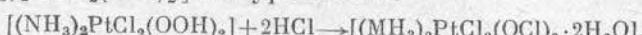
При двух- или трехкратной обработке водой на водяной бане $[(NH_3)_2PtCl_2(OOH)_2]$ переходит в дигидроксопроизводное с выделением кислорода.

Для $[(NH_3)_2PtCl_2(OH)_2]$

Вычислено %	Pt — 58.41	Cl_2 — 21.22
Найдено	Pt — 58.20	Cl_2 — 21.26

При действии соляной кислоты как на $[(NH_3)_2PtCl_2(OOH)_2]$, так и на $[(NH_3)_2PtCl_2(OH)_2]$ получается постоянно диамин Клеве $[(NH_3)_2PtCl_4]$.

Полагая, что при действии водного раствора HCl сперва идет гидроксилирование, а затем уже замещение OH' на Cl' , мы попробовали действовать на гидроперекисное соединение сухим HCl , рассчитывая получить $[(NH_3)_2PtCl_2(OCl)_2]$ по уравнению:

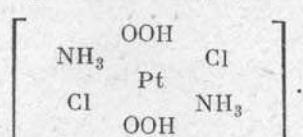


Сухая гидроперекись выдерживалась в атмосфере сухого HCl 2—3 суток. Обычно подвергавшийся действию HCl препарат издавал запах хлора. Реакция взаимодействия сухого HCl в одном из опытов привела к продукту состава $[(NH_3)_2PtCl_2OOHOCl]$.

Результаты анализа

Вычислено %	Pt — 50.76	Cl_2 — 27.65
Найдено	Pt — 50.35	Cl_2 — 27.76

2. При окислении 2-го основания Рейзе $\left[\begin{matrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{matrix} \right]$ 30%-ной H_2O_2 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



Результаты анализа

Вычислено %	Pt — 53.31	Cl_2 — 19.32
Найдено	Pt — 53.58	Cl_2 — 18.98
	Pt — 53.17	Cl_2 — 19.07

Титрование $KMnO_4$ подтвердило предположение о структуре этого соединения.

Результаты титрования

Вычислено см ³	K MnO ₄	на H ₂ O ₂ и Pt	14.81 см ³
»	K MnO ₄	» H ₂ O ₂	9.21 »
Найдено	K MnO ₄	» H ₂ O ₂	5.4 »

При действии воды гидроперекисное 2-е основание Рейзе переходит в соответствующее дигидроксопроизводное $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]$.

Результаты анализа

Вычислено %	Pt — 58.41	Cl ₂ — 21.22
Найдено	Pt — 58.21	Cl ₂ — 20.82

3. Окисление цис-динитрита $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2]$ 30%-ной H₂O₂ при нагревании на водяной бане приводит не сразу к гидроперекисному соединению. Для получения однородного продукта требуется трех- и четырехкратная обработка избытком перекиси водорода.

Гидроперекись $\left[\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & \text{OOH} & \text{NO}_2 \\ & \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & & \text{NO}_2 \\ & \text{OOH} & \end{array} \right]$ представляет белые, растворимые

в избытке перекиси водорода кристаллы.

Результаты анализа

Вычислено %	Pt — 50.41	N ₂ — 44.46
Найдено	Pt — 50.15	N ₂ — 45.13
	Pt — 50.49	

Как и в случае хлоридов, нагревание гидроперекиси с водой ведет к переходу последней в хорошо растворимое дигидроксосоединение $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2]$ с обильным выделением кислорода.

Результаты анализа

Вычислено %	Pt — 54.95
Найдено	Pt — 54.88
	Pt — 54.67
	Pt — 54.89

При обработке как гидроперекиси, так и дигидроксосоединения соляной кислотой образуется соль Бломстрранда $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$.

Результаты анализа

Вычислено %	Pt — 49.78
Найдено	Pt — 49.40

4. При попытке получить гидроперекисное соединение транс-ди-

нитрита $\left[\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & \text{OOH} & \text{NO}_2 \\ & \text{Pt} & \\ \text{NO}_2 & & \text{NH}_3 \\ & \text{OOH} & \end{array} \right]$ мы постоянно получали дигидроксосоединение

$\left[\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & \text{OH} & \text{NO}_2 \\ & \text{Pt} & \\ \text{NO}_2 & & \text{NH}_3 \\ & \text{OH} & \end{array} \right]$ в виде прекрасных белых кристаллов, плохо растворимых в воде.

