Доклады Академии Наук СССР 1938. том XVIII, № 9

ХИМИЯ

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 (¹) при пропускании тока хлора и окиси углерода над платиновой губкой, нагретой до 250° . Ему удалось выделить соединения: $PtCl_2CO$; $PtCl_22CO$ и $2PtCl_23CO$. Пропуская аммиак и этилен в растворы этих соединений в хлористом углероде, он выделил также: $PtCl_2CO2NH_3$, $PtCl_2CO2NH_3$ и $PtClCOC_2H_3$.

Pullinger (2) (1891) синтезировал из Pt, CO и Cl₂ соединение $PtCl_22COCl$; попытка синтеза этого соединения из $PtCl_4$ и CO привела к получению $PtCl_2CO$, $PtCl_22CO$ и $2PtCl_23CO$. Им же было получено

соединение PtBr₂CO.

Mylius'ом и Foerster'ом (3) (1891) получены в большом количестве соли типа Zeise: aH [PtCOCl₃], где a = C_5 H₅N, C_9 H₇N и т. п., а также COPt x_2 , где x = Cl', Br', J'.

Foerster (4) дополнительно изучил некоторые из этих соединений.

а также синтезировал ряд новых.

Manchot (5) (1925) подтвердил исследования Schützenberger.

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

Методика получения этих соединений была та же, что и в случае получения этиленовых аминхлоридов платины (6), 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 темновишневой 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[PtCOCl₃], по каплям добавлялся водный раствор пиридина (Ру), 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 $P_2 \tilde{O}_5$.

Анализ наиболее удачно выделенных проб вещества не оставляет

сомнения в том, что оно отвечает формуле [PtCOPyCl₂].

При определении содержания хлора в этом соединении пришлось столкнуться с интересным фактом: если навеску вещества разлагать горячей водой, а затем к фильтрату прибавлять AgNO₃, то хлора осаждается только около 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 [PtCOPyCl2] воспроизводилось до десяти раз. Реакции протекали безотказно во всех случаях, но выход вещества невелик.

Из 2.5 г (NH₄)₂ PtCl₄ было получено 0.76 г [PtCOPyCl₂] (теория: 2.5 г),

что составляет всего 30.40% теории.

Свойства [PtCOPyCl2]. По внешнему виду это лимонно-желтое мелкокристаллическое вещество; на холоду оно медленно разлагается водой, при нагревании же очень быстро. Повидимому имеет место реакция:

$$[PtCOPyCl_2] + H_2O = Pt + CO_2 + Py + 2HCl,$$

сопровождающаяся образованием какого-то побочного продукта, удерживающего $^{1}/_{3}$ имеющегося в соединении хлора.

Растворимость [PtCOPyCl₂] в С₂Н₅ОН при 25° составляет 0.069 г на 100 см³ раствора. При нагревании в канилляре, на воздухе, вещество вначале плавится, а затем начинает быстро разлагаться при 127—129°.

[PtCOPyCl₂] легко растворяется в разбавленной соляной кислоте. При испарении раствора выделяются блестящие золотисто-желтые кристаллы состава РуН [PtCOCl₃], идентичные с описанными Mylius'ом п Foerster'oм (3). Раствор этой соли подобно ляпису дает на коже и ткани долго несмывающееся черное окрашивание. При прибавлении пиридина к этой соли немедленно осаждается исходное вещество-[PtPyCOCl2].

Следовательно у соединений платины с СО наблюдается то же замечательное равновесие, которое наблюдалось раньше И. И. Черняевым (6)

совместно с одной из нас у этиленовых соединений:

$$[PtCOPyCl_2] + \xrightarrow{HCl} PyH [PtCOCl_3]$$

и которое опять таки можно объяснить только большим транс-влиянием окиси углерода. По аналогии с этиленовыми соединениями [PtCOPyCl2] следует приписать транс-конфигурацию:

Доказательством полной аналогии между этиленовыми и карбонильными соединениями платины является получение соответствующего цис-изомера при обработке раствора соли Косса окисью углерода.

