

А. Д. ГЕЛЬМАН и М. М. БАУМАН

## О СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 10 II 1938)

Соединения платины с окисью углерода впервые были получены в 1868 г. Schützenberger<sup>(1)</sup> при пропускании тока хлора и окиси углерода над платиновой губкой, нагретой до 250°. Ему удалось выделить соединения:  $PtCl_2CO$ ;  $PtCl_2_2CO$  и  $2PtCl_2_3CO$ . Пропуская аммиак и этилен в растворы этих соединений в хлористом углероде, он выделил также:  $PtCl_2CO_2NH_3$ ,  $PtCl_2_2CO_2NH_3$  и  $PtClCOC_2H_3$ .

Pullinger<sup>(2)</sup> (1891) синтезировал из Pt, CO и  $Cl_2$  соединение  $PtCl_2_2COCl$ ; попытка синтеза этого соединения из  $PtCl_4$  и CO привела к получению  $PtCl_3CO$ ,  $PtCl_2_2CO$  и  $2PtCl_2_3CO$ . Им же было получено соединение  $PtBr_2CO$ .

Mylus'ом и Foerster'ом<sup>(3)</sup> (1891) получены в большом количестве соли типа Zeise:  $aH[PtCOCl_3]$ , где  $a = C_5H_5N$ ,  $C_9H_7N$  и т. п., а также  $COPt_x_2$ , где  $x = Cl', Br', J'$ .

Foerster<sup>(4)</sup> дополнительно изучил некоторые из этих соединений, а также синтезировал ряд новых.

Manchot<sup>(5)</sup> (1925) подтвердил исследования Schützenberger.

Мы заинтересовались соединениями платины с окисью углерода в предположении, что поведение окиси углерода, как ненасыщенной молекулы, в комплексе окажется аналогичным поведению этилена. К сожалению мы не нашли у вышеназванных авторов каких-либо указаний, из которых можно было бы сделать заключение о транс-активности окиси углерода, и потому решили произвести исследование соединений платины с CO.

Методика получения этих соединений была та же, что и в случае получения этиленовых аминхлоридов платины<sup>(6)</sup>, т. е. раствор хлороплатинита калия или аммония выдерживался от 7—14 дней под действием окиси углерода при комнатной температуре. На течение реакции указывало постепенное пожелтение раствора, сопровождавшееся незначительным выделением платины. Помимо того на поверхности раствора имело место образование темновиншевой пленки (содержащей платину), не растворимой в HCl, но растворимой в азотной кислоте с выделением газа. (Более подробное исследование этого вещества мы отложили на будущее.)

К зеленовато-желтому фильтрату, предполагаемого состава  $K[PtCOCl_3]$ , по каплям добавлялся водный раствор пиридина (Py), что вызывало

немедленное выпадение желтого осадка. Реакция протекала по уравнению:  $Me[PtCOCl_3] + Py \rightarrow \downarrow [PtCOPyCl_2] + MeCl$ .

Осаждение пиридином велось в небольших порциях и при постоянном охлаждении ледяной водой; но даже при соблюдении всех предосторожностей очень редко удавалось получить с первого раза совершенно чистое вещество, обычно его приходилось переосаждать из солянокислого раствора. С аммиаком же так и не удалось выделить чистого вещества. Желтый осадок промывался несколько раз абсолютным эфиром и высушивался над  $P_2O_5$ .

Анализ наиболее удачно выделенных проб вещества не оставляет сомнения в том, что оно отвечает формуле  $[PtCOPyCl_2]$ .

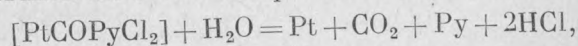
При определении содержания хлора в этом соединении пришлось столкнуться с интересным фактом: если навеску вещества разлагать горячей водой, а затем к фильтрату прибавлять  $AgNO_3$ , то хлора осаждается только около  $\frac{2}{3}$  (12.73%; 12.17%; 12.79%). Почти то же самое количество хлора осаждается и после восстановления цинком.

Даже после спекания с содой в платиновом тигле процент хлора повысился только до 13.57%. Приближающиеся к теоретическим результаты были получены только при медленном восстановлении вещества магнием в уксуснокислом растворе (17.41%, теория: 19.02%).

Получение  $[PtCOPyCl_2]$  воспроизводилось до десяти раз. Реакции протекали безотказно во всех случаях, но выход вещества невелик.

Из 2.5 г  $(NH_4)_2PtCl_4$  было получено 0.76 г  $[PtCOPyCl_2]$  (теория: 2.5 г), что составляет всего 30.40% теории.

Свойства  $[PtCOPyCl_2]$ . По внешнему виду это лимонно-желтое мелкокристаллическое вещество; на холоду оно медленно разлагается водой, при нагревании же очень быстро. Повидимому имеет место реакция:

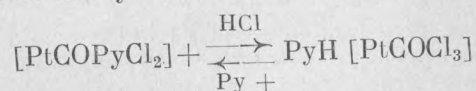


сопровождающаяся образованием какого-то побочного продукта, удерживающего  $\frac{1}{3}$  имеющегося в соединении хлора.