Результаты анализа

Вычислено %	Pt — 54.95	N ₂ — 15.76
Найдено	Pt — 54.80	N ₂ — 15.89
	Pt — 55.019	

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-дипиридииндихлорид [Py₂PtCl₂], окисляясь перекисью водорода, прямо переходит в дигидроксосоединение [Py₂PtCl₂(OH)₂], которое очень хорошо растворяется в воде и может быть выделено при упаривании раствора в виде мелких кристаллов апельсинового цвета.

Результаты анализа

Вычислено %	Pt — 42.60	Cl ₂ — 15.47
Найдено	Pt — 42.42	Cl ₂ — 15.70
	Pt — 42.39	

Это соединение не титруется KMnO₄ совсем, что служит лишним доказательством отсутствия в нем OH-группы.

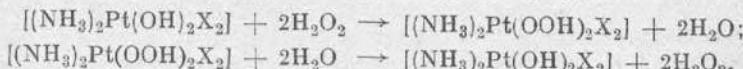
6. Что касается транс-соединения $\begin{bmatrix} \text{Py} & \text{Cl} \\ & \text{Pt} \\ \text{Cl} & \text{Py} \end{bmatrix}$, то оно совершенно не окисляется перекисью водорода, несмотря на многократную обработку его при нагревании большим избытком перекиси водорода.

Результаты анализа

Исходного продукта [Py ₂ PtCl ₂]:	Pt — 46.02%	Cl ₂ — 16.72%
После окисления	Pt — 45.61%	
	Pt — 46.34%	Cl ₂ — 16.94%

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

Этот процесс образования гидроперекисей и дигидроксосоединений следует рассматривать, как обратимый процесс, протекающий по схеме:

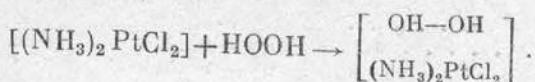


Естественно, возникает вопрос: каков же механизм окисления перекисью водорода в данном случае? Что образуется в первую очередь при действии 30%-ной перекиси водорода на двухвалентный комплекс — дигидроксосоединение или гидроперекисное?

Изложенный выше опытный материал, некоторая аналогия с образованием перекисных кислот и соображения, приведенные в работе А. А. Гринберга и Б. В. Птицына (4), заставляют нас принять, что при действии H₂O₂ на неэлектролиты двухвалентной платины в первую очередь должно итти гидроксилирование.

Действительно, трудно представить себе переход двух электронов платины на отрицательно заряженный радикал OH', и нам кажется наиболее вероятной схема окисления, данная указанными авторами:

1) Молекула перекиси водорода входит во внутреннюю сферу комплекса:



2) Платина отдает два своих электрона одной молекуле перекиси водорода, в результате чего образуется координативно ненасыщенный ион четырехвалентной платины:



3) Недостающая шестая координированная группа присоединяется к центральному атому. Этой группой может быть как OH' , так и OOH' .

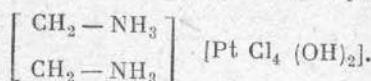
4) При наличии избытка конц. перекиси водорода гидроксили обмениваются на OOH' , как и в случае образования надкислот, что и ведет к появлению гидроперекисных соединений.

II

При окислении разбавленной перекисью водорода электролитов типа $\text{Me}_2[\text{PtX}_4]$, где X — кислый заместитель, как правило, должны образовываться дигидроксосоединения типа $\text{Me}_2[\text{PtX}_4(\text{OH})_2]$.

Действуя на хлороплатинит аммония 10%-ной H_2O_2 , Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин (1) получили дигидроксосоль $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}^{\text{II}} \text{Cl}_4(\text{OH})_2]$; им же была получена и соль $[(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}] [\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$.

А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов (2) синтезировали серебряную дигидроксосоль $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$, этилендиаммониевую



метиламмониевую $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_3]_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ и таллиевую $\text{Tl}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$. Калийную же 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 получения и выделения этой соли и выяснение причин столь странного ее поведения при упаривании раствора, а также выделения гидроперекисных соединений электролитов.

В настоящем исследовании удалось установить, что $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ может быть выделена при соответствующих температурных условиях и концентрации перекиси водорода. Обнаружить же образование гидроперекисных соединений электролитов не удалось.

ОКИСЛЕНИЕ K_2PtCl_4

Кристаллы хлороплатинита калия обрабатывались при помешивании избытком 30%-ной перекиси водорода. Реакционный сосуд охлаждался снегом. В этих условиях окисление протекало более или менее спокойно. После суток стояния на холода 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 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$.