С пиридиновой солью Косса мы получили слишком мало вещества, чтобы его можно было исследовать. С аммиачной же солью Косса через 6—10 дней выпадали прекрасные бледножелтые кристаллы согласно ожидаемому уравнению:

$\mathrm{NH_4[PtNH_3Cl_3]} + \mathrm{CO} \rightarrow \mathrm{NH_4Cl} + \downarrow [\mathrm{PtNH_3ClCOCl}].$

Последняя реакция очень капризна: во-первых, если своевременно не отделить кристаллический осадок от фильтрата, то он загрязняется продуктами восстановления; во-вторых, реакция очень чувствительна к температуре—нормально она идет только в пределах 11—13°.

При повышении температуры до 20° вместо кристаллов выпадает темновишневый аморфный осадок, о котором мы выше упоминали. Охлаждение льдом вело к тому, что растворы оставались без изменения.

Из восьми опытов положительные результаты были получены в четырех случаях. Предполагаемый состав соли [PtNH₃ClCOCl] вполне подтверждается анализами; отфильтрованная соль промывалась абсолютным эфиром и высушивалась в эксикаторе над P_2O_5 .

В данном случае определение хлора не вызвало никаких затруднений. Это соединение, имеющее по условиям получения (7) цис-форму:

по свойствам резко отличается от предыдущего. Так например, при нагревании в капилляре оно начинает разлагаться, не плавясь, только при $180-185^\circ$; водой разлагается на холоду немедленно; растворимость в спирте составляет 0.023 г на 100 см³ раствора. В соляной кислоте не растворяется. После разложения его горячей водой, ляписом можно осадить в фильтрате весь хлор. По внешнему виду соль очень похожа на $[PtC_2H_4ClNH_3Cl]$ (цис).

При синтезе и исследовании карбонил-аминдихлоридов платины приходится преодолевать много трудностей, так как эти соединения еще менее устойчивы, чем этиленовые (только соляная кислота спасает их от разложения). Кроме того некоторые из них, как уже указыва-

лось, получаются в слишком узких температурных границах.

Однако если сопоставить даже те данные, которые получены, то можно утверждать с полной очевидностью, что мы опять имеем дело с пространственной изомерией, обусловленной большим транс-влиянием СО. Замена в комплексе Ру аммиаком не может вызвать такой резкой разницы в свойствах соединений этого типа, как было показано предылущими работами (7, 8).

Высокую транс-активность этилена, его гомологов и окиси углерода в комплексах нельзя понять, если подходить к вопросу только с точки зрения гипотезы диполей, так как поляризуемость подобных молекул, не говоря уже о постоянных дипольных моментах, не на-

столько велика, чтобы обусловить внутрисферную активность.

Подобное явление уже давно наблюдалось на нитросоединениях платины, подробно исследованных И. И. Черняевым (*). По данным автора, подтвержденным и другими исследователями, нитрогруппа обладает повышенным по сравнению с ионами галогенов транс-влиянием. По расчетам же А. А. Гринберга (доклад на конференции Академии Наук)

Свойство [PtCOPyCl ₂]	Цис-форма	Транс-форма
Цвет	Бледножелтый	Яркожелтый
Растворимость в С ₂ H ₅ OH при 25°	0.023 г на 100 см ³	0.067 г на 100 см³
Отношение к H ₂ O на хо-	Немедленно разлагается	Постепенно разлагается
Отношение к H ₂ O при нагревании	Равлагается. Ляпис оса- ждает весь хлор в филь- трате	Разлагается. Ляпис осаждает $^2/_3$ хлора
Отношение к нагреван.	Разлагается, не плавясь, при 180—185°	Плавится с разложением при 127—129°
Отношение к HCl на холоду	Не растворяется	Растворяется, образуя РуН[PtCOCl ₃]

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 угле-

родных атомов и атома азота.

По литературным данным (10) 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 NO3', 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 (11) (1937г.) в своем обзоре описывает большое число комплексных соединений с NO, проводя полную аналогию между ними и карбонильными соединениями. Гомеополярный характер связи с центральным атомом подобных ненасыщенных молекул повидимому и обусловливает в последнем счете эффэкт транс-влияния.

Выводы. 1. Установлено, что СО подобно C_2H_4 и его гомологам обладает в комплексе повышенным транс-влиянием. 2. На этом основании получены карбониламиндихлориды платины состава [PtaCOCl₂] 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 $\mathrm{C_2H_4}$ и $\mathrm{NO_2}'$, ненасыщенностью атомов углерода и азота.

Научно-исследовательский институт химии. Ленинградский государственный университет. Поступило 13 II 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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