

А. Д. ГЕЛЬМАН

**КООРДИНАЦИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ ЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 11 VI 1938)

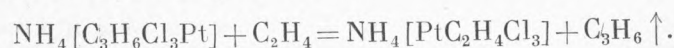
Исследование этиленовых, пропиленовых, бутиленовых и стироловых соединений платины (1) привело нас к мысли сравнить, хотя бы качественно, координационную прочность этиленовых углеводородов в надежде, что это прольет хотя бы слабый свет на характер присоединения этиленовых углеводородов к платине.

С. Андерсон (2) описал в своей последней работе один из «интереснейших способов» получения комплексных соединений с неопредельными углеводородами—способ замещения одного углеводорода другим.

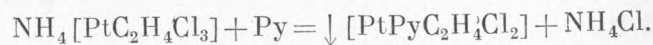
Мы решили использовать этот метод с целью последовательного сравнения координационной прочности этиленовых углеводородов, исходя из положения, что более сильным в координационном отношении будет, очевидно, тот углеводород, который способен присоединиться к иону платины, вытесняя другой, более слабый в этом отношении углеводород.

Подкисленный раствор пропиленовой соли Цейзе обрабатывался в течение четырех суток этиленом под небольшим давлением (из газометра).

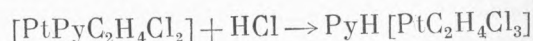
В результате прошла реакция:



Прибавление пиридина к этому раствору вызвало появление осадка этиленпиридиндихлорида платины:



По реакции:



вновь была получена соль Цейзе, обработана в тех же условиях пропиленом в течение четырех суток и осаждена пиридином:

1.  $\text{PyH}[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3] + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{PyH}[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3] + \text{C}_3\text{H}_6 \uparrow.$
2.  $\text{PyH}[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3] + \text{Py} \rightarrow \downarrow [\text{PtPyC}_2\text{H}_4\text{Cl}_2] + \text{PyHCl}.$

Анализ полученного осадка показал полное отсутствие реакции замещения этилена пропиленом.

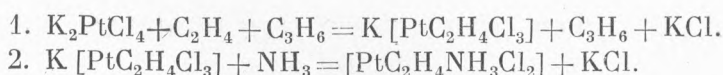
Вещество это, растворенное в соляной кислоте, дало с солью первого основания Рейзе типичный осадок цейзита



Описанные реакции приводят к выводу, что этилен вытесняет пропилен из его соединений, в то время как пропилен не в состоянии вытеснить этилен. Этот вывод подтверждается и последующими наблюдениями.

Хлороплатинит калия в течение пяти дней обрабатывался смесью пропилена и этилена, взятых в равных объемах. Пожелтевший раствор был отфильтрован от небольшого количества платины и осажден аммиаком. Желтовато-серый осадок промыли водой, растворили в соляной кислоте, отфильтровали и вновь высадили аммиаком. В итоге получилось совершенно чистое вещество лимонно-желтого цвета.

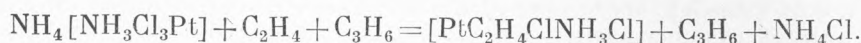
На основании анализа можно утверждать, что реакции протекали по уравнениям:



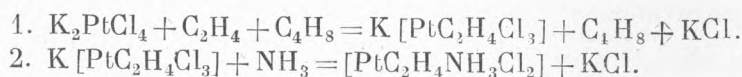
Из 2 г  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  получено 0.775 г  $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ . Выход вещества составляет 52% теории. Получается интересный катализ этилена пропиленом. Если хлороплатинит обрабатывать в течение такого же времени только этиленом, то выход не превышает обычно 15%, при обработке же смесью этилена и пропилена выход повышается до 52%.

Можно думать, что вначале пропилен как более растворимый газ (растворимость его примерно в два раза больше растворимости этилена) быстрее реагирует с хлороплатинитом. Когда же этилен в достаточной степени насыщает раствор, он вытесняет пропилен из комплекса. При этом процесс замещения идет быстрее, чем процесс непосредственного присоединения этилена к иону платины. В общей сложности реакция образования этиленовой соли Цейзе ускоряется; пропилен является как бы своеобразным катализатором, расчищающим этилену место в комплексе.

При действии той же смесью газов на соль Косса получено соответствующее этиленовое цис-соединение:



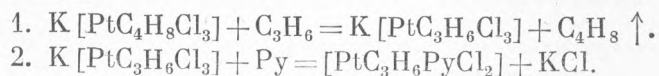
Вывод—координационная прочность этилена больше координационной прочности пропилена. В совершенно аналогичных условиях проведены опыты со смесью этилена и бутилена:



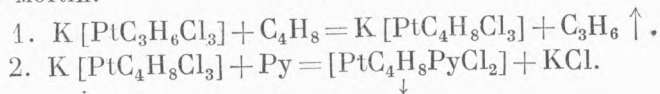
При действии смеси, состоящей из этилена и бутилена, на хлороплатинит и соль Косса получены только этиленовые соединения соответственно транс- и цис-формы; следовательно, этилен в координационном отношении сильнее бутилена.

Интересно было сравнить с этой точки зрения координационную прочность пропилена и бутилена.

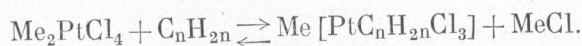
Действуя на бутиленовую соль Цейзе пропиленом, мы перешли к пропиленовым солям.



