

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.924+546.226-325

ОБРАЗОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА ПЛАТИНЫ
ИЗ ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТОВ(IV)

© 2022 г. Д. Б. Васильченко^а, *, В. Ю. Комаров^а, С. В. Ткачев^а, П. Е. Плюснин^а, Е. Ю. Филатов^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: vasilchenko@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 23.06.2022 г.

После доработки 04.07.2022 г.

Принята к публикации 08.07.2022 г.

Разработан новый метод синтеза хлорида платины(IV), основанный на взаимодействии концентрированной серной кислоты (96 мас. %) с гексахлороплатинатами(IV) щелочных металлов при температуре 160°C. Показано, что выход хлорида платины (α -PtCl₄) составляет не менее 95%, а основными побочными продуктами, которые остаются в сернокислом растворе, являются хлороаква- и сульфатохлороаквакомплексы платины(IV). Полученное соединение α -PtCl₄ детально изучено при помощи рентгенодифрактометрического фазового и термогравиметрического анализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (на ядрах ¹⁹⁵Pt с вращением под магическим углом) и методом комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: платина, хлорокомплексы, хлориды, серная кислота

DOI: 10.31857/S0044457X22601018

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные галогениды платины находят широкое применение в катализе и для приготовления наночастиц платины [1–8] и, кроме того, потенциально могут быть использованы для синтеза различных соединений платины.

Первым из галогенидов платины был получен хлорид платины(IV) который, по методу Нортон, образовывался в процессе разложения хлороплатината(IV) серебра [9]. Подробная хронология развития методов синтеза хлорида платины дана в работе Курнакова и Никитиной [10]. Современные методы получения бинарных галогенидов платины сопряжены с использованием приемов высокотемпературного ампульного синтеза или проведением реакций галогенирования и дегидратации в токе газообразного галогена или галогеноводорода соответственно. Такие “термические” подходы для синтеза являются трудоемкими и сложно масштабируемыми, однако в отсутствие альтернативы широко применяются на практике (метод, предложенный Нортон, также зачастую неприемлем, поскольку продукт неизбежно загрязняется серебром и, кроме того, требует сушки в специальных условиях). В частности, данные методы использовались при исследовании структуры хлоридов платины, а также их термодинамических характеристик [11–15]. Расширение арсенала методов для синтеза таких

простых соединений платины, как бинарные галогениды, в частности хлориды, является не только интересной задачей для академической науки, но и непосредственным образом связано с их практическим применением в синтезе комплексных соединений платины и приготовлении каталитических систем на основе этого металла.

Данная работа является следствием нашего интереса к изучению поведения соединений платины в растворах минеральных оксокислот [16–21]. Сернокислые растворы различных соединений платины, в том числе хлорокомплексов, представляют интерес в связи с недавно обнаруженным каталитическим действием таких систем в реакции активации метана (с образованием метил- и диметилсульфата) [22–24].

В ходе проводимых исследований нами обнаружено, что взаимодействие гомолептических хлорокомплексов платины(IV) с концентрированной серной кислотой приводит к образованию хлорида платины(IV). В результате более детального исследования, представленного в настоящей работе, был разработан подход к получению данного тетрахлорида в чистом виде с использованием исключительно растворных методов, а также проведено всестороннее изучение указанного соединения с помощью набора физико-химических методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Гексахлороплатинаты калия и аммония были получены из платинохлористоводородной кислоты (39.1 мас. % Pt, ОАО “Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова”) путем осаждения насыщенным водным раствором хлорида калия или аммония соответственно. Полученные осадки отделяли фильтрованием, промывали водой и ацетоном, высушивали вначале в токе воздуха, а затем в вакууме (10 мбар) при температуре 100°C. Гексахлороплатинат натрия ($\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) получали медленным испарением водного раствора, содержащего платинохлористоводородную кислоту и хлорид натрия в мольном соотношении 1 : 2. Для приготовления растворов использовали серную кислоту (ос. ч., АО “ЛенРеактив”) с концентрацией 96 мас. %.

Синтез $\alpha\text{-PtCl}_4$. Суспендировали 1.00 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ в 25 мл серной кислоты (96%). Полученную суспензию нагревали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке, снабженной программируемым нагревателем с внешней термопарой в кварцевой рубашке. Температуру суспензии поддерживали в диапазоне $160 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. В ходе протекания реакции исходный желтый цвет суспензии изменялся на оранжевый, затем на темно-коричневый. Осадок отделяли фильтрованием на пористом стеклянном фильтре, промывали последовательно серной кислотой (96%) и диэтиловым эфиром, сушили в токе сухого воздуха или азота. Выход составил 92% (0.64 г).

	Pt	Cl
Найдено, %:	57.3;	41.1.
Для Cl_4Pt вычислено, %:	57.91;	42.09.

Оборудование и методы. Содержание платины в образцах определяли весовым методом. Для этого пробу помещали в кварцевую лодочку и проводили ее термическое разложение в токе водорода при 500°C в проточном кварцевом реакторе (1 ч, скорость нагрева 10 град/мин). Охлажденные пробы до комнатной температуры проводили в токе инертного газа (аргон, ос. ч.). Изменения массы фиксировали на аналитических весах (AND HR-150AG) с точностью 0.1 мг.

Содержание хлора в образцах определяли потенциометрическим методом после их обработки водным раствором гидразина и отделения осадка металлической платины; концентрацию хлорид-ионов в полученных растворах устанавливали с помощью потенциометра ТАН-2 и хлорид-селективного электрода ЭЛИС-131.

Рентгенодифрактометрическое исследование образцов синтезированных соединений проводили на дифрактометре ДРОН-РМ4 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор $d_{001} = 3.345 \text{ \AA}$,

комнатная температура). Образцы готовили растиранием в агатовой ступке с добавлением гептана. Полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания образец представлял собой тонкий ровный слой толщиной ~100 мкм. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ($a = 5.4309 \text{ \AA}$), приготовленный аналогичным образом. Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме ($\Delta 2\theta = 0.1^\circ$) в диапазоне углов 2θ от 5° до 60° .

Эволюцию дифрактограмм хлорида платины(IV) вследствие гидратации регистрировали *in situ* на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, комнатная температура, относительная влажность 30%) с использованием энергодискриминирующего однокоординатного детектора LYNXEYE XE-T. Порошок исследуемого вещества, смоченного гептаном, без предварительного растирания наносили по возможности ровным тонким слоем на низкофоновую подложку из монокристалльного кремния. Регистрацию единичной дифрактограммы проводили в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° (шаг интегрирования $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$, интегральное время регистрации 9.6 с/шаг) в течение 270 с.