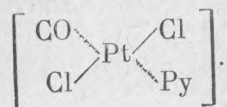
Растворимость  $[PtCOPyCl_2]$  в  $C_2H_5OH$  при  $25^\circ$  составляет 0.069 г на 100 см<sup>3</sup> раствора. При нагревании в капилляре, на воздухе, вещество вначале плавится, а затем начинает быстро разлагаться при  $127-129^\circ$ .

$[PtCOPyCl_2]$  легко растворяется в разбавленной соляной кислоте. При испарении раствора выделяются блестящие золотисто-желтые кристаллы состава  $PyH[PtCOCl_3]$ , идентичные с описанными Мулюсом и Фюрстером<sup>(3)</sup>. Раствор этой соли подобно ляпису дает на коже и ткани долго несмывающееся черное окрашивание. При прибавлении пиридина к этой соли немедленно осаждается исходное вещество  $[PtPyCOCl_2]$ .

Следовательно у соединений платины с СО наблюдается то же замечательное равновесие, которое наблюдалось раньше И. И. Черняевым<sup>(6)</sup> совместно с одной из нас у этиленовых соединений:



и которое опять таки можно объяснить только большим транс-влиянием окиси углерода. По аналогии с этиленовыми соединениями  $[PtCOPyCl_2]$  следует приписать транс-конфигурацию:





| Свойство<br>[PtCOруCl <sub>2</sub> ]                        | Цис-форма   | Транс-форма                                     |
|---|---|---|
| Цвет  | Бледножелтый                                      | Яркожелтый                                      |
| Растворимость в С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН<br>при 25° | 0.023 г на 100 см <sup>3</sup>                    | 0.067 г на 100 см <sup>3</sup>                  |
| Отношение к Н <sub>2</sub> О на холоду                      | Немедленно разлагается                            | Постепенно разлагается                          |
| Отношение к Н <sub>2</sub> О при нагревании                 | Разлагается. Ляпис осаждает весь хлор в фильтрате | Разлагается. Ляпис осаждает 2/3 хлора           |
| Отношение к нагреван. сух. вещ.                             | Разлагается, не плавясь, при 180—185°             | Плавится с разложением при 127—129°             |
| Отношение к НСl на холоду                                   | Не растворяется                                   | Растворяется, образуя РуН[PtCOCl <sub>3</sub> ] |

нитрогруппа по величине поляризуемости не должна обладать такой активностью; это обстоятельство вызывает недоумение даже у самого автора, рассчитавшего поляризуемость для целого ряда заместителей и получившего во всех других случаях полное совпадение теории с практикой.

Нам кажется, что большое транс-влияние этилена, этиленовых углеводородов, окиси углерода и нитрогруппы следует отнести за счет ненасыщенности углеродных атомов и атома азота.

По литературным данным<sup>(10)</sup> мы знаем, что насыщенные углеводороды не дают комплексных соединений, с другой стороны, общеизвестно, что аммиак не обнаруживает в комплексе транс-влияния, так же как и ион NO<sub>3</sub><sup>'</sup>, ибо атом азота в них имеет устойчивую электронную конфигурацию.

Из соединений азота, с нашей точки зрения, кроме нитрогруппы большое транс-влияние можно ожидать у NO — окиси азота. Во всяком случае А. А. Blanchard<sup>(11)</sup> (1937г.) в своем обзоре описывает большое число комплексных соединений с NO, проводя полную аналогию между ними и карбонильными соединениями. Гомеополлярный характер связи с центральным атомом подобных ненасыщенных молекул повидимому и обуславливает в последнем счете эффект транс-влияния.

Выводы. 1. Установлено, что СО подобно С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> и его гомологам обладает в комплексе повышенным транс-влиянием. 2. На этом основании получены карбониламиндихлориды платины состава [Pt<sub>2</sub>COCl<sub>2</sub>] в цис- и транс-форме по способу, предложенному ранее одной из нас. 3. Сделана попытка объяснить повышенное транс-влияние СО, так же как и транс-влияние С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> и NO<sub>2</sub><sup>'</sup>, ненасыщенностью атомов углерода и азота.

Научно-исследовательский институт химии.  
Ленинградский государственный университет.

Поступило  
13 II 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Schützenberger, C. R., **70**, 1134, 1287 (1870). <sup>2</sup> Pullinger, Ber., **24**, 2291 (1891). <sup>3</sup> Mylius u. Foerster, Ber., **24**, 2424 (1891). <sup>4</sup> Foerster, Ber., **24**, 3751 (1891). <sup>5</sup> Manchot, Ber., **58**, 2518 (1925). <sup>6</sup> И. И. Черняев и А. Д. Гельман, Изв. сек. плат., вып. 14, 77 (1937); Ученые зап. ЛГУ, т. II, № 11 (1936). <sup>7</sup> И. И. Черняев и А. Д. Гельман, ДАН, IV (XIII), № 4, 173 (1936). <sup>8</sup> А. Д. Гельман, ДАН, XVI, № 7, 359 (1937). <sup>9</sup> И. И. Черняев, Изв. Инст. по изуч. плат., вып. 5, 6, 7, 8, 10. <sup>10</sup> Pfeiffer u. Hoyer, ZS., **211** (3), 241 (1933). <sup>11</sup> Ar. A. Blanchard, Chem. Rev., **21**, № 1 (1937).