ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Все платиновые металлы относятся к числу мало распространенных элементов. Содержание каждого из них в земной коре оценивается следующими величинами (в %):

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$

Будучи весьма распылены по различным горным породам, платиновые металлы очень редко образуют сколько-нибудь значительные скопления. Вследствие этого они стали известны лишь сравнительно поздно.

Скопления платиновых металлов содержат их почти исключительно в самородном состоянии как очень незначительную примесь к другим продуктам выветривания горных пород. Количество самой платины в подобных россыпях (аналогичных золотым) обычно бывает гораздо больше содержания в них остальных металлов платиновой группы. Полное отделение последних от платины и друг от друга представляет значительные технологические трудности, чем отчасти и обусловлена высокая стоимость рассматриваемых элементов. Наиболее богатыми месторождениями платиновых металлов являются наши Уральские.

В свободном состоянии элементы платиновой группы представляют собой очень тугоплавкие и труднолетучие металлы, по своим удельным весам разделяемые иногда не легкие (Ru, Rh,Pd) и тяжелые (Os, Ir, Pt). Их важнейшие физические свойства сопоставлены в приводимой таблице.

Свойства	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Цвет	серебр.-белый	серебр.-белый	серебр.-белый	синев.-серый	серебр.-белый	серовато-белый
Удельный вес	12,2	12,4	12,0	22,6	22,5	21,5
Температура плавления (°C)	2500	1966	1555	2700	2450	1774
Температура кипения (°C)	4900	4500	4000	5500	5300	4400
Электропроводность (Hg=1)	10	19	10	11	16	10

Палладий и платина хорошо поддаются механической обработке, тогда как Ru, Rh, Os и Ir более тверды и хрупки. Очень характерной для большинства элементов платиновой группы является адсорбция ими различных газов, а также растворение некоторых из них, в частности водорода.

По отношению к химическим воздействиям элементы платиновой

группы чрезвычайно устойчивы. В виде компактных 'металлов большинство из них (кроме Pd и Pt) нерастворимо не только в обычных кислотах, но и в царской водке. Последняя легко растворяет платину, а палладий растворим также в HNO_3. Сплавлением со щелочами в присутствии окислителей все платиновые металлы могут быть, однако, переведены в растворимые соединения.

Даже наиболее активные металлоиды при обычных температурах на компактные платиновые металлы не действуют. Лишь при достаточном нагревании наступает более или менее энергичное взаимодействие с образованием соответствующих, соединений. При этом наблюдаются интересные индивидуальные особенности отдельных элементов: по отношению к кислороду устойчивее других металлов платина, по отношению к сере—рутений, по отношению к хлору—иридий, по отношению к фтору—родий. Наиболее энергично реакции протекают у осмия, тонкий порошок которого медленно окисляется на воздухе (до OsO_4) даже при обычных условиях. Меньшая химическая устойчивость в очень мелко раздроблен ном состоянии (в виде «черни») по сравнению с компактным характерна и для других платиновых металлов.

Наибольшее практическое применение из элементов платиновой группы находит сама платина. Из нее вырабатываются лабораторная посуда и отдельные части аппаратуры химических заводов. В электротехнике платина идет для изготовления нагревательной обмотки электрических печей и приборов, служащих для измерения высоких температур (термометров сопротивления и термопар). Весьма важное применение находит она также в качестве катализатора при различных производственных процессах химической промышленности. Однако около половины всей мировой добычи платины тратится малопроизводительно путем использования ее в ювелирном и зубоврачебном деле.

Соединения элементов платиновой группы сколько-нибудь значительного практического применения пока не находят. Они весьма разнообразны по типам, так как у отдельных металлов известны производные, отвечающие самым различным валентностям от 0 до VIII. Однако некоторые из последних малохарактерны и встречаются лишь как исключения. Все элементы платиновой группы отличаются чрезвычайно сильно выраженной тенденцией к комплексообразованию.

Производные *двухвалентных* элементов особенно характерны для палладия и отчасти платины. Последняя образует очень большое число комплексных соединений, но лишь немного простых. Напротив, для палладия двухвалентное состояние является наиболее устойчивым и в том и в другом случае.

Из простых соединений Pd^{2+} наиболее важны его соли. Большая часть их представляет собой легкорастворимые кристаллические вещества, окрашенные в различные оттенки коричневого цвета. Таковы, например,

желто-коричневый $Pd(NO_3)_2$ и красно-коричневый $PdCl_2 \cdot 2H_2O$, являющиеся обычными продажными препаратами палладия. В растворе $PdCl_2$ уже при обычной температуре легко восстанавливается до металла под действием окиси углерода. На этом основано его применение для открытия CO в газовых смесях. Как $PdCl_2$, так и другие соли этого элемента в растворах довольно сильно гидролизованы.

Комплексные производные двухвалентных палладия и платины весьма многочисленны и разнообразны по составу. Одним из наиболее устойчивых относящихся сюда соединений является платиносинеродистая кислота— $H_2[Pt(CN)_4]$.

Соединения *трехвалентных* элементов наиболее характерны для родия и иридия. Их гидроокиси—желтая $Rh(OH)_3$ и зеленая $Ir(OH)_8$—практически нерастворимы в воде. Обе они характеризуются слабо выраженными основными свойствами, а при нагревании легко теряют воду, переходя в черные окислы $Э_2O_3$. Помимо обычных солей, для обоих элементов известно очень много разнообразных комплексных соединений.

Отвечающие *четырехвалентным* элементам двуокиси $ЭO_2$, известны для всех платиновых металлов (частично—лишь в форме гидратов). Другие производные этой валентности особенно характерны для самой платины. Красно-коричневая $Pt(OH)_4$ растворима и в кислотах и в сильных щелочах, а при нагревании начинает терять кислород еще до полного обезвоживания. Продуктами ее взаимодействия и с кислотами и со щелочами являются, как правило, не простые соли, а комплексные соединения. Например, взаимодействие с NaOH и HCl протекает по схемам:

$$2NaOH + Pt(OH)_4 = Na2[Pt(OH)_4]$$

$$Pt(OH)_4 + 6HCl = H_2[PtCl_6] + 4H_2O$$

Образование комплексных аммиакатов рассматриваемых четырех-валентных элементов характерно лишь для самой платины, причем большинство их отвечает типам $[Pt(NH_3)_6]X_4$ и $[Pt(NH_3)4X_2]X_2$. Напротив, анионные комплексы общей формулы $M_2[ЭX_6]$ (где X большей частью тот или иной галоид) известны для всех металлов платиновой группы. Отвечающие этому типу производные обычно окрашены в различные оттенки красного цвета. Устойчивость их сильно зависит от природы комплексообразователя, причем наибольшая она у производных платины.

Являющаяся обычным продажным препаратом этого элемента свободная платинохлористоводородная кислота ($H_2[PtCl_6]$) может быть удобнее всего получена растворением платины в насыщенной хлором соляной кислоте. При действии на ее раствор солей $NH^{\bullet}_4$, $K^{\bullet}$, $Rb^{\bullet}$ и $Cs^{\bullet}$ выпадают желтые осадки соответствующих труднорастворимых хлорплатинатов, чем иногда пользуются для открытия перечисленных катионов.

Производные *шестивалентных* элементов наиболее характерны для осмия и рутения. Оба металла при сплавлении их со щелочами в

присутствии окислителей (KNO_3 и т. п.) образуют соли соответственно *осмиевой* или *рутениевой* кислоты общей формулы $M_2ЭO_4$. Примерами подобных осматов и рутенатов могут служить фиолетово-красный $K_2OsO_4•2H_2O$ и черно-зеленый $K_2RuO_4•H_2O$. И те и другие в обычных условиях сравнительно неустойчивы, однако преобладающий для них характер изменений существенно различен. Рутенаты легко восстанавливаются до RuO_2, которая является наиболее устойчивым кислородным соединением рутения. Напротив, осматы при отсутствии большого избытка щелочи легко (уже под действием кислорода воздуха) окисляются до OsO_4.