Спектры ЯМР на ядрах ^{195}Pt в растворе регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE 500 на частоте 107.5 МГц при температуре 25°C в ампулах диаметром 5 мм. Параметры эксперимента: 90° -импульс возбуждения длительностью 15 мкс, время сбора данных 0.1 с с задержкой между импульсами 0.7 с, суммировано 4100 накоплений в спектральном окне 67 кГц (620 м.д.).

Спектры ЯМР ^{195}Pt твердых образцов с вращением под “магическим” углом (ЯМР ВМУ) записывали на спектрометре Bruker AVANCE 500 на частоте 107.5 МГц в 4 мм-роторах из диоксида циркония. Скорость вращения образцов составляла 9000 об/с, для определения положения центрального сигнала дополнительно записывали спектры при скорости вращения 7000 и 10000 об/с. Использовали 90° -импульсы длительностью 17 мкс, задержка между импульсами равнялась 60 с. Ширина развертки составляла 163 кГц. Для спада свободной индукции записывали 32 тысячи точек. За 18 ч регистрировали 1100 накоплений спектра. При обработке спектра применяли экспоненциальное умножение с параметром уширения 100 Гц. В качестве внешнего эталона использовали 1.2 моль/л раствор $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ в D_2O , при этом положение сигнала аниона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в таком растворе было принято за начало отсчета (0 м.д.). Обработку данных ЯМР ВМУ проводили при помощи программного обеспечения Dmfit [25].

Спектры комбинационного рассеяния записывали с помощью спектрометра LabRAM HR Evolution (Horiba). Возбуждение осуществляли

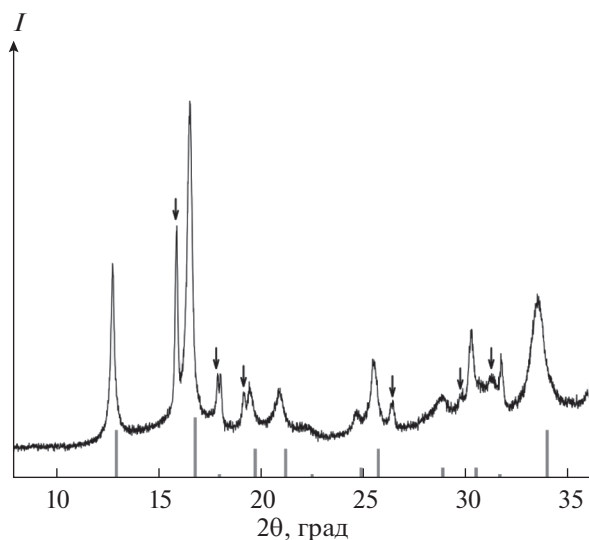


Рис. 1. Дифрактограмма продукта взаимодействия $K_2[PtCl_6]$ с концентрированной кислотой при $220^\circ C$ в течение 2 ч. В нижней части графика представлены штрихдифрактограммы α - $PtCl_4$ из базы данных PDF-2. Стрелками отмечены рефлексы, относящиеся к фазе X.

излучением встроенного аргонового (Ar^+) лазера с длиной волны 514 нм. Мощность лазера на поверхности образца составляла ~ 0.2 мВт. Спектры при комнатной температуре были получены в геометрии обратного рассеяния с помощью микроскопа. Лазерный луч был сфокусирован на пятне диаметром 2 мкм с помощью объектива LMPlan FL 50x/0.50 Olympus. Спектральное разрешение составляло 3 см^{-1} .

Термогравиметрический анализ (ТГ) проводили на приборе TG 209 F3 Tarsus® фирмы Netzsch в атмосфере гелия при скорости потока газа

30 мл/мин. Использовали тигли из Al_2O_3 , скорость нагрева 10 град/мин. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью стандартного пакета программ Proteus analysis [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При суспендировании мелкодисперсного порошка соли $K_2[PtCl_6]$ в концентрированной серной кислоте ($C(K_2[PtCl_6]) = 40$ г/л) при комнатной температуре в течение 24 ч визуально не наблюдается существенных изменений. Нагревание полученной суспензии при температуре $>130^\circ C$ приводит к постепенному изменению ее цвета со светло-желтого на оранжевый, а затем на темно-коричневый (рис. S1). В течение первого часа в суспензии наблюдается интенсивное выделение газа (HCl). При температуре $160^\circ C$ процесс завершается за 3 ч (полноту контролировали по исчезновению желтого окрашивания маточного раствора). После охлаждения осадок темно-коричневого цвета может быть легко отделен фильтрованием, отмыт от серной кислоты диэтиловым эфиром и высушен. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), порошок представляет собой хлорид платины(IV) в α -модификации (рис. 2а), основываясь на номенклатуру, предложенную в работе [15], с примесью неизвестной фазы (X).

Снижение концентрации $K_2[PtCl_6]$ в исходной суспензии до 2 г/л и меньше приводит к тому, что первоначально при нагревании происходит полное растворение соли, а процесс образования хлорида платины протекает из образовавшегося раствора. При использовании в качестве стартовых реагентов платинохлористоводородной кислоты или ее натриевой соли ($Na_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$)

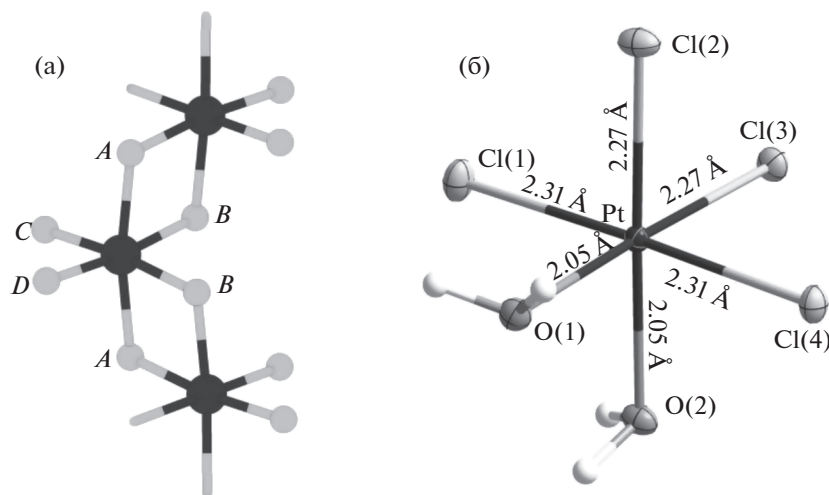


Рис. 2. Фрагмент полимерной структуры α - $PtCl_4$ (а) и строение комплексной частицы *цис*- $[Pt(H_2O)_2Cl_4]$ в гидрате *цис*- $[Pt(H_2O)_2Cl_4] \cdot 3H_2O$ (б).