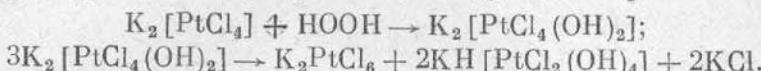
Результаты анализа

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

Соль K₂[PtCl₄(OH)₂] хорошо растворима в воде. При упаривании раствора на водяной бане выделяются хлороплатинат калия, тетрагидроксосоль KHN[PtCl₂](OH)₄] и хлористый калий.

При действии соляной кислоты на K₂[PtCl₄(OH)₂] два гидроксила замещаются на хлор, и образуется K₂PtCl₆.

Реакция окисления хлороплатината калия и дальнейшее изменение K₂[PtCl₄(OH)₂], очевидно, протекают следующим образом:



Кислая тетрагидроксосоль KHN[PtCl₂(OH)₄] была выделена из смеси с хлороплатинатом калия и хлористого калия в виде больших белых призм при упаривании растворов, содержащих K₂[PtCl₄(OH)₂].

Результаты анализа

Вычислено % . . .	Pt — 52.45	Cl ₂ — 18.95	K — 10.44
Найдено	Pt — 51.80	Cl ₂ — 18.40	K — 9.97

Кислота, соответствующая этой соли, была получена еще Миолати и Вагнером (9) из дигидроксотетрахлорплатиновой кислоты H₂[PtCl₄(OH)₂].

Один раз при долгом упаривании раствора на ряду с хлороплатинатом калия начал выделяться грязно-желтый коллоидного вида осадок, который оказался дегидратированной гексагидроксокислотой H₂[Pt(OH)₆]. Содержание платины в высшенном при 120°C продукте было 72.24%.

При концентрировании маточного раствора после отделения основной массы K₂[PtCl₄(OH)₂] в изотермических условиях в вакууме над серной кислотой сначала происходило выделение кристаллов K₂[PtCl₄(OH)₂], а под конец упаривания выделилась смесь хлористого калия и светло-коричневых кристаллов, которым на основании анализа возможно присвоить формулу аквогидроксосоли K[PtCl₃(OH)₂H₂O].

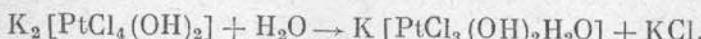
Результаты анализа

Вычислено % . . .	Pt — 49.65	K — 9.25	Cl ₂ — 26.82
Найдено	Pt — 50.00	K — 10.26	Cl ₂ — 26.58

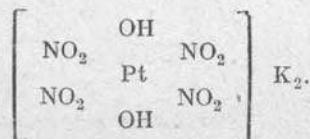
Это соединение изомерно кислой тригидроксосоли KHN[PtCl₃(OH)₃]. Определение молекулярной электропроводности подтвердило правильность первой формулы:

$$v = 2000 \quad 4000 \quad 8000 \\ \mu_v = 145.5 \quad 159 \quad 167 \quad (\text{определенено М. М. Якининым})$$

Образование K[PtCl₃(OH)₂H₂O] следует представить следующим образом:

ОКИСЛЕНИЕ K₂Pt(NO₂)₄

Взаимодействие 30%-ной перекиси водорода с платотетранитритом калия приводит также к нескольким соединениям. Основным продуктом окисления является дигидроксотетранитрит



Это вещество представляет бесцветные, хорошо растворимые в воде кристаллы.

Результаты анализа

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

При упаривании на водяной бане маточный раствор, содержащий избыток перекиси водорода, выделил сначала большое количество белых кристаллов, которые оказались не 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.

Результаты анализа

Найдено	Pt — 49.49%	K — 10.44%	N ₂ — 10.44%
Число групп	NO ₂ — три		

Электропроводность раствора этого соединения ближе всего подходила к трехионному электролиту:

v = 2000	4000	8000
$\mu_v = 313$	337	359

На основании анализа и данных электропроводности можно этой соли приписать формулу K₂[Pt(NO₂)₃OH]. Несколько повышенная для трехионного электролиза молекулярная электропроводность может быть объяснена большой подвижностью H-иона.

Продолжая упаривать маточный раствор после отделения K₂[Pt(NO₂)₃OH], удалось выделить еще новую соль в виде бледно-желтых игольчатых кристаллов. Состав этой соли хорошо соответствовал дигидроксокетранитрату K₂[Pt(NO₃)₄(OH)₂].