Соединения *восьмивалентных* элементов известны только для осмия и рутения. Взаимодействие порошка металлического осмия с фтором около 250° ведет к образованию бесцветных паров OsF_8, при охлаждении сгущающихся в лимонно-желтые кристаллы (т. пл. 34°, т. кип. 48°). С химической стороны восьмифтористый осмий характеризуется резко выраженными разделительными свойствами. Водой он постепенно разлагается на HF и OsO_4.

Четырехокись осмия является наиболее устойчивым при обычных условиях окислом этого элемента и медленно, образуется из мелко раздробленного металла и всех его соединений уже при хранении их на воздухе. Получение ее удобнее всего вести путем нагревания порошка Os в токе кислорода. Аналогичная по составу четырехокись рутения может быть получена обработкой раствора K_2RuO_4 избытком хлора. Обе четырехокиси представляют собой очень легкоплавкие и легколетучие кристаллические вещества бледножелтого (OsO_4) или золотисто-желтого (RuO_4) цвета. Пары их обладают характерным резким запахом, сильно разъедают слизистые оболочки и весьма ядовиты. Определение плотности паров указывает на простой, отвечающий формуле $ЭO_4$ молекулярный вес обеих четырехокисей. В воде они довольно хорошо растворимы» причем растворы не показывают кислой реакции на лакмус.

Хотя сильными окислителями являются обе четырехокиси, однако различие их устойчивости проявляется довольно отчетливо. В то время как OsO_4 кипит при 131° без разложения, четырехокись рутения при нагревании до 108° со взрывом распадается на RuO_2 и кислород. При обычных условиях и без соприкосновения с восстановителями OsO_4 изменениям не подвергается, тогда как RuO_4 может сохраняться только в отсутствие света и влаги. Четырехокись осмия хорошо растворима в спирте, причем восстанавливается им до OsO_2 лишь медленно, а RuO_4 при соприкосновении со спиртом взрывает. В общем, следовательно, RuO_4 значительно менее устойчива, чем OsO_4, и ее окислительные свойства выражены гораздо резче.

При всем многообразии образуемых элементами платиновой группы соединений основное для химии их практическое использование связано с каталитическим свойствами самих металлов. Более или менее сильно

ускоряя весьма разнообразные химические процессы, они иногда особенно способствуют различным реакциям, протекающим при участии газообразного водорода: Наиболее интересен с этой стороны палладий, в присутствии которого водород уже на холоду и в темноте восстанавливает хлор, бром, иод и кислород, переводит SO_2 в H_2S, ClO_3' в Cl', $FeCl_3$ в $FeCl_2$ и т. д. При одновременном наличии кислорода и воды насыщенный водородом палладий способен превращать N_2 в NH_4NO_2, т. е. осуществлять связывание свободного азота в обычных условиях температуры и давления.

Несмотря на многие отдельные различия, платиновые металлы в общем похожи на элементы семейства железа. И те и другие являются серебристо-белыми или серыми металлами, характеризующимися трудной летучестью, причем их температуры плавления в группе изменяются довольно закономерно, уменьшаясь при переходе снизу вверх и слева направо (наиболее тугоплавок осмий, наименее—никель). Для всех металлов VIII группы характерна высокая каталитическая активность. Их ионы проявляют сильно выраженную тенденцию к комплексообразованию. Производящиеся от них соединения в подавляющем большинстве окрашены.

Почти все элементы VIII группы образуют соединения, отвечающие нескольким различным валентностям, причем изменение последних осуществляется сравнительно легко. При переходе в группе снизу вверх и слева направо наиболее типичная для того или иного элемента валентность в общем, как это видно из приводимого сопоставления, понижается.

Fe	Co	Ni
III, II	II, III	II
Ru	Rh	Pd
IV	III	II, IV
Os	Ir	Pt
VIII	III, IV	IV, II

Между элементами вертикальных столбцов проявляются отдельные черты и более близкого сходства. Например, для всех членов ряда Co, Rh, Ir (в противоположность остальным элементам группы) характерно образование аммиакатов типа $[Э(NH_3)_6]X_3$. Члены ряда Fe, Ru, Os являются особенно активными катализаторами при синтезе аммиака из элементов, а Ni, Pd и Pt—при различных реакциях присоединения водорода к органическим соединениям. Для Fe, Ru и Os кислородные соединения характернее сернистых, тогда как в ряду Ni, Pd, Pt имеет место как раз обратное. В этом, равно как и в некоторых других отношениях, Fe, Ru и Os похожи на Mn, Tc и Re, а Ni, Pd и Pt-—на Cu, Ag и Au. По своим химическим свойствам члены VIII группы являются таким образом переходными между примыкающими к ним элементами подгруппы марганца, с

одной стороны, и подгруппы меди, — с другой.

Дополнения

1) Первые указания на существование платиновых металлов относятся к середине XVIII века. Платина была описана как самостоятельный металл в 1750 г. Из остальных элементов Pd и Rh открыты в 1803 г., Os и Ir—в 1804 г., Ru —в 1844 г. Последний элемент был открыт казанским химиком К. К. Клаусом и назван им рутением в честь России (по-латыни—Ruthenia).

2) Вопросы геохимии платиновых металлов детально рассмотрены О. Е. Звягинцевым (1935 г.). В виде крупных самородков эти металлы встречаются весьма редко (наибольший из таких самородков весил 9,6 *кг),* а общее их содержание в эксплуатируемых месторождениях обычно не превышает десятых долей грамма на тонну породы. Поэтому первой операцией является отделение руды от песка, глины и т. п., осуществляемое путем отмывки ее водой. Получаемый продукт содержит обычно от 60 до 90% самой платины и большей частью лишь сравнительно небольшие примеси других платиновых металлов.

Ежегодная мировая добыча платины составляет около 25 *т* (без СССР). Значительные количества палладия (и платины) получаются в качестве побочного продукта при переработке никелевых руд. Размеры добычи остальных платиновых металлов гораздо меньше, чем платины и палладия.

3) Фундаментальные исследования по химии платиновых металлов на раннем этапе ее развития были выполнены А. А. Мусиным-Пушкиным (1760—1805), П. Г. Соболевским (1781—1841) и К. К. Клаусом (1796—1864), С 1828 г. по 1846г. в России выпускались платиновые монеты достоинством в 3, 6,и 12 рублей. Коренные месторождения платины на Урале были открыты в 1892 г. А. А. Иностранцевым.

4) Рутений и осмий кристаллизуются по типу гексагональной плотной упаковки. Остальные платиновые металлы—по типу куба с центрированными гранями. Чистая платина очень тягуча и в этом отношении приближается к золоту.

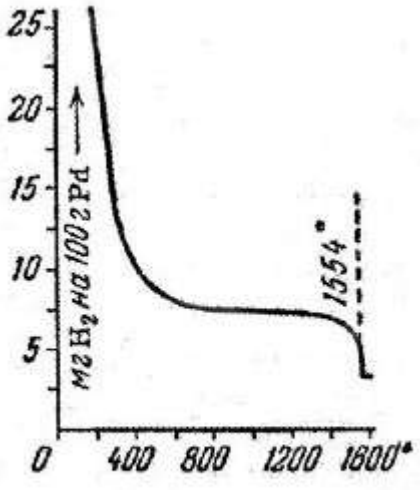


Рис. 391. Растворимость водорода в палладии.

5) Наименее активен по отношению к водороду осмий, в компактном состоянии практически не поглощающий этого газа. Наиболее активен палладий, один объем которого способен при обычной температуре поглотить более 700 объемов водорода. Металл при этом заметно вспучивается, становится хрупким и покрывается трещинками.