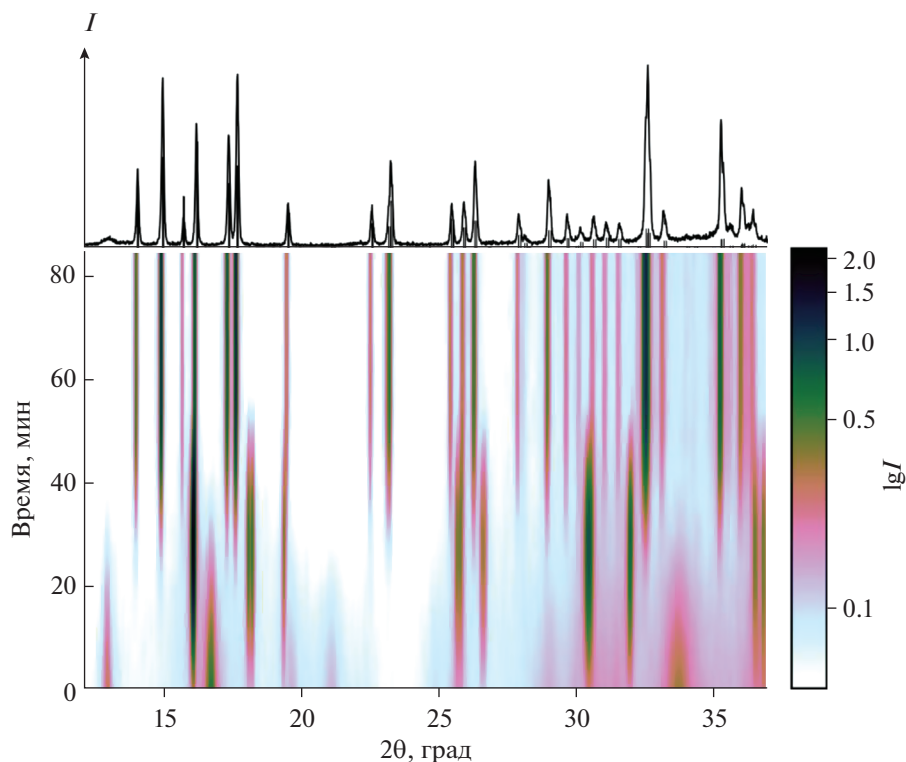


Рис. 3. Изменение профиля дифрактограммы для продукта взаимодействия $K_2[PtCl_6]$ с серной кислотой при хранении его на воздухе. Дифрактограмма в верхней части рисунка соответствует однофазному продукту – *цис*- $[Pt(H_2O)_2Cl_4] \cdot 3H_2O$ (теоретическая штрихдифрактограмма рассчитана по данным [29]).

наблюдается образование идентичных продуктов. Тем не менее наибольшее внимание в данной работе было уделено исследованию именно калийной соли, поскольку она ввиду низкой растворимости удобна при гравиметрическом осаждении платины и может применяться для аффинажа небольших партий платины в лаборатории.

Следует отметить, что растворимость гидросульфата калия в концентрированных растворах серной кислоты достаточно высока (~40 мас. % $KHSO_4$ растворяется в 98%-ной серной кислоте) [27]. По этой причине не происходит загрязнения образующегося продукта гидросульфатом калия, что подтверждают также данные рентгенофазового анализа. Гравиметрическим методом (осаждение сульфата бария) было установлено, что содержание серной кислоты в полученном продукте не превышает 1 мас. %. Увеличение температуры серной кислоты до $200^\circ C$ незначительно ускоряет процесс, однако, как отмечено в работе [28], в таких условиях и при более высокой температуре происходит восстановление катионов Pt(IV) и образование низковалентных хлоридов платины. Таким образом, оптимальная температура для проведения реакции лежит в диапазоне $150\text{--}180^\circ C$.

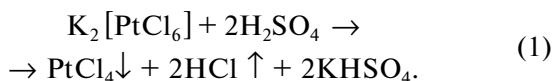
Соотношение интенсивностей рефлексов $\alpha\text{-PtCl}_4$ и фазы X меняется от синтеза к синтезу, однако варьирование времени термической обработки $K_2[PtCl_6]$ в серной кислоте от 1 до 10 ч не приводит к получению однофазного продукта. Порошки продукта реакции обладают высокой гигроскопичностью и могут храниться только в герметично закрытых емкостях либо в эксикаторе над осушающими реагентами. Хранение продукта ($\alpha\text{-PtCl}_4 + X$) на воздухе приводит к быстрому росту интенсивности рефлексов X, при этом рефлексы $\alpha\text{-PtCl}_4$ исчезают (рис. 3). Дальнейшее выдерживание вещества на воздухе приводит к исчезновению рефлексов X и образованию хорошо окристаллизованного гидрата *цис*- $[Pt(H_2O)_2Cl_4] \cdot 3H_2O$.