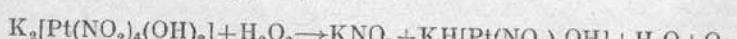
Результаты анализа

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

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 платинитрита калия с перекисью водорода может быть изображен следующей схемой:

1. K₂[Pt(NO₂)₄] + HOOH → K₂[Pt(NO₂)₄(OH)₂].
2. Избыток перекиси водорода восстанавливает частично дигидроксокетранитрат в K₂[Pt(NO₂)₃OH]:



3. Нитрит калия окисляется в нитрат калия.
4. Нитрогруппы дигидроксокетранитрата окисляются в нитратогруппы:



ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРИДА 1-ГО ОСНОВАНИЯ РЕЙЗЕ $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$

Окисление этого хлорида разбавленной перекисью водорода приводит к дигидроксопроизводному $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$, что было установлено еще Л. А. Чугаевым и В. Г. Хлопиным. Взаимодействие хлорида 1-го основания Рейзе с 30%-ной перекисью водорода идет несколько иначе, с частичной миграцией Cl -иона 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.

Результаты анализа

Найдено: Pt — 51.60%; N₂ — 15.05%; Cl₂ общ — 21.24%; Cl₂ внеш — 17.00%.

ОКИСЛЕНИЕ НИТРАТА 1-ГО ОСНОВАНИЯ РЕЙЗЕ $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}](\text{NO}_3)_2$

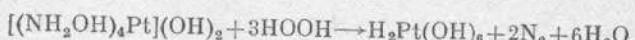
Нитрат 1-го основания Рейзе гладко окисляется в дигидроксопроизводное $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$, причем никаких побочных продуктов не образуется.

ОКИСЛЕНИЕ ОСНОВАНИЯ АЛЕКСАНДЕРА $[(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Pt}](\text{OH})_2$

В этом исследовании окисления перекисью водорода электролитов двухвалентной платины представляла интерес возможность получения окислением гексагидроксокислоты $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, совершенно лишенной каких-либо загрязнений. Эта кислота, могущая послужить исходным веществом для самых разнообразных производных двух- и четырехвалентной платины, обычно получается из солей, образующихся 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 Александера $[(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Pt}](\text{OH})_2$ 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 получаются одновременно четыре гидроксила, а платина окисляется до четырехвалентной с присоединением еще двух гидроксилов:



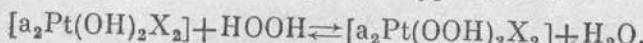
Гидроксокислота получается в виде желтого продукта, который темнеет по мере дегидратации.

Работа по получению производных двух- и четырехвалентной платины замещением гидроксилов гексагидроксокислоты на различные группы продолжается.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано действие 30%-ной перекиси водорода на шесть н-электролитов двухвалентной платины. Соль Пейроне, изомерная ей соль 2-го основания Рейзе и цис-диаминодинитрит, кроме дигидроксоединений типа $[\text{a}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{X}_2]$, образуют еще и гидроперекисные соединения общей формулы $[\text{a}_2\text{Pt}(\text{OOH})_2\text{X}_2]$.

2. Образование гидроперекисей из гидроксоединений представляет обратимую реакцию, протекающую по уравнению:



3. Транс-динитрит $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{NO}_2 \\ \text{Pt} & \\ \text{NO}_2 & \text{NH}_3 \end{array} \right]$ дает очень неустойчивое гидроперекисное соединение, которое и не было изолировано.

4. Цис-дипиридинихлорид $[\text{Py}_2\text{PtCl}_2]$ окисляется в $[\text{Py}_2\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]$, которое не переходит в дальнейшем в гидроперекисное соединение. Транс-

дипиридинихлорид $\left[\begin{array}{cc} \text{Py} & \text{Cl} \\ \text{Pt} & \\ \text{Cl} & \text{Py} \end{array} \right]$ совсем не окисляется перекисью водорода.

5. Электролиты двухвалентной платины $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$, $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$ и $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}](\text{NO}_3)_2$ не образуют гидроперекисных соединений при окислении их 30%-ной перекисью водорода.

6. При окислении K_2PtCl_4 и $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ наряду с дигидроксосоединением (из которых $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ выделен из раствора впервые) образуются кислые соли и аквосоли меньшей основности.

7. Действием перекиси водорода на основание Александера $[(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{Pt}](\text{OH})_2$ получена гексагидроксокислота $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$.

ЛИТЕРАТУРА

- Чугаев Л. А. и Хлопин В. Г. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 5, 84 (1927).
- Гринберг А. А. и Филинов М. М. ДАН СССР, т. XVII, № 1—2, 23 (1937).
- Черняев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 8, 55 (1931).
- Гринберг А. А. и Птицын Б. В. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 11, 77 (1933).
- Miolati u. Wagner. Z. phys. Chem., 28, 66 (1899).

Поступило в редакцию 1 июля 1939 г.