Изменение растворимости водорода в палладии с температурой показано на рис. 391. Растворенный водород может быть полностью выделен уже путем нагревания металла в вакууме до 100°.

Растворимость водорода в платине гораздо меньше, чем в палладии (причем становится заметной лишь при повышенных температурах). Напротив, кислород платина растворяет лучше палладия; при 450° один объем платины может поглотить около 70 объемов кислорода, а один объем палладия— лишь 0,07 объема. Мелко раздробленный палладий сорбирует до моля этилена на 1 *г-атом* (платина—несколько меньше). Со способностью элементов платиновой группы поглощать газы тесно связана их высокая каталитическая активность.

6) При пользовании в лабораториях платиновой посудой следует иметь в виду, что при высоких температурах платина очень чувствительна к ряду разнообразных химических воздействий. Нагревание платиновой посуды следует проводить в электрических печах (при их отсутствии— на паяльной горелке). Ни в коем случае нельзя допускать нагревание восстановительным и тем более коптящим пламенем, так как раскаленная платина растворяет углерод и становится при этом ломкой. В качестве подставок под тигли следует применять только кварцевые или платиновые треугольники.

В платиновой посуде нельзя плавить металлы и все способные, их выделить при высоких температурах вещества (так как при этом образуются более или менее легкоплавкие сплавы с платиной), едкие щелочи, перекиси металлов, цианиды, сульфиды, сульфиты, тиосульфаты. Нельзя также плавить в платиновых тиглях смеси, содержащие свободные B, Si, P, As, Sb и их соединения с металлами (бориды, силициды и т. д.). Сплавление фосфатов, арсенатов и антимонатов следует вести только в электрической печи. Для очистки платиновой посуды можно пользоваться кипячением ее с концентрированной HCl или HNO_3, а также сплавлением в ней равных весовых частей H_3BO_3 и KBF_4.

7) Работа термометра сопротивления основана на закономерном увеличении электрического сопротивления тонкой платиновой проволоки при нагревании последней. Измеряя его, можно, следовательно, определить температуру того пространства, где проволока находится.

Принцип действия термопар несколько иной. Так как в разных металлах концентрация свободных электронов различна, при тесном соприкосновении всегда происходит переход части электронов с одного из них на другой. Вследствие этого между обоими металлами создается некоторая контактная разность потенциалов. Если цепь замкнута, то совершенно такая же разность потенциалов создается во втором месте соприкосновения, и ток по цепи не идет. Однакоэто верно лишь до тех пор, пока оба места соприкосновения находятся при одинаковой температуре. Если одно из них нагреть, то разность потенциалов в нагретом месте уже не будет точно такой же, как в холодном, и по цепи пойдет электрический ток.

Экспериментально установлено, что напряжение последнего тем значительнее, чем дальше друг от друга располагаются оба соприкасающихся металла в приводимом ниже ряду (положительно заряжается стоящий левее).

Термоэлектрический ряд металлов

Sb Sn Au Cu Ag Sn Pb Mg Al Pt Co Ni Bi

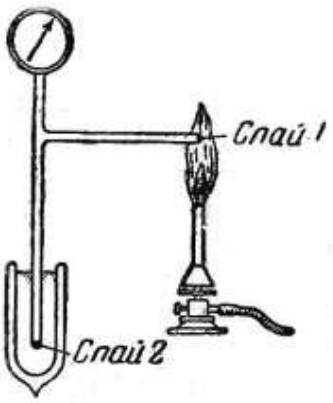


Рис. 392. Схема работы термопары.

При помощи подобных термоэлементов можно, следовательно, непосредственно осуществлять перевод теплоты в электрическую энергию (однако лишь с весьма малым коэффициентом полезного действия).

Так как даваемое термоэлементом напряжение определенным для каждой пары металлов образом зависит от степени нагрева места соприкосновения (обычно — спая), измеряя это напряжение, можно определить и температуру окружающего горячий спай пространства. Для поддержания постоянства температуры второго спая его помещают в тающий лед. Схема работы термопары показана на рис. 392.

Одной из наиболее употребительных термопар является платино—платино-родиевая, контактными металлами в которой служат, с одной стороны, чистая платина, с другой — сплав последней с родием. Зависимость развиваемой ею электродвижущей силы *(E* в милливольтах) от температуры горячего спая *(t)* дается ниже:

t	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°	1300°	1400°
E	0,64	1,42	2,30	3,23	4,20	5,20	6,23	7,30	8,40	9,53	10,70	11,90	13,13	14,34

Рассматриваемая термопара позволяет надежно измерять температуры приблизительно до 1500°.

9) Серебристо-белый палладий, помимо использования в промышленности (электротехнической и др.), расходуется также на выработку различных предметов роскоши. Металлический родий оказывается наиболее пригодным материалом для изготовления сильно нагревающихся при работе зеркал осветительных установок. Хотя и родий, и палладий отражают свет несколько хуже серебра (по отношению к лучу с длиной волны 5500 Å отражательная способность Ag, Rh и Pd1 равна соответственно 94, 78 и 65%), однако оба эти металла имеют перед серебром то важное преимущество, что не темнеют от действия сероводорода.

10) Примесь иридия к платине сильно увеличивает ее твердость и химическую устойчивость. Из сплава, содержащего 90% Pt и 10% Ir, сделан хранящийся в Париже международный образец метра. Сплав платины с родием (90% Pt и 10% Rh) служит для изготовления термопар и сеток, применяемых в качестве катализатора при получении HNO_3 из аммиака. Сплавы иридия с осмием отличаются исключительной твердостью. Они идут для выделки осей наиболее ответственных часовых механизмов. Различные сплавы платиновых металлов были детально изучены В. А. Немиловым (1881—1950).

11) Теплоты образования некоторых галоидных соединений платиновых металлов сопоставлены ниже *(ккал/г-экв):*

$PdCl_2$	$PdBr_2$	PdI_2	$PtCl_2$	$RuCl_3$	$RhCl_3$	$IrCl_3$	$PtCl_4$	$PtBr_4$	PtI_4
22	12	8	17	21	20	20	16	10	5

Производным формально нульвалентного палладия является комплексное соединение состава $K_4[Pd(CN)_4]$. Оно может быть получено действием металлического калия на раствор $K_2[Pg(CN)_4]$ в жидком аммиаке и представляет собой желтоватое кристаллическое вещество, весьма похожее по свойствам на аналогичное производное никеля.

13) Из производных *одновалентных* элементов известны хлориды иридия и платины типа ЭCl. Они могут быть получены нагреванием соответствующих металлов (или их более богатых хлором соединений) в атмосферехлора. Область устойчивости обоих рассматриваемых веществ весьма невелика и под давлением Cl_2 в 1 *ат* лежит для IrCl между 773 и 798°, а для PtCl —между 581 и 583°. Сравнительно более устойчивый IrCl представляет собой медно-красные кристаллы, нерастворимые в воде, щелочах и кислотах. Действием CO под большим давлением на $RuBrг_3$ при 185° могут быть получены бесцветные кристаллы Ru(CO)Br, в котором рутений формально одновалентен. Получены также карбонильные производные родия, иридия и осмия типов $Rh(CO_2Г$, $Ir(CO)_3Г$ и $Os(CO)_4Г$, где Г—тот или иной галоид. В действительности все они представляют собой, вероятно, полимерные соединения. Для палладия известна соль состава $NH_4[Pd(CO)Cl_2]$, результаты изучения которой говорят в пользу ее димерной формулы (А. Д. Гельман и Е. А. Мейлах, 1947 г.).