В ходе продолжительного хранения при повышенной влажности наблюдали формирование отдельных монокристаллов (0.5–1 мм) данного гидрата непосредственно в массе порошка $\alpha\text{-PtCl}_4$. Образование гидрата состава $PtCl_4 \cdot 5H_2O$ впервые наблюдал первооткрыватель хлорида платины Norton [9], позднее равновесия в системе $PtCl_4\text{--}H_2O$, в том числе образование различных гидратов $PtCl_4 \cdot xH_2O$, были подробно описаны авторами [10]. Кристаллическая структура *цис*- $[Pt(H_2O)_2Cl_4] \cdot 3H_2O$ (при комнатной температуре) была установлена в работе [29] (рис. 26), где

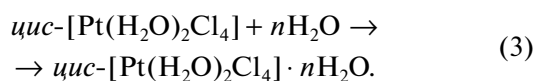
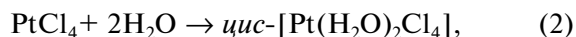
данное соединение получено из водного раствора гексахлороплатиновой кислоты. Следует обратить внимание на то, что в названии короткого сообщения [29] авторы ошибочно обозначили полученное соединение как *транс*-[Pt(H₂O)₂Cl₄] · 3H₂O, в то время как кристаллографические данные представлены именно для *цис*-изомера. Для выращенных кристаллов [Pt(H₂O)₂Cl₄] · 3H₂O нами определены структурные модели при 80 и 150 К, а полученные данные депонированы в Кембриджском банке данных под номерами 2180461 и 2180462 соответственно (данные доступны по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

На основании представленных фактов можно утверждать, что продукт X является диаквакомплексом *цис*-[Pt(H₂O)₂Cl₄] либо его моно- или дигидратом и образуется в результате гидратации α-PtCl₄ за счет воды, содержащейся в серной кислоте, а также в диэтиловом эфире, используемом при промывании вещества. Обезвоживание в вакуум-эксикаторе (над P₂O₅) тригидрата *цис*-[Pt(H₂O)₂Cl₄] · 3H₂O, полученного в ходе процесса гидратации α-PtCl₄, приводит к образованию продукта, положение рефлексов на дифрактограмме которого совпадает с таковым для продукта X (рис. S2 в приложении), что подтверждает предложенную гипотезу. Следует отметить, что, согласно гравиметрическому анализу, продукт гидратации α-PtCl₄ на воздухе соответствует формуле [Pt(H₂O)₂Cl₄] · 3H₂O, в то время как продукт его дегидратации в вакууме наилучшим образом соответствует формуле безводного комплекса [Pt(H₂O)₂Cl₄] (рис. S3 в приложении). Параметры элементарной ячейки продукта X проиндцированы по положению максимумов основных пиков до 35° 2θ и уточнены методом Паули с использованием программы TOPAS-Academic V6 [30]. Дифракционные пики могут быть описаны в моноклинной C-решетке с параметрами $a = 9.7957(6)$, $b = 9.2119(7)$, $c = 6.9347(5)$ Å, $\beta = 134.598(2)^\circ$, $V = 445.58(6)$ Å³, пр. гр. C2/m или ее подгруппы.

Таким образом, процесс, протекающий при взаимодействии K₂[PtCl₆] с серной кислотой, можно представить в виде следующего уравнения реакции:



Продукт X образуется вследствие частичной гидратации хлорида платины(IV) в процессе отделения, промывания и сушки осадка:



Подход, предложенный в данной работе для получения тетрахлорида платины α-PtCl₄, является новым, однако следует упомянуть, что в ранних работах по приготовлению этого соединения указывалась возможность синтеза безводного хлорида путем сушки его гидратов в эксикаторе над серной кислотой [31]. Кроме того, сходный результат был продемонстрирован при взаимодействии H₂[PtCl₆] · nH₂O с SOCl₂, при этом, однако, образовывался рентгеноаморфный PtCl₄, а при добавлении в раствор солей [Q]Cl (Q = TBA⁺, PPN⁺) кристаллизовались соли с полиядерными анионами [Q][Pt₂Cl₉] или [Q]₂[Pt₂Cl₁₀] [32]. Можно предположить, что подобные полиядерные комплексы могут выступать в качестве промежуточных форм платины в реакции (1) при образовании хлорида платины(IV) в серноокислом растворе.

Как было указано во введении, различные соединения платины, включая хлорокомплексы, в концентрированной серной кислоте проявляют высокую активность в процессах активации метана. В этой связи интересным представляется исследование форм платины, существующих в таких средах. Маточный раствор, образующийся после нагревания K₂[PtCl₆] в концентрированной серной кислоте и отделения тетрахлорида платины, представляет в этой связи особый интерес, поскольку является по своей сути насыщенным раствором таких комплексных форм и благодаря достаточно высокой концентрации платины (5–10 ммоль/л) может быть исследован методом ЯМР на ядрах ¹⁹⁵Pt.

В спектре ¹⁹⁵Pt ЯМР маточного раствора обнаруживаются три сигнала в диапазоне 1500–2000 м.д. (рис. 4), других сигналов при сканировании области от 0 до 4000 м.д. не обнаружено. Сигнал при 1540 м.д. на основании литературных данных может быть однозначно отнесен к комплексному катиону [Pt(H₂O)₃Cl₃]⁺ граневого строения [33]. В подтверждение этому (при ближайшем рассмотрении) данный сигнал обнаруживает тонкую структуру из четырех сигналов, обусловленную четырьмя возможными изотопологами [Pt(H₂O)₃(³⁵Cl)_{3-n}(³⁷Cl)_n]⁺ (n = 0–3) [33, 34].

Соотношение интегральных интенсивностей сигналов с достаточной точностью согласуется с теоретически ожидаемым распределением, рассчитанным на основании вероятностей обнаружения соответствующих изотопологов исходя из природного соотношения для изотопов хлора — 35 и 37 (табл. 1). Два других сигнала расположены в сильном поле относительно сигнала *гран*-[Pt(H₂O)₃Cl₃]⁺, однако, судя по их положению (1749 и 1978 м.д.), они не могут быть отнесены к дихлоридным комплексам [Pt(H₂O)₄Cl₂]²⁺ (2133 (*цис*-) и 2200 (*транс*-) м.д. по данным [33]). Более

