

ХИМИЯ

К. Н. АНИСИМОВ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ, член-корреспондент Академии Наук СССР

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ. II

Настоящая работа представляет собой расширение предыдущей (см. выше) в смысле условий и объектов изучения.

Как и следовало ожидать, на описанный в предыдущем сообщении процесс получения карбониллов вольфрама и молибдена резко влияет повышение давления. При проведении процесса под начальным давлением окиси углерода 100—120 атм мы получили выход до 70% теории на карбонил вольфрама и 46% на карбонил молибдена (начальное давление 90 атм). В остальных чертах условия процесса походят на описанные в предыдущем сообщении. 50 г гексахлорида вольфрама (соответственно 50 г пентахлорида молибдена) заливаются 300 см³ сухого эфира (соответственно 300 см³ сухого ацетона) и помещаются в автоклав с мешалкой. Туда же в тонкой стеклянной ампуле помещается 40 г цинковой пыли и после предварительного промывания окисью углерода дается давление окиси углерода от 90 до 120 атм и пускается мешалка, причем ампула разбивается. Размешивание длится (все время при комнатной температуре) около 5 часов.

Давление спадает в течение 3—5 час. на 30—35 атм. По вскрытии автоклава и осторожной отгонке растворителя остаток обрабатывается водой, и производится перегонка с паром, дающая до 30—31 г W(CO)₆ и 22—23 г Mo(CO)₆—сразу в очень чистом состоянии.

Следует отметить, что процесс под давлением совсем не столь чувствителен к температурным условиям, и мы не можем отметить здесь характерного узкого оптимального температурного интервала. Поэтому процессу предпочитаем вести при комнатной температуре без охлаждения. Несущественным оказывается также постепенное введение цинковой пыли.

Наряду с гексакарбониллом вольфрама мы подвергли той же обработке W₂Cl₄ (темп. пл. 210°). Выход гексакарбонила составил 27% теории (считая на полное превращение вольфрама в карбонил). Опыты велись в эфире.

Трехокись вольфрама ни в среде индифферентной органической жидкости, ни в щелочном водном растворе не поглощала окиси углерода.

К нашему удивлению хлорный хром в среде метилового и этилового спирта (он не растворим в эфире) при аналогичной обработке дал только очень незначительное количество карбонила хрома.

Принципиальное значение этого факта все же не малое. Он устанавливает, что и для хрома процесс Жоба не идет через хроморганическое соеди-

нение. Кроме того цинковая пыль не восстанавливает хлорный хром до металла, и таким образом ясно, что описываемая в обоих сообщениях реакция минует стадию свободного металла. При применении в качестве восстановителя эфирного раствора бромистого фенилмагния при давлениях окиси углерода 115 атм мы получили из хлорного хрома выход $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 22%. Интересно отметить, что нам не удалось получить гексакарбонил хрома при обработке окисью углерода (около 100 атм) и цинковой пылью водных растворов водного треххлористого хрома.

В целом новый метод получения карбониллов вольфрама и молибдена, дающий хорошие выходы вполне чистых продуктов, является самым простым путем получения этих интересных соединений.

Лаборатория металлорганических соединений
Института органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
14 XI 1939