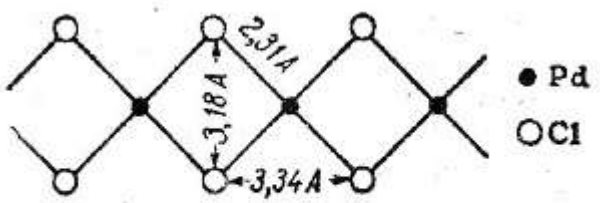


Рис. 393. Цепеобразная группировка в кристалле $PdCl_2$.

14) Красный безводный $PdCl_2$, (т. пл. 678°) образуется при нагревании металла в атмосфере хлора до 500°. Его кристаллическая структура

характеризуется наличием показанных на рис. 393 цепеобразных группировок и относитсяк типу слоистых решеток. Напротив, фиолетовый PdF_2 кристаллизуется в характерной для ионных соединений решетке типа рутила. Зеленый $PdSO_4$ образуется при сплавлении палладия с $KHSO_4$. Красный $Pd(SCN)_2$ легко растворим в воде. Из труднорастворимых производных Pd^{2+} следует отметить PdS, PdJ_2 и $PdCN)_2$.

Черно-коричневый осадок PdS выпадает при действии сероводорода на растворы солей $Pd^{\cdot\cdot}$. В разбавленной HCl и растворе $(NH_4)_2S$ он нерастворим. При взаимодействии ионов $Pd^{\cdot\cdot}$ и J' образуется характерный черный осадок PdJ_2, практически нерастворимый в воде (но переходящий в раствор при наличии достаточного избытка J'). Этой чувствительной реакцией часто пользуются для открытия палладия, но она может быть использована также для его количественного определения (И. В. Тананаев, 1948 г.). Особенно интересно с точки зрения тех условий, при которых оно может протекать, образование цианида палладия. Несмотря на то что раствор $Hg(CN)_2$ почти не содержит ионов CN', при действии на него ионов $Pd^{\cdot\cdot}$ тотчас выпадает желтовато-белый практически нерастворимый в воде осадок $Pd(CN)_2$.

15) Из простых солей Pt^{2+} известны лишь немногие. Бледножелтый $Pt(CN)_2$ по свойствам аналогичен соответствующему соединению палладия. Коричнево-зеленый хлорид ($PtCl_2$) может быть получен нагреванием порошка Pt в атмосфере хлора до 500°. Он нерастворим в воде, но растворим в HCl с образованием комплексной кислоты $H_2[PtCl_4]$, дающей с рядом металлов соответствующие соли (хлороплатиниты). При действии сероводорода на раствор $H_2[PtCl_4]$ осаждается черный сульфид PtS. Последний может быть получен также и непосредственно из элементов нагреванием смеси их очень тонких порошков. В кристаллическом состоянии PtS имеет зеленую окраску и отличается большой устойчивостью по отношению к действию щелочей и кислот, почти не растворяясь даже в царской водке. При взаимодействии Pt со фтором, наряду с PtF_4, отчасти образуется также зеленовато-желтая PtF_2. Перманганатом в сернокислой среде двухвалентная платина количественно окисляется до четырехвалентной.

16) Черные PdO и PtO образуются при нагревании мелко раздробленных металлов в атмосфере кислорода (в случае PtO.—под давлением 8 *ат* при 430°). Более сильное накаливание ведет к их распаду на элементы, причем давление кислорода на PdO (теплота образования 22 *ккал/моль)* достигает одной атмосферы лишь при 875°. Водородом оба окисла легко восстанавливаются до металла.

Отвечающие этим окислам гидраты $Э(OH)_2$ могут быть получены осаждением щелочами растворов солей $Pd^{\cdot\cdot}$ и $Pt^{\cdot\cdot}$. Черный осадок $Pt(OH)_2$ во влажном состоянии легко окисляется на воздухе. В разбавленных кислотах он почти нерастворим. Коричневый $Pd(OH)_2$ тотчас после осаждения

хорошо растворяется в кислотах и сильных щелочах. По мере обезвоживания (уже при нагревании на водяной бане) он чернеет и становится всё менее растворимым. По отношению к другим веществам $Pd(OH)_2$ функционирует как слабый окислитель.

17) Отдельные простые производные двухвалентных элементов известны и для других платиновых металлов. Нерастворимый в воде, кислотах и щелочах. коричневый $IrCl_2$ образуется в узком интервале 763—773° при взаимодействии иридиевой черни с хлором (под атмосферным давлением) или термическом распаде $IrCl_3$. Двухвалентный осмий наиболее устойчив в виде труднорастворимого OsJ_2, который является высшим йодистым производным этого элемента. Нагреванием $OsCl_3$ в вакууме до 500° может быть получен нерастворимый в воде темнокоричневый $OsCl_2$. Аналогичное соединение рутения образуется при восстановлении цинком растворов $RuCl_3$, но в свободном состоянии не выделено. Однако отвечающие ему комплексы с органическими веществами известны.

Производные двухвалентного родия могут быть получены, исходя из $Rh(OH)_2$, которая образуется при действии станнита на $Rh(OH)_3$ в сильнощелочной среде. Темнокрасные галогениды $RhГ_2$ быстро окисляются на воздухе. Более устойчивыйй черный RhS и комплексные производные двухвалентного родия.

18) Комплексные соединения солей двухвалентных платины и палладия с соответствующими солями других элементов отвечают главным образом типу $M_2[ЭX_4]$, где М—одновалентный катион и Х—одновалентный анион. Теплоты образования из элементов некоторых относящихся сюда галогенидов составляют *(ккал/моль):* $K_2[PdCl_4]$—262, $K_2[PtCl_4]$—255, $K_2[PdBr_4]$—218, $K_2[PtBr_4]$—221. Интересно, что у хлоридов больше теплота образования производного палладия, а у бромидов — платины. Константа нестойкости иона $[PdCl_4]''$ равна $6•10^{-14}$.

Подавляющее большинство подобных комплексов характеризуется структурой квадрата с соответствующим атомом Э в центре. Они известны частично и для таких анионов, простые соли которых с ионами Pd^{2+} и Pt^{2+} не могут быть выделены. Хорошими примерами являются комплексные нитриты калия—бесцветный $K_2[Pt(NO_2)_4]$ и желтый $K_2[Pd(NO_2)_4]$. Весьма характерно для двухвалентной платины комплексообразование с ионами $S_2O_3^{2-}$ (Д. И. Рябчиков, 1940 г.).

19)Упоминавшаяся в основном тексте $H_2[Pt(CN)_4]$ представляет собой сильную двухосновную кислоту, заметно не отщепляющую CN' не только в водном растворе, но и при действии на нее HCl, H_2SO_4 и т. п. Она может быть выделенав виде красного кристаллогидрата $H_2[Pt(CN)_4]$ $•5H_2O$. Ее очень красиво кристаллизующиеся щелочные и щелочноземельные соли хорошо растворимы в воде. Окраска их в твердом состоянии зависит от направления падающих на кристалл световых лучей (так называемый плеохроизм). Например, $Ba[Pt(CN)_4]•4H_2O$ характеризуется наличием двух

окрасок—зеленой и желтой (с сине-фиолетовым блеском).

Под действием рентгеновских лучей или радиоактивного излучения в кристаллах платиносинеродистого бария возбуждается яркая желто-зеленая флуоресценция. На этом основано применение покрытых данной солью экранов при изучении радиоактивного распада и при работах с рентгеновскими лучами.

20) Комплексные цианиды двухвалентного палладия изоморфны соответствующим соединениям платины. Примерами их могут служить бесцветный $K_2[Pd(CN)_4]•3H_2O$ и зеленоватый Ba[Pd(CN)4]•4H20. Свободная палладосинеродистая кислота не выделена. Красные комплексные роданиды—$K_2[Pd(SCN)_4]$ и $K_2[Pt(SCN)_4]$ — легкорастворимы в воде.