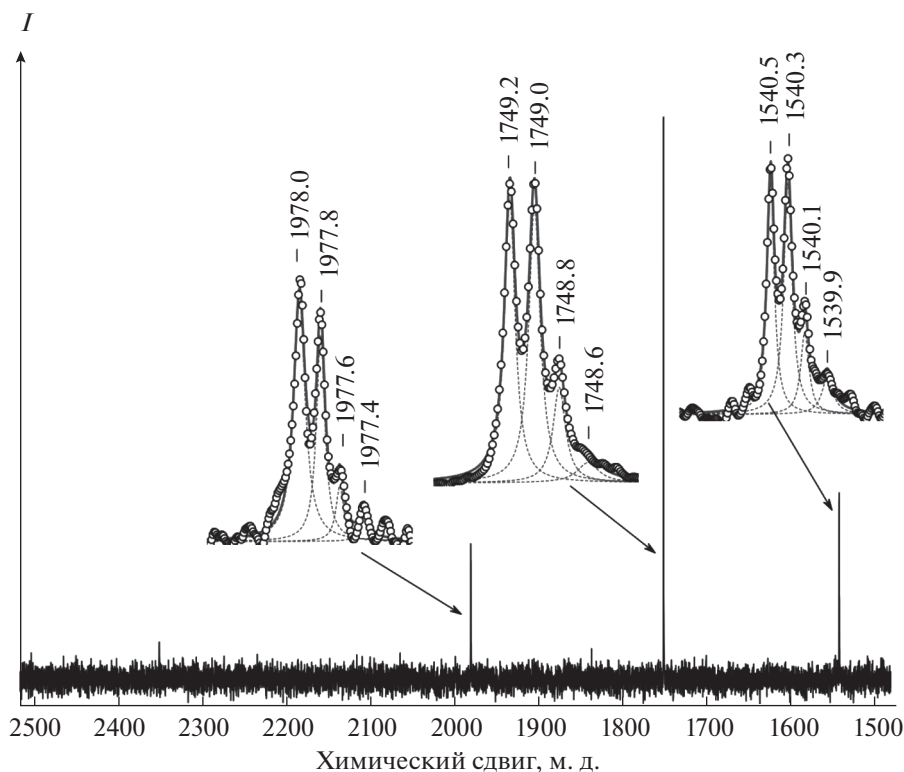


Рис. 4. Спектр ЯМР на ядрах ^{195}Pt , записанный для маточного раствора, после синтеза $\alpha\text{-PtCl}_4$ из $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ в концентрированной серной кислоте (96 вес. %). На вставках показана тонкая структура сигналов, отмеченных стрелками.

того, оба сигнала имеют ту же тонкую структуру, что и сигнал $\text{гран-}[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^+$, свидетельствующую о наличии в их составе трех хлоридных лигандов. На основании этих данных, а также учитываемая среда проведения реакции, можно предположить, что указанные сигналы относятся к сульфатокomплексам (или гидросульфатокomплексам) платины(IV) состава $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_3]^{3-}$. Принимая во внимание регулярное расположение сигналов (с интервалом $\sim 220 \pm 10$ м.д.), следует полагать сохранение граневого расположения хлоридных лигандов. Предложенное отнесение косвенно подтверждает тот факт, что при добавлении небольшого количества воды в маточный раствор происходит перераспределение интенсивностей обозначенных сигналов со смещением их центра масс в сторону сигнала $\text{гран-}[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^+$. Образование комплексов $[\text{PtL}_3\text{Cl}_3]$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}$) именно граневого строения обусловлено, по всей видимости, большим *транс*-влиянием хлоридных лигандов по сравнению с аквалигандами и оксо-анионами.

Полученный результат интересно проанализировать в свете структуры возможных продуктов сольволитического расщепления $\alpha\text{-PtCl}_4$. Полимерная структура данного хлорида состоит из цепочек октаэдров PtCl_6 , соединенных по граням

мостиковыми хлоридными лигандами (рис. 2а). Сольволиз такого полимера должен приводить к образованию набора комплексов платины(IV) $[\text{PtL}_n\text{Cl}_{6-n}]$, где L – молекула растворителя или сопряженное ей основание. Предполагая, что направление разрыва связей Pt–Cl для лигандов, обозначенных А и В, является равновероятным, а хлоридные лиганды С и D не подвергаются замещению ($n \leq 4$), можно построить статистическую модель для вероятности обнаружения продуктов $[\text{PtL}_n\text{Cl}_{6-n}]$ в растворе (рис. 5а).

Спектр ЯМР подкисленного водного раствора $\alpha\text{-PtCl}_4$ (HClO_4 0.1 М) представлен на рис. 5а. Наблюдаемая картина достаточно хорошо согласуется с предложенной статистической моделью гидролитического расщепления полимерных цепей $\{\text{PtCl}_4\}$ (рис. 5б), однако при этом все же наблюдается существенное преобладание *цис*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, что, по всей видимости, связано с наличием небольшой примеси этого комплекса в исходном хлориде (см. выше о продукте X).

Поскольку сведения о спектральных и других характеристиках тетрахлорида платины весьма неполны, нами проведено исследование свежеприготовленных образцов $\alpha\text{-PtCl}_4$ доступным для нас арсеналом методов. Твердотельный ЯМР-спектр образца $\alpha\text{-PtCl}_4$, записанный на ядрах ^{195}Pt с

Таблица 1. Распределение интегральных интенсивностей сигналов изотопологов $^{35/37}\text{Cl}$, наблюдаемое для сигналов аквахлоросульфатных комплексов в маточном растворе после отделения хлорида платины(IV). Теоретически ожидаемое соотношение, рассчитанное для природного содержания изотопов $^{35/37}\text{Cl}$, представлено в отдельной колонке

Изотополог	Относительная интенсивность, %			
	расчет	эксперимент		
		$L = (\text{H}_2\text{O})_3$ (1540 м.д.)	$L = (\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)$ (1749 м.д.)	$L = (\text{H}_2\text{O})(\text{HSO}_4)_2$ (1978 м.д.)
$[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_3\text{L}]^+$	43.50	35 (± 8)	38 (± 5)	50 (± 8)
$\text{Pt}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{ClL}]^+$	41.73	50 (± 8)	48 (± 5)	40 (± 8)
$[\text{Pt}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2\text{L}]^+$	13.35	10 (± 3)	11 (± 2)	8 (± 3)
$[\text{Pt}^{37}\text{Cl}_3\text{L}]^+$	1.42	3 (± 2)	3 (± 2)	2 (± 2)

применением вращения под магическим углом, а также симулированный спектр, полученный при помощи программы dmfit, приведены на рис. 6.

Анализ профиля спектра (форма и интенсивности сателлитов вращения) позволил определить главные значения тензора химического сдвига (δ_{11} , δ_{22} , δ_{33}) и рассчитать величины параметров анизотропии ($\delta_{\text{aniso}} = \delta_{33} - \delta_{\text{iso}}$, где $\delta_{\text{iso}} = 1/3(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})$) и асимметрии магнитного экранирования ($\eta = \delta_{22} + \delta_{11}/\delta_{\text{aniso}}$): $\delta_{\text{iso}} = 401.7$ м.д., $\delta_{11} = -826.2$ м.д., $\delta_{22} = 892.9$ м.д., $\delta_{33} = 1138.5$ м.д., $\delta_{\text{aniso}} = 763.8$ м.д., $\eta = 0.13$. Несимметричная форма тензора химического сдвига ($\eta = 0.13$) свидетельствует об искажении октаэдрической геомет-

рии полиэдров PtCl_6 в цепочках $\{\text{PtCl}_4\}_n$. Положение изотропной линии (401.7 м.д.) заметно сминуто в область слабого поля по сравнению с положением резонансного сигнала для анионов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, что свидетельствует о достаточно сильном дезэкранировании ядер платины-195 в тетрахлориде.