Это давало повод думать, что пропилен сильнее бутилена в координационном отношении. Однако, когда пропиленовую соль Цейзе обработали бутиленом и попробовали осадить пиридином, то ничего кроме клейкой маслянистой массы, столь характерной для бутиленовых соединений, получить не могли.

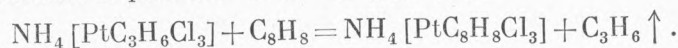


Таким образом, координационная прочность пропилена и бутилена почти равна, и если они все же замещают друг друга, то это указывает на существование в растворе равновесия:

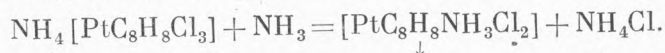


При равных координационных способностях в прямой реакции будет участвовать, главным образом, тот газ, действующая масса которого в растворе больше. Если пропиленовую соль подвергнем действию бутилена, то в растворе концентрация бутилена будет больше, и он постепенно вытеснит пропилен. Если же в растворе находится больше пропилена, то вытесняется бутилен.

Прибавляя на холоду к пропиленовой соли Цейзе стирол, мы наблюдали бурное выделение пузырьков газа. Можно было предположить, что выделяется пропилен и реакция течет по уравнению:



После прекращения выделения газа раствор, обработанный аммиаком, немедленно выделил мелкокристаллический осадок оранжевого цвета:



Осадок многократно промывался водой, отсасывался и сушился над серной кислотой.

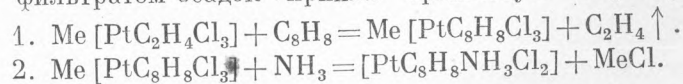
По составу, внешнему виду и свойствам полученное вещество было вполне идентично с ранее полученным  $[\text{PtC}_8\text{H}_8\text{NH}_3\text{Cl}_2]$  (1).

Стирол быстро и полностью вытеснил пропилен при комнатной температуре, следовательно, можно сказать, что координационно он сильнее пропилена.

Любопытно было сравнить силы стирола и этилена при тех же условиях.

Андерсон (1. с.) нагревал спиртовой раствор соли Цейзе со стиролом в вакууме и обнаружил, что этилен при этом количественно вытесняется стиролом. Автор делает вывод, что при атмосферном давлении этилен держится прочнее других олефинов комплекса, при уменьшенном же удаляется из системы полностью, поэтому он ставит этилен по координационной прочности впереди стирола.

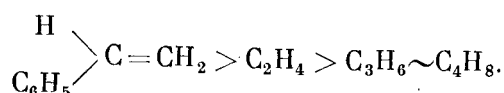
Мы приготовили, как и в предыдущих случаях, подкисленный раствор соли Цейзе и прибавили к нему несколько капель стирола. Медленно начали выделяться пузырьки газа. Через 20 мин. прибавили аммиак. Немедленно выпал желтый осадок. После получасового стояния осадка вместе с фильтратом осадок принял оранжевую окраску.



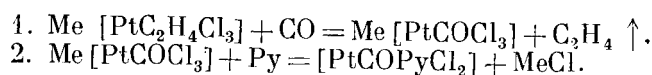
Отфильтрованный осадок был хорошо промыт водой, высушен над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и проанализирован.

Расхождение в 1.08% между теоретическим содержанием платины и найденным указывает, что только какая-то маленькая часть этилена не успела вытесниться стиролом за это время. Совершенно очевидно, что стирол при комнатной температуре и атмосферном давлении вытесняет этилен из комплекса, хотя это удается ему гораздо труднее, чем в случае взаимодействия с пропиленовой солью. И поэтому, нам кажется, что стирол по прочности координационного присоединения должен занять место перед этиленом. Следует же оговориться, что для окончательного суждения о том, поставить ли на первое место  $C_2H_4$  или  $C_8H_8$ , следует провести еще опыты под увеличенным давлением, чтобы  $C_8H_8$  и  $C_2H_4$  поставить в одинаковые условия в смысле концентрации их в растворе.

На основании же приведенного экспериментального материала этиленовые углеводороды по координационной прочности следует расположить в такой ряд:



Естественно, что этот экспериментально найденный ряд требует теоретического обоснования и обобщения. Однако, делать это сейчас было бы несколько преждевременно; тем более, что в последнее время при исследовании карбонильных соединений платины мы наблюдали полное замещение этилена окисью углерода по уравнению:



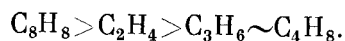
Стиролом окись углерода не замещается.

Подробно о карбонильных соединениях будет написано в следующей статье. С практической точки зрения этот ряд безусловно интересен уже и сейчас. Им можно воспользоваться при разделении смеси этиленовых углеводородов, обнаружить этилен в газовой смеси при помощи раствора.

Если бы удалось найти более дешевые поглотители, чем платиновые соли, этот способ разделения этиленовых углеводородов мог бы с успехом применяться в нашей промышленности.

#### В ы в о д ы

1. Координационная прочность этиленовых углеводородов при нормальных условиях уменьшается по ряду:



2. Координационная прочность окиси углерода выше координационной прочности этиленовых углеводородов.

3. Соль Косса может служить реактивом на этилен даже в том случае, если он находится в смеси газов ( $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ , CO).

Институт общей и неорганической химии. Академия Наук СССР.

Поступило  
13 V 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Д. Гельман, ДАН, XVI, № 7, 351 (1937). <sup>2</sup> S. Anderson, Journ. of the Chem. Soc., July, 1042 (1936).