Производные от $Э^{2+}$ комплексные цианиды известны также для рутения и осмия. По своему составу—$M_4[Э(CN)_6]$—они отвечают соответствующим производным двухвалентного железа и похожи на них по многим свойствам. В частности, бесцветные $K_4[Ru(CN)_6]•3H_2O$ и $K_4[Os(CN)_6]•3H_2O$ кристаллизуются изоморфно с желтой кровяной солью и дают сходные реакции с солями тяжелых металлов. Роданиды Ru и Os не получены.

21) Многочисленные аммиакаты Pt^{2+} и Pd^{2+} отвечают преимущественно типам $[Э((NH_3)_4]X_2$ и $[Э((NH_3)_2]X_2$. Оба они. характеризуются структурой внутренней сферы по типу квадрата с $Э^{2+}$ в центре. Особенно много солей с различными анионами получено для $[Pt(NH_3)_4]X_2$ (Л. А. Чугаев и Н. К. Пшеницьщ, 1920 г.). У аммиакатов второго типа анионы $X^{—}$ оказываются более или менее прочно связанными с комплексообразователем. Поэтому, например, свежеприготовленные раствор желтого $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ почти не проводит электрического тока, а при прибавлении к нему $AgNO_3$ осадок AgC1 выпадает не сразу, но лишь постепенно, по мере медленно протекающего выделения Cl^- из внутренней сферы. В аналогичном по составу желтом $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ хлор связан несколько менее прочно. Так как это почти нерастворимое в холодной воде соединение из растворов в водном алшиаке вновь осаждается соляной кислотой и при прокаливании оставляет палладиевую чернь, оно может быть использовано для очистки палладия. Устойчивость большинства аммиакатов Pt^{2+} и Pd^{2+} по отношению к нагреванию довольно велика. Так, бесцветный $[Pt(NH_3)_4Cl_2]•H2O$ после отщепления кристаллизационной воды не испытывает изменений вплоть до 230° и лишь выше этой температуры теряет $2NH_3$, переходя в $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (А. В. Николаев и А. М. Рубинштейн, 1948 г.). В качестве хорошего примера комплексных соединений, у которых двухвалентная платина входит одновременно в состав и катиона и аниона, можно привести труднорастворимую в воде зеленую соль $[Pt(NH_3)_4]$ $[PtCl_4]$, осаждающуюся при смешивании растворов $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и $K_2[PtCl_4]$. Аналогичная по типу соль $[Pt(NH_3)_4][Pt(SCN)_4]$ интересна тем, что она практически нерастворима ни в воде, ни в ацетоне, но хорошо растворяется

в смесях обоих растворителей (А. А. Гринберг и В. М. Шульма»', 1933 г.).

22) Во внутренней сфере комплексов Pt^{2+} аммиак может быть частично или полностью замещен другими аминами, в частности гидроксиламином (Л. А. Чугаев и И. И. Черняев, 1915 г.). По типу аммиакатов образованы также многочисленные комплексные производные Pt^{2+} с различными (главным образом органическими) сульфидами. Близки к ним и продукты присоединения треххлористого фосфора состава $PtCl_2 \cdot PCl_3$ и $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$. Легко образующийся белый кристаллический комплекс $PtCl_2 \cdot 2PF_3$ (т. пл. 120°) настолько устойчив, что может быть даже перегнан без разложения. Для Pd^{2+} были получены двойные соли состава $M[PdCl_3]$ и нитрозные комплексы, например темнокоричневый $[Pd(NO)_2]Cl_2$ и зеленый $[Pd(NO)_2]SO_4$. Водой оба последних соединения разлагаются с выделением NO.

23) Интересны комплексные производные двухвалентной платины с молекулой этилена во внутренней сфере. Так, длительным действием C_2H_4 на слегка подкисленный концентрированный раствор $K_2[PtCl_4]$ может быть получен комплекс состава $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$. Устойчивость этого соединения сравнительно невелика: ионами CN', SCN', NO_2', J', Br' этилен более или менее легко вытесняется из внутренней сферы (И. И. Черняев и А. Д. Гельман, 1937 г.). Взаимодействием этилена с $PtCl_2$ в безводном ацетоне при —70° могут быть получены желтые кристаллы весьма нестойкого диэтиленового комплекса $[(C_2H_4)_2PtCl_2]$.

24) Несколько особняком стоят комплексные соединения хлоридов $ЭCl_2$ с окисью углерода, известные для всех платиновых металлов (следовательно, и для таких, у которых хлориды $ЭCl_2$ сами по себе не существуют). Наиболее неустойчивым из них является желто-коричневый $PdCl_2 \cdot CO$, который может быть выделен из насыщенного окисью углерода спиртового раствора $PdCl_2$.

Соответствующие производные других платиновых металлов представляют собой кристаллические вещества, по составу отвечающие формулам $PtГ_2 \cdot CO$, $ЭГ_2 \cdot 2CO$ (где Э=Ru, Ir, t1, Os), $OsГ_2 \cdot 3CO$, $OsГ_2 \cdot 4CO$ и в отдельных случаях настолько устойчивые, что при нагревании возгоняются без разложения. Большинство этих соединений бесцветно. Для Rh получена только красная основная соль состава $RhCl_2 \cdot RhO \cdot 3CO$, также возгоняющаяся без разложения. Для платины известны, кроме того, желтые кристаллические соединения общей формулы $M[Pt(CO)X_3]$. Получены и аналогичные производные окиси азота—$M[Pt(NO)X_3]$ (А. Д. Гельман и З. П. Максимова, 1939 г.).

25) Собственно карбонильные соединения платиновых металлов получены только для Ru, Os, Ir и Rh. Бесцветный $Ru(CO)_5$ (т. пл. —22°) образуется в условиях длительного взаимодействия очень мелко раздробленного рутения с окисью углерода при 300° и 400 *ат*. Это сравнительно нестойкое соединение при слабом нагревании легко переходит

в оранжево-красный твердый $Ru_2(CO)_9$, который начинает разлагаться лишь при 150°. Устойчивый по отношению к свету и воздуху $Ru_2(CO)_9$ нерастворим в воде, но может быть перекристаллизован из бензола. По-видимому, существуют также зеленый полимер $Ru(CO)_4$ и красный нитрозил состава $Ru(NO)_x$, где $x=5$ или 4.

Аналогичные по составу карбонилы осмия могут быть получены действием CO на OsO_4 под давлением. Бесцветный $Os(CO)_5$ плавится при — 15°, а желтый $Os_2(CO)_9$—лишь при 224° (но начинает возгоняться уже со 130°). Карбонилы иридия образуются при длительном нагревании $IrCl_3$ до 140° в атмосфере окиси углерода под большим давлением. Состав их отвечает формулам $[Ir(CO)_3]_x$ и $[Ir(CO)_4]_2$. Желтые кристаллы первого соединения возгоняются (в атмосфере CO) при 250° и нерастворимы в CCl_4. Зеленовато-желтые кристаллы второго возгоняются при 160° и в CCl_4 растворяются.

При получении карбонилов родия удобнее действовать окисью углерода не на $RhCl_3$, а на очень мелко раздробленный металлический родий. Из них $[Rh(CO)_4]_2$ и $[Rh(CO)_3]_x$. представляют собой кристаллические вещества соответственно оранжевого и кирпично-красного цвета. Кроме того, получено было черное карбонильное соединение состава $[Rh_4(CO)_{11}]_x$. Известны также карбонильные производные родия и иридия типа $Э(CO)_4H$, аналогичные соответствующему соединению кобальта.