Спектр комбинационного рассеяния для свежеприготовленного образца $\alpha\text{-PtCl}_4$ демонстрирует значительно более сложную картину по сравнению со спектром исходной соли $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (рис. 7). Используя нормально-координатный анализ, проведенный для изоструктурного хлорида циркония(IV) [35], а также опираясь на поло-

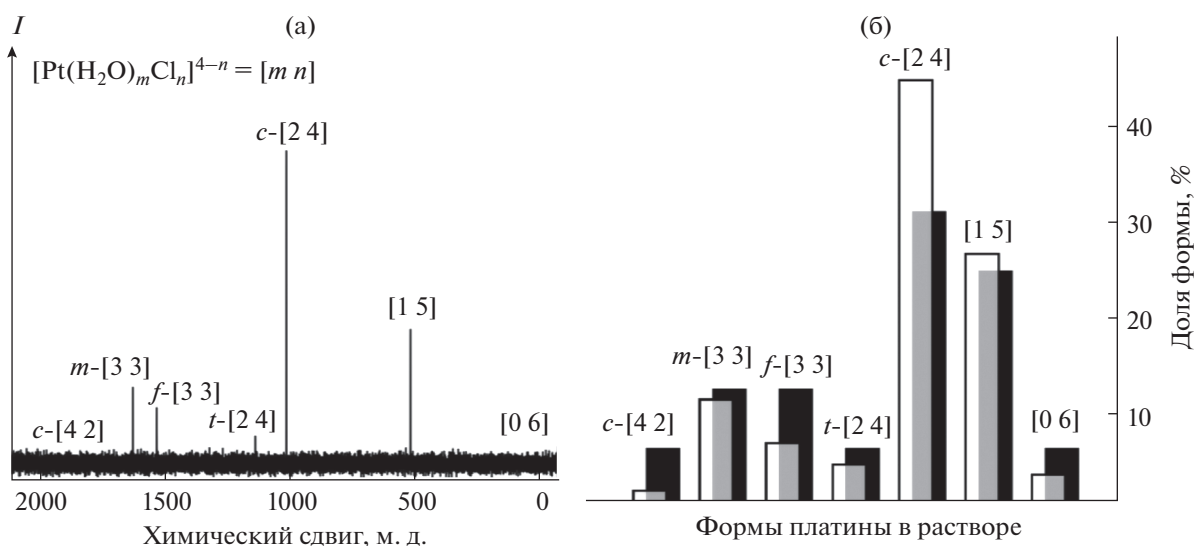


Рис. 5. Спектр ^{195}Pt ЯМР раствора $\alpha\text{-PtCl}_4$ в 0.1M HClO_4 ($C_{\text{Pt}} = 0.05$ M) (а) и экспериментально наблюдаемое распределение платины по комплексным формам $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{4-n}$, найденное из величин интегральных интенсивностей сигналов в спектре А (белые столбцы); теоретически рассчитанные вероятности образования форм $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{4-n}$ при гидролизе $\alpha\text{-PtCl}_4$ (черные столбцы) (б).

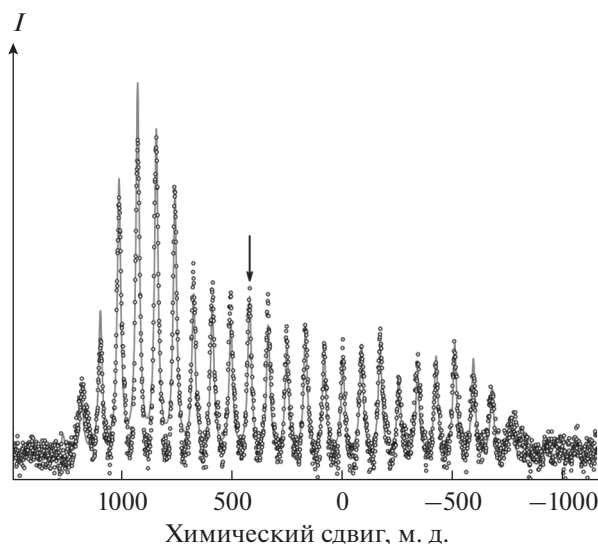


Рис. 6. Твердотельный спектр ^{195}Pt ЯМР ВМУ для образца $\alpha\text{-PtCl}_4$ (точки) и соответствующий ему теоретический спектр (сплошная линия), смоделированный в программе dmffit (параметры модели приведены в тексте). Скорость вращения 9000 об/с; положение изотропной линии показано стрелкой.

жение полос для аниона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, группу сигналов в диапазоне $450\text{--}250\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям фрагментов $\{\text{PtCl}_2(\mu\text{-Cl}_4)\}$ с точечной симметрией C_{2h} ($3A_g + 3B_g$), в то время как полосы, расположенные в низкочастотной области ($250\text{--}50\text{ см}^{-1}$), относятся к деформационным ($3A_g + 3B_g$) и внешним (решеточным) колебаниям ($A_g + 2B_g$). В спектре совершенно отчетливо наблюдаются пять полос в диапазоне $450\text{--}250\text{ см}^{-1}$ и до восьми полос в низкочастотной области. Остальные ожидаемые полосы, по всей видимости, имеют невысокую интенсивность, вследствие чего скрыты более интенсивными сигналами.