26) Нерастворимый в кислотах серо-черный Rh_2O_3 образуется при нагревании металлического Rh в кислороде до 600°. Выше 1100° он распадается на металл и кислород. Накаливанием родиевой черни в атмосфере фтора выше 400° могут быть получены нерастворимые в воде, щелочах и кислотах красные кристаллы RhF_3. С хлором Rh соединяется уже при 250°, а 1г—лишь около 600°. Для обоих элементов их хлориды $ЭCl_3$— красный $RhC1_3$ и серо-зеленый, переходящий при длительном нагревании до 650° в желтые кристаллы $IrCl_3$,—являются высшими устойчивыми при обычных условиях хлоропроизводными. В воде и кислотах эти полученные сухим путем хлориды нерастворимы.

При сплавлении порошка металлического родия с $KHSO_4$ образуется желтый, хорошо растворимый в воде сульфат $Rh_2(SO4)_3$. Известна и красная форма того же сульфата. Иридий при сплавлении с $KHSO_4$ дает черный нерастворимый в воде и в кислотах Ir_2O_3. Последний при нагревании легко разлагается по схеме: $2\ Ir_2O_3 = 3IrO_2 + Ir$. Из раствора $Rh_2(S0_4)_3$ щелочи осаждают лимонно-желтый $Rh(OH)_3$, нерастворимый в воде, но легко растворяющийся в кислотах (и в крепком KOH). Аналогичная зеленая гидроокись иридия может быть получена действием разбавленных щелочей на раствор $Na_3[IrCl_6]$ (в атмосфере индиферентного газа, так как $Ir(OH)_3$ легко окисляется кислородом воздуха).

Действием кислот на $Rh(OH)_3$ могут быть получены соответствующие соли Rh^{3+} и различных анионов, например расплывающийся на воздухе и

легкорастворимый в воде красный хлорид состава $RhCl_3 \cdot 4H_2O$. Образующийся при нагревании этой соли в токе HCl до 180° безводный $RhCl_3$ остается легкорастворимым в воде, тогда как дальнейшее нагревание переводит его в нерастворимую форму. Очень малая растворимость RhJ_3 может быть использована для отделения Rh от Ir (В. В. Лебединский, 1927 г.). В противоположность полученному сухим путем $IrCl_3$ его темнозеленый кристаллогидрат хорошо растворим. При пропускавши в раствор сероводорода выпадает коричневый Ir_2S_3, растворимый в $(NH_4)_2S$. Аналогичный по составу черный сульфид родия на холоду осаждается лишь медленно и в $(NH_4)_2S$ нерастворим.

27) Из производных родия и иридия, содержащих $Э^{3+}$ в составе комплексного катиона, известны главным образом весьма многочисленные и устойчивые аммиакаты, большинство которых отвечает типам $[Э(NH_3)_6]X_3$, $[Э(NH_3)_5 \cdot OH_2]X_3$ и $[Э(NH_3)_5X]X_2$. Примерами соединений последнего из них могут служить ярко-желтый $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и коричневато-желтый $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$, свежеприготовленные растворы которых при действии $AgNO_3$ тотчас выделяют в осадок только два иона хлора. Интересно, что аммиакаты Rh с нечетным числом молекул NH3 во внутренней сфере легче образуются и более устойчивы, чем с четным (В. В. Лебединский, 1935 г.).

Из анионных комплексов Rh^{3+} и Ir^{3+} следует .прежде всего отметить двойные сульфаты типа квасцов—$M[Э(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$. Однако гораздо более характерны и устойчивы весьма многочисленные комплексы типа $M_3[ЭX_6]$ известные для самых разнообразных X ($X=Cl^-$, $NO2^-$, CN^- и др., $2X=SO_4^{2-}$, SO_3^{2-} и др.). Сюда относится, в частности, зеленый $Na_3[IrCl_6]$, служащий обычным исходным продуктом при получении различных производных Ir^{3+}. Сам он может быть получен нагреванием смеси NaCl и порошка иридия в токе хлора и затем при 400—500° в атмосфере HCl. Примерами цианистых комплексов могут служить бледножелтый $K_3[Rh(CN)_6]$ и бесцветный $K_3[Ir(CN)_6]$. По многим свойствам они весьма похожи на соответствующие производные Fe и Co. Подобно аналогичному соединению кобальта, бесцветные $K_3[Rh(NO_2)_6]$ и $K_3[Ir(NO_2)_6]$ труднорастворимы в воде.

28) Кроме Rh и Ir, отдельные простые производные трехвалентных элементов известны и для других платиновых металлов. Так, обработка $PdCl_2$ фтором при 200—250° ведет к образованию черного гигроскопичного порошка PdF_3. При нагревании металлического Ru в атмосфере хлора до 400° образуется его высший устойчивый при обычных условиях хлорид—$RuCl_3$. Он представляет собой коричнево-черные кристаллы, нерастворимые в воде и кислотах. Известен также бромид аналогичного состава. Путем нагревания металлического Os в атмосфере хлора выше 700° и последующего быстрого охлаждения системы может быть получен коричнево-черный, гигроскопичный и легкорастворимый в воде порошок $OsCl_3$. Его темно-коричневый водный раствор показывает слабокислую реакцию на лакмус и устойчив не только на холоду, но и при кипячении.

Для комплексных производных трехвалентных рутения и осмия характерны главным образом типы $M_3[ЭX_6]$ и $M_2[ЭX_5]$ Соединения последнего из них известны и для родия. В случаях Ru и Os иногда наблюдается вхождение во внутреннюю сферу одной молекулы H_2O или NO с увеличением координационного числа центрального атома до шести. Примером подобного соединения может служить малорастворимый в воде розово-фиолетовый $(NH_4)_2[RuCl_5NO]$. Известны также комплексные аммиакаты трехвалентного рутения, по структурным типам аналогичные соответствующим производным Rh и Ir. Желтый гидразиновый комплекс $Ru_2(N_2H_4)_5Cl_2]Cl_4$ интересен тем, что в нем одна из молекул гидразина связана, повидимому, с двумя атомами рутения (В. И. Горемыкин и Т. Д. Автократова, 1947 г.).

29) Темнозеленый хлорид трехвалентной платины образуется при нагревании металла в атмосфере хлора до 400°. В воде он растворяется без разложения, но при нагревании с HCl распадается по схеме: 2PtCl3+Cl′=[$PtCl_4$]"+[PtCl16]″. Были получены также $PtBr_3$, PtJ_3, $Pt(CN)_3$, Pt_2O_3, Pt_2S_3 и некоторые комплексные производные, в частности $[Pt(NH_3)_2Cl_2]OH$, $[Pt(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]Cl_3$ (впервые синтезированные Л. А. Чугаевым и И. И. Черняевым), $Cs_2[PtCl_5]$ и соли щелочных металлов типа $M[Pt(CN)_4]$. Однако, судя по данным магнитных исследований, платина в рассматриваемых соединениях не трехвалентна (Я. К. Сыркин и В. И. Белова, 1949 г.). Повидимому, строение их более сложно, чем это соответствует приведенным выше простейшим формулам.

30) Путем взаимодействия элементов при нагревании из двуокисей $ЭO_2$ образуются только сине-черные IrO_2, RuO_2 и PtO_2 (последний окисел—под давлением кислорода в 150 *атм*. Все три двуокиси нерастворимы не только в воде, но и в большинстве кислот. Для платины известен также промежуточный окисел Pt_3O_4, по составу аналогичный сурику. Черная (в кристаллическом состоянии желто-коричневая) OsO_2 может быть получена осторожным восстановлением высшего окисла осмия (OsO_4). При нагревании в атмосфере водорода все рассматриваемые окислы легко восстанавливаются до соответствующих металлов.

Двуокись палладия известна лишь в виде гидрата. Тёмнокрасный $Pd(OH)_4$ осаждется при действии щелочей на растворы красных комплексных хлоридов $M_2[PdCl_6]$. Тотчас после осаждения он растворим в кислотах и концентрированном NaOH. Будучи сильным окислителем, $Pd(OH)_4$ медленно разлагается уже при обычных условиях, а при нагревании до 200° нацело переходит в PdO. Еще менее устойчивый темнозеленый $Rh(OH)_4$ может быть получен длительным промыванием осадка, образующегося при анодном окислении щелочного раствора $Rh(OH)_3$.

31) Желто-коричневые расплывающиеся на воздухе кристаллы PtF_4 могут быть получены накаливанием платины в атмосфере фтора. Первоначальным продуктом протекающего лишь выше 250° взаимодействия

платины с хлором является $PtCl_2$. При выдерживании ее около 300° в атмосфере хлора образуются красно-коричневые кристаллы $PtCl_4$. Непосредственно из элементов (но лишь под давлением) могут быть получены также $PtBr_4$ и PtJ_4.

В воде $PtCl_4$ легко растворяется, давая аквокислоту $H_2[PtCl_4(OH)_2]$, известную и в свободном состоянии. В присутствии HCl образуется еще более устойчивая $H_2[PtCl_6]$. Последняя кислота, а также отвечающие ей производные брома и иода выделяются из растворов в виде характерно окрашенных кристаллогидратов: коричнево-красного $H_2[PtCl_6]•6H_2O$, карминово-красного $H_2[PtBr_6]•9H_2O$ и красно-черного $H_2[PtJ_6]•9H_2O$. Роданидные комплексы этого типа имеют темно-красную окраску, а аналогичное фтористое производное известно лишь в виде калийной соли, представляющей собой труднорастворимые в воде светложелтые кристаллы. Из других солей четырехвалентной платины следует отметить ее почти нерастворимый в воде и кислотах (кроме царской водки) темнобурый сульфид— PtS_2. При взаимодействии его с сульфидами щелочных металлов образуются растворимые тиоплатинаты типа M_2PtS_3. Кипячением раствора $PtCl_4$ с содой может быть получен гидрат двуокиси платины—$Pt(OH)_4$.

Обычно образующаяся при растворении платины в царской водке нитрозосоль может быть разрушена многократным выпариванием раствора с концентрированной HCl. Получающаяся в результате платинохлористоводородная кислота легко растворяется с желтым окрашиванием не только в воде, но также в спирте и эфире. Из ее сильнокислых водных растворов водород под давлением выделяет платину уже при обычных температурах (В. Г. Тронев, 1937 г.). При введении в раствор $H_2[PtCl_6]$ ионов $Ag^{\cdot}$ осаждается не AgCl, а светлобурый хлороплатинат серебра—$Ag_2[PtCl_6]$. Последнее обстоятельство наглядно показывает, насколько мала в растворе концентрация ионов Cl′, т. е. насколько устойчив комплексный анион $[PtCl_6]''$.

В растворах, одновременно содержащих Cl′ и J′, устанавливается равновесие по суммарной схеме: $[PtCl_6]''+5J'=[PtJ_6]+Cl'$. Добавление к раствору $H_2[PtCl_6]$ какого-нибудь иодида вызывает смещение этого равновесия вправо, что сопровождается изменением окраски жидкости от желтой к тёмнокрасной или, при очень малых концентрациях, от почти бесцветной к розовой. Реакция настолько чувствительна, что ею можно пользоваться для открытия платины.

Для платины известны анионные комплексы, содержащие во внутренней сфере ионы гидроксила и относящиеся к типам: $M_2[PtX_4(OH)_2]$, $M_2[PtX_2(OH)_41$, $M_2[Pt(OH)_6]$. Как видно из формул, все эти гидроксо соединения являются продуктами последовательного гидролиза H2$[PtX_6]$. В частности, нагреванием раствора $H_2[PtCl_6]$ с избытком щелочи могут быть получены платинаты типа $M_2[Pt(OH)_6]$, представляющие собой золотисто-желтые кристаллические вещества. При действии H_2SO_4 на их растворы

выделяется желтоватый осадок свободной $H_2[Pt(OH)_6]$, теряющий две молекулы воды лишь при 100°. Интересно отметить, что получить производные четырехвалентной платины с анионами $[Pt(NO_2)_6]^{2-}$ и $[Pt(CN)_6]^{2-}$ не удается. Однако действием хлора на $K_2[Pt(CN)_4]$ может быть получена медно-красная соль состава $K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$. Соединение это является сильным окислителем и легко восстанавливается до $K_2[Pt(CN)_4]$.

Из аммиакатов четырехвалентной платины сравнительно трудно получаемые соединения типа $[Pt(NH_3)_5X]X_3$ были впервые синтезированы Л. А. Чугаевым и Н. Владимировым (1915 г.). Интересным производным платины является полученная А. М. Рубинштейном (1940 г.) желтая соль суммарного состава $Pt_2(NH_3)_8Cl_7NH_2$, которой отвечает, повидимому, структура $[Cl(NH_3)_4PtNH_2Pt(NH_3)_4Cl]Cl_5$.

32) Аналогичный по составу четырехфтористой платине IrF_4 образуется в виде желто-коричневого масла при нагревании IrF_6 с порошком иридия. Водой IrF_4 тотчас разлагается на HF и сине-черный, почти нерастворимый в щелочах, но довольно легко растворимый в кислотах $Ir(OH)_4$. Черный $IrCl_4$ может быть получен лишь нагреванием $IrCl_3$ в атмосфере хлора под большим давлением. Соединение это малоустойчиво и легко отщепляет часть хлора, переходя обратно в $IrCl_3$. Гораздо устойчивее тёмнокрасный К2$[IrCl_6]$, обычно получаемый нагреванием смеси порошков металлического иридия и KCl в струе хлора. Хлорид четырехвалентного рутения образуется в качестве легко отщепляющего хлор (с переходом в $RuCl_3$) промежуточного продукта при взаимодействии RuO_4 с HCl. Отвечающие ему комплексные соединения (например, черный $K_2[RuCl_6]$) сравнительно устойчивы, но сам $RuCl_4$ в свободном состоянии не выделен.

Напротив, для осмия его хлорид $OsCl_4$ является наиболее устойчивым при обычных температурах хлоропроизводным. Черные кристаллы этого соединения могут быть получены нагреванием порошка осмия в атмосфере хлора до 700° с последующим медленным охлаждением системы. Примером его комплексных производных может служить темно-красный $K_2[OsCl_6]$. При нагревании в атмосфере хлора $OsCl_4$ возгоняется. В воде он растворяется лишь медленно, причем желтый раствор его постепенно гидролизуется с выделением черного осадка $Os(OH)_4$. Последний легко теряет воду и уже при 100° сполна переходит в OsO_2. Дальнейшее нагревание этого окисла (в отсутствие воздуха) ведет к его распаду по схеме; $2OsO_2=OsO_4+Os$. Хлорид четырехвалентного палладия не получен, но при действии хлора на раствор $K_2[PdCl_4]$ образуется труднорастворимый в воде красный, $K_2[PdCl_6]$. Соль эта характеризуется сильно выраженными окислительными свойствами и малой устойчивостью (отщепляет молекулу хлора уже при кипячении водного раствора). Из галоидных производных четырехвалентного родия известен только труднорастворимый зеленый $Cs_2[RhCl_6]$. Соль эта может быть получена взаимодействием розового $Cs_3[RhCl_6]$ с нитратом четырехвалентного церия в насыщенной хлором

азотнокислой среде. Она является очень сильным окислителем и частично отщепляет хлор уже при контакте с чистой водой.

Сернистые соединения типа $ЭS_2$, а также аналогичные им по составу селенистые и теллуристые производные известны для всех платиновых металлов (кроме Rh, у которого тип этот характерен только для теллурида). По ряду S—Se—Te устойчивость их уменьшается.