При хранении образцов полученного $\alpha\text{-PtCl}_4$ на воздухе наблюдается резкое изменение спектров КР: появляется широкий сигнал при 500 см^{-1} , в диапазоне $400\text{--}300\text{ см}^{-1}$ появляются два новых сигнала и со временем становятся доминирующими по интенсивности, в то время как интенсивность полос, относящихся к фазе $\alpha\text{-PtCl}_4$, падает. В низкочастотной области спектра также происходят значительные изменения его профиля с появлением интенсивных полос в диапазоне $250\text{--}150\text{ см}^{-1}$ (рис. 7). Указанные изменения согласуются с приведенными выше данными РФА, свидетельствующими о постепенном гидролитическом расщеплении хлорида $\alpha\text{-PtCl}_4$ при действии паров воды из окружающего воздуха с образованием $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ и его гидратов. В этом свете формирующаяся полоса при 500 см^{-1} может

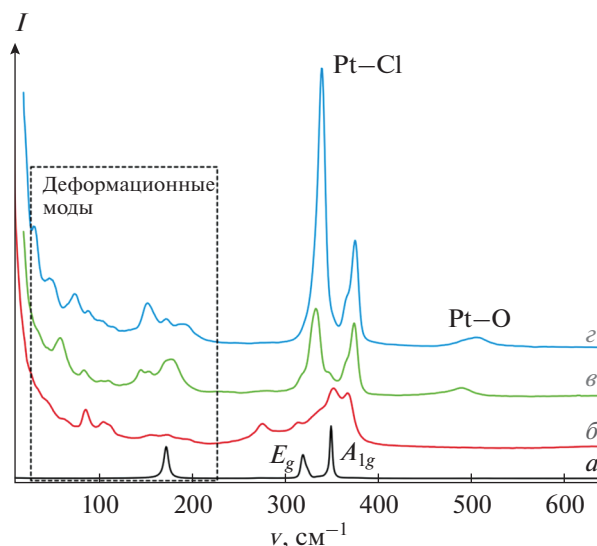


Рис. 7. Спектры комбинационного рассеяния соли $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (а), свежеприготовленного образца $\alpha\text{-PtCl}_4$ (б) и этого же вещества после выдерживания его на воздухе ($\text{ОВ} = 30\%$) в течение 15 мин (в) и 1 ч (з) соответственно.

быть отнесена к валентным колебаниям связей $\text{Pt}\text{--}\text{O}$ в полиэдре $\{\text{PtO}_2\text{Cl}_4\}$, а интенсивные полосы при 380 , 370 и 340 см^{-1} — к валентным колебаниям связей $\text{Pt}\text{--}\text{Cl}$ (три из четырех ожидаемых мод $2A_1, B_1, B_2$) [36].

Несмотря на то, что термодинамические характеристики хлоридов платины были изучены достаточно подробно [11–15], в литературе отсутствуют данные об их термической стабильности, полученные непосредственно методом термогравиметрии. ТГ-кривые хлорида платины, полученного описанным в работе методом (свежеприготовленный препарат), и гидрата $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представлены на рис. 8. Интенсивное термическое разложение хлорида $\alpha\text{-PtCl}_4$ в инертной атмосфере (He) начинается при $\sim 250^\circ\text{C}$. Небольшая потеря массы ($\sim 2\%$), происходящая при меньших температурах, связана с наличием незначительного количества воды в образце (расчитанный состав $\text{PtCl}_4 \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$). Первая ступень потери массы ($350\text{--}450^\circ\text{C}$) соответствует образованию хлорида PtCl_2 (78.0% найдено, 77.50% рассчитано). При более высокой температуре происходит полное разложение хлорида с образованием металлической платины. Ступень, соответствующая промежуточной фазе состава PtCl_3 , о которой сообщалось ранее [11, 12], в условиях эксперимента не обнаруживается.

При термическом разложении $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ потеря молекул воды гидратом начинается уже при комнатной температуре. В две хорошо различимые ступени удаляется кристаллизаци-

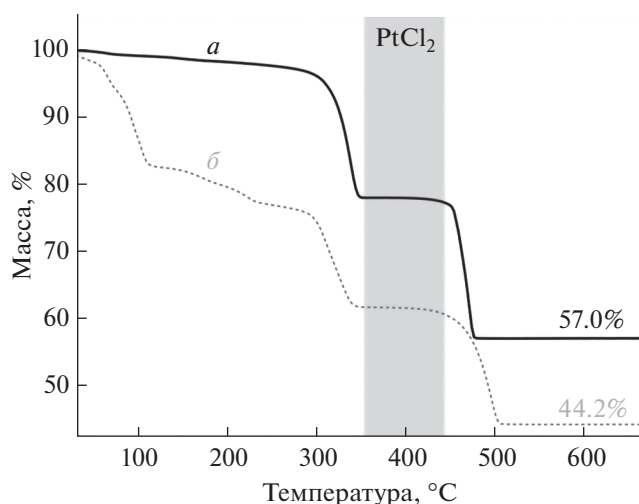


Рис. 8. Термогравиметрические кривые свежеприготовленного образца α -PtCl₄ (a) и гидрата [Pt(H₂O)₂Cl₄] · 3H₂O (б), полученного выдерживанием α -PtCl₄ на воздухе ($21 \pm 1^\circ\text{C}$, ОВ = 100%) в течение 2 сут. Атмосфера – He (30 мл/мин), скорость нагрева – 10 град/мин. Серым цветом отмечена температурная область существования хлорида платины(II).

онная (до 120°C) и координированная вода (120–250°C). Небольшое завышение массы по сравнению с рассчитанной для ступени, соответствующей образованию PtCl₂, может свидетельствовать о частичном сохранении платиной степени окисления 4+ за счет образования оксихлоридов или оксидов в качестве побочного продукта разложения [Pt(H₂O)₂Cl₄]. В целом процесс разложения после удаления воды из гидрата [Pt(H₂O)₂Cl₄] · 3H₂O, включая температурные интервалы, происходит идентично описанному выше термолитизу хлорида α -PtCl₄ и протекает через стадию образования устойчивого PtCl₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенной работы установлено, что при обработке хлороплатинатов(IV) или гексахлороплатиновой кислоты концентрированной серной кислотой при температурах выше 130°C происходит практически количественное образование хлорида платины(IV) за счет удаления хлороводорода в газовую фазу. Предложенный метод не только непосредственно является методом приготовления хлорида платины(IV), но и представляется удобным одностадийным способом перевода малорастворимых солей типа A₂[PtCl₆] (A = NH₄⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) в растворимую форму.

Чрезвычайно интересными являются детали механизмы формирования полимерной структуры тетрахлорида платины из анионов [PtCl₆]²⁻ в серно-кислом растворе, а также селективного образова-

ния *цис*-[Pt(H₂O)₂Cl₄] при разрушении α -PtCl₄ парами воды. Оба этих процесса могут стать предметом отдельных сфокусированных исследований.