33) Производные *пятивалентных,* элементов для рассматриваемых металлов мало характерны и очень немногочисленны. Наиболее интересным из них является темнозеленый RuF_5(т. пл. 101°, т. кип. 250°), образующийся при нагревании порошка рутения в токе фтора до 300°. Под действием воды он подвергается полному гидролизу с дальнейшим разложением на RuO_4 и низшие окислы рутения.

34) И для Ru и для Os известны производные общей формулы $M_2[ЭO_2X_4]$, где X—одновалентный анион. Особенно характерны и многочисленны эти соединения у осмия, для которого были получены и катионные комплексы типа $[OsO_2(NH_3)_4]X_2$. Из галогенидов известен только бледнозеленый OsF_6 (т. пл. 120°, т. кип. 205°). Он очень гигроскопичен, причем водой тотчас разлагается на HF, OsO_4 и OsO_2.

35) Подкисление растворов осматов ведет к одновременному образованию OsO_4 и OsO_2. В этом отношении осматы похожи на манганаты. Помимо солей,для осмиевой кислоты известен ряд различных органических производных (главным образом—сложных эфиров). Интересно, что последние производятся не только от обычной формы H_2OsO_4, но и от более гидратированных—H_4OsO_5 и H_6OsO_6.

36) Из других металлов платиновой группы производные шестивалентных элементов известны для иридия и платины. Продуктом непосредственного взаимодействия металлического иридия с фтором при нагревании является желтый IrF_6 (т. пл. 44°, т. кип. 53°). Это легкоплавкое и очень летучее вещество отличается исключительной химической активностью. С водой оно энергично реагирует по схеме $IrF_6 + 5H_2O = Ir(OH)_4 + 6HF + O$, причем кислород частично выделяется в виде озона. В отсутствие восстановителей (и воды) IrF_6 восстанавливается до IrF_4 даже свободным хлором. Реакция идет по уравнению: $IrF_6 + Cl_2 = IrF_4 + 2ClF$. Сплавлением IrO_2 с $_{KNO3}$ и КОН может быть получен K_2IrO_4. Известны также отвечающие этому соединению окисел (IrO_3) и сульфид (IrS_3).

При электролизе .раствора $Pt(OH)_4$ в КОН с сильно охлаждаемым анодом на последнем выделяется осадок состава $3PtO_3 \cdot K_2O$. Осторожной его обработкой разбавленной уксусной кислотой может быть получена красно-коричневая трехокись платины (PtO_3), окисел этот чрезвычайно неустойчив и медленно отщепляет один атом кислорода уже при обычной температуре. Из разбавленной соляной кислоты он энергично выделяет хлор с одновременным образованием $H_2[PtCl_6]$.

При анодном окислении соединений родия в хлорнокислой среде

получается фиолетовая жидкость, содержащая, повидимому, H_2RhO_4. Отвечающая этой кислоте синяя соль калия образуется, вероятно, при окислении хлором раствора Rh(OH)3 в крепком КОН, но затем распадается.

37) Соединения, отвечающие *семивалентному* состоянию, известны только для рутения. При осторожном пропускании хлора в красный раствор K_2RuO_4 последний меняет окраску на зеленую вследствие образования перрутената калия—$KRuO_4$. По мере охлаждения нагревшегося в процессе реакции раствора KRuO4 выделяется из него в виде черных кристаллов. Нагревание $KRuO_4$ выше 200° вызывает переход его в K_2RuO_4. Тот же результат дает и обработка $KRuO_4$ раствором щелочи. Напротив, при подкислении раствора K_2RuO_4 последний самопроизвольно распадается с образованием RuO_2 и $KRuO_4$. Рутенаты и перрутенаты стоят, следовательно, в таком же отношении друг к другу, как манганаты и перманганаты.

38) RuO_4 (т. пл. 25°) и OsO_4 (т. пл. 41°) летучи с водяным паром. Соляной кислотой RuO_4 восстанавливается до $RuCl_3$, причем в концентрированной кислоте первоначально образуются нестойкие RuO_2Cl_2 и $RuCl_4$. На OsO_4 разбавленная HCl не действует, а концентрированная переводит четырехокись осмия в $OsCl_4$. Со слегка подкисленным раствором йодистого калия OsO_4 дает интенсивное изумруднозеленое окрашивание, обусловленное, повидимому, восстановлением четырехокиси до OsJ_2. Разбавленные щелочи на OsO_4 заметно не действуют, а концентрированные образуют с ней окрашенные в цвета от желтого до красно-коричневого кристаллические продукты присоединения типа $M_2[OsO_4(OH)_2]$ (Л. А. Чугаев, 1918 г.). Отвечающая им свободная кислота не выделена, но в растворе, повидимому, существует, причем является очень слабой ($K_1=8\cdot10^{-13}$). Подобные гидроксильным комплексы (типа $M_2[OsO_4F_2]$) четырехокись осмия образует также с фторидами Rb и Cs. Аналогичные продукты присоединения (вероятного типа $M_2[OsF_{10}]$) способен, повидимому, образовывать и OsF_8. Четырехокись рутения под действием щелочей отщепляет кислород, переходя сперва в $KRuO_4$ и затем в K_2RuO_4.

39) Интересна значительно более высокая растворимость OsO_4 в органических жидкостях по сравнению с водой. Например, 100 *г* CCl_4 при 25° растворяют 375 *г* OsO_4, тогда как 100 *г* воды при тех же условиях—только 7 *г*. Уже ничтожные количества OsO_4 резко повышают окислительную активность $KClO_3$ в слабокислых средах.

Четырехокись осмия находит применение при изготовлении микроскопических препаратов различных животных тканей (основанное на том, что входящие в состав тканей жиры восстанавливают OsO_4 и окрашиваются в черный цвет двуокиси осмия). Пары OsO_4, особенно опасны для глаз.

40) Одновременное действие на OsO_4 концентрированных растворов NH_3 и КОН ведет к образованию калийной соли осмиамовой кислоты по уравнению: $OsO_3+NH_3+KOH=K[NOsO_3]+2H_2O$. Соль эта в принципе

аналогична соответствующему производному молибдена. Она представляет собой желтые кристаллы, при нагревании до 440° переходящие с отщеплением азота в темносинее соединение состава $KOsO_3$. Обработка осмиамата калия холодной концентрированной HCl сопровождается выделением хлора и образованием рубиново-красных кристаллов $K2[NOsCl_5]$. Соединение это хорошо растворимо в воде и настолько устойчиво, что не разлагается даже при кипячении со щелочью.

41) Так как каталитическая активность металла тем больше, чем сильнее развита его поверхность, при приготовлении катализаторов стараются по возможности увеличить последнюю. С этой целью металл часто осаждают на каком-нибудь индиферентном пористом материале, например асбесте. В частности, платинированный асбест может быть получен пропиткой асбеста разбавленным (1—2%) раствором $H_2[PtCl_6]$ с последующим его прокаливанием.

Однако металлические катализаторы часто готовят и без нндиферентной основы. Та или иная наиболее удобная для каждого конкретного случая степень дробления металла достигается при этом применением различных методов его выделения. Например, губчатая платина может быть получена слабым прокаливанием $(NH_4)_2[PtCl_6]$, содержащая более мелко раздробленный металл платиновая черн ь— восстановлением раствора $H_2[PtCl_6]$, металлический цинком, а еще более раздробленная коллоидная платина — восстановлением того же раствора хлористым оловом.

42) Наиболее устойчивая в обычных условиях валентность того или иного платинового металла сильно зависит от природы образующего с ним соединение элемента. Например, формулы наиболее характерных для рутения фторида, окисла и хлорида будут: RuF_5, RuO_2 и $RuCl_6$. Принимая, однако, во внимание, что с точки зрения химической систематики основное значение имеют кислородные соединения, можно в общем считать для рутения наиболее типичным четырехвалентное состояние.