Следует также отметить, что обработка концентрированной серной кислотой хлорометаллатов может быть удобным способом получения хлоридов других переходных металлов. Наши предварительные эксперименты показывают такую возможность для гексахлорородатов(III) и гексахлороосматов(IV), однако образующиеся продукты являются рентгеноаморфными, и для подтверждения данной гипотезы и анализа продуктов требуется привлечение более широкого спектра физических методов исследования, что будет сделано в наших последующих работах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят д. х. н. Б.А. Колесова за помощь в регистрации спектров комбинационного рассеяния.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 21-73-10038).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601018>

Рис. S1. Фотографии, демонстрирующие изменения цвета суспензии K₂[PtCl₆] в концентрированной серной кислоте в процессе нагревания при температуре 160°C.

Рис. S2. Дифрактограммы (a) продукта обработки K₂[PtCl₆] в концентрированной серной кислоте при температуре 160°C; (b) продукта дегидратации.

Рис. S3. Изменение веса образца PtCl₄ при хранении на воздухе ($T=21 \pm 1^\circ\text{C}$) при относительной влажности равной 100%. Пунктиром отмечены граничные условия, рассчитанные для реакции PtCl₄ + 5H₂O → [Pt(H₂O)₂Cl₄] · 3H₂O.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hiroya K., Matsumoto S., Ashikawa M. et al. // Org. Lett. 2006. V. 8. № 23. P. 5349. <https://doi.org/10.1021/ol062249c>
- Shirai M., Kubo K., Sodenno M. et al. // Chem. An Asian J. 2021. V. 16. № 15. P. 2035. <https://doi.org/10.1002/asia.202100504>

3. *Marco-Contelles J., Arroyo N., Anjum S. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2006. V. 2006. № 20. P. 4618. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200600521>
4. *Chaisan N., Kaewsri W., Thongsornkleeb C. et al.* // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. № 7. P. 675. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.01.014>
5. *Baidossi W., Lahav M., Blum J.* // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 3. P. 669. <https://doi.org/10.1021/jo961740m>
6. *Shirai M.* // Chem. Rec. 2019. V. 19. № 7. P. 1263. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800098>
7. *Vadola P.A., Sames D.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 45. P. 16525. <https://doi.org/10.1021/ja906480w>
8. *Li X., Jiang C., Wang X. et al.* // J. Org. Chem. 2021. V. 86. № 23. P. 16614. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c01913>
9. *Norton S.A.* // J. für Prakt. Chemie. 1870. V. 2. № 1. P. 469. <https://doi.org/10.1002/prac.18700020155>
10. *Курнаков Н.С., Никитина Е.А.* // Журн. общ. химии. 1940. V. 10. P. 577.
11. *Semenova Z.I., Chusova T.P., Titov A.A.* // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. № 6. P. 1387. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0415-0>
12. *Chusova T.P., Semenova Z.I.* // Thermochim. Acta. 2008. V. 469. № 1–2. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.01.005>
13. *Pilbrow M.F.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. № 5. P. 270. <https://doi.org/10.1039/c39720000270>
14. *Pullinger W.* // J. Chem. Soc., Trans. 1892. V. 61. № 422. P. 422. <https://doi.org/10.1039/CT8926100422>
15. *Degner M., Holle B., Kamm J. et al.* // Trans. Met. Chem. 1975. V. 1. № 1. P. 41. <https://doi.org/10.1007/BF01753081>
16. *Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 18. P. 10532. <https://doi.org/10.1021/ic401499j>
17. *Vasilchenko D., Berdugin S., Tkachev S. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 10. P. 4644. <https://doi.org/10.1021/ic502896s>
18. *Vasilchenko D.B., Tkachev S.V., Tsipis A.C.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 5. P. 627. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701140>
19. *Vasilchenko D., Tkachenko P., Tkachev S. et al.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 25. P. 9667. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01134>
20. *Топчиан П.А., Байдина И.А., Корольков И.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2020. V. 65. № 10. P. 1350. [*Topchiyan P.A., Baidina I.A., Korolkov I.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1552. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100216>] <https://doi.org/10.31857/S0044457X20100219>
21. *Топчиан П.А., Васильченко Д.Б., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. 2020. V. 61. № 9. P. 1498. [*Topchiyan P.A., Vasilchenko D.B., Baidina I.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 9. P. 1422. <https://doi.org/10.1134/S0022476620090097>] https://doi.org/10.26902/JSC_id60687
22. *Zimmermann T., Soorholtz M., Bilke M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 38. P. 12395. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05167>
23. *Zimmermann T., Bilke M., Soorholtz M. et al.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 10. P. 9262. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b0187>
24. *Lee H.W., Dang H.T., Kim H. et al.* // J. Catal. 2019. V. 374. P. 230. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.042>
25. *Massiot D., Fayon F., Capron M. et al.* // Magn. Reson. Chem. 2002. V. 40. № 1. P. 70. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>
26. Netzsch Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. Netzsch-Gerätebau. Bavaria, Germany, 2005.
27. *Cui W., Li P., Zheng S. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 1. P. 354. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00594>
28. *Гинзбург С.И., Дуровская Г.М.* // Журн. неорганической химии. 1971. V. 16. № 2. P. 442.
29. *Rau F., Klement U., Range K.-J.* // Z. Kristallogr. – Cryst. Mater. 1995. V. 210. № 8. P. 606. <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.8.606>
30. *Coelho A.A.* TOPAS-Academic, Version 6, Coelho Software, Brisbane, 2007.
31. *Mellor J.W.* A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. London: Longmans, Green & Co., 1927. V. XVI. 891 p.
32. *Belli Dell'Amico D., Calderazzo F., Marchetti F. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 3. P. 1237. <https://doi.org/10.1021/ic701932u>
33. *Murray P., Gerber W.J., Koch K.R.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 35. P. 10533. <https://doi.org/10.1039/c2dt31201h>
34. *Gerber W.J., Murray P., Koch K.R.* // Dalton Trans. 2008. № 31. P. 4113. <https://doi.org/10.1039/b807831a>
35. *Taylor R.C., Larsen E.M., Taylor D.R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. № 2. P. 293. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(81\)90011-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(81)90011-7)
36. *Shihada A.-F., Abushamleh A.S., Weller F.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. № 6. P. 841. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400007>