

АННА ГЕЛЬМАН

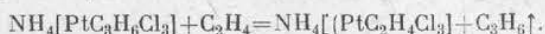
КООРДИНАЦИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ ЭТИЛЕНОВЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ

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.

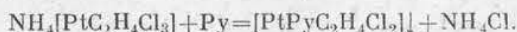
С. Андерсон (2) описал в своей последней работе один из «интереснейших способов» получения комплексных соединений с неопредельными углеводородами — способ замещения одного углеводорода другим. Мы решили использовать этот метод с целью последовательного сравнения координационной прочности этиленовых углеводородов, 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:



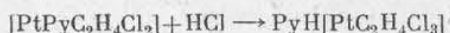
Прибавление пиридина к этому раствору вызвало появление осадка этиленпиридиндихлорида платины:



Навеска 0.0998 г дала после прокаливания 0.0525 г Pt; % Pt — 52.62
Рассчитано для $[\text{PtPyC}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$.

Свойства этого соединения, как и анализ, подтверждают, что мы имеем дело с $[\text{PtPyC}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$.

По реакции:



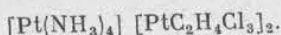
вновь была получена соль Цейзе, обработана в тех же условиях пропиленом в течение четырех суток и осаждена пиридином:

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

Анализ полученного осадка показал полное отсутствие реакции замещения этилена пропиленом.

Навеска 0.0689 г дала после прокаливания 0.0359 г Pt; %Pt — 52.10
Рассчитано для $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{PyCl}_2]$ » — 52.32
» » $[\text{PtC}_3\text{H}_6\text{PyCl}_2]$ » — 50.44

Вещество это, растворенное в соляной кислоте, дало с солью 1-го основания Рейзе типичный осадок цейзита:

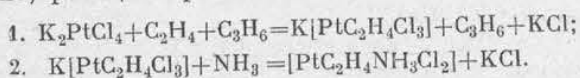


Описанные реакции приводят к выводу, что этилен вытесняет пропилен из его соединений, в то время как пропилен не в состоянии вытеснить этилен. Этот вывод подтверждается и последующими наблюдениями.

Хлороплатинит калия в течение пяти суток 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 высалили аммиаком. В итоге получилось совершенно чистое вещество лимонно-желтого цвета.

Навеска 0.0994 г дала после прокаливании 0.0621 г Pt; %Pt — 62.50
 Рассчитано для $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_3]$ » — 62.75
 » » $[\text{PtC}_2\text{H}_6\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ » — 60.03

Следовательно, реакции протекали по уравнениям:

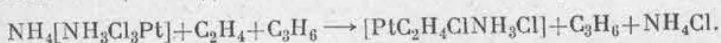


Из 2 г $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$ получено 0.775 г $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2]$. Выход вещества составляет 52% теории.

Получается интересный катализ пропиленом этилена. 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 процессе 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.

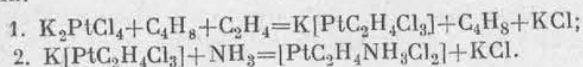
При действии той же смесью газов на соль Косса получено соответствующее этиленовое дис-соединение:



Навеска 0.1127 г дала после прокаливании 0.0706 г Pt; %Pt — 62.64
 Рассчитано: » — 62.75

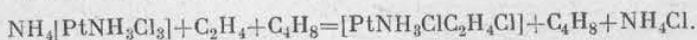
Вывод — координационная прочность этилена больше координационной прочности пропилена.

В совершенно аналогичных условиях проведены опыты со смесью этилена и бутилена:



Навеска 0.1259 г дала после прокаливании 0.0792 г Pt; %Pt — 62.90
 Рассчитано для $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ » — 62.75
 » » $[\text{PtC}_4\text{H}_8\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ » — 57.55

То же самое с солью Косса:

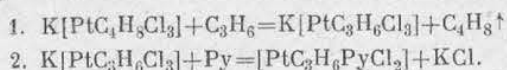


Навеска 0.1115 г дала после прокаливании 0.0699 г Pt; %Pt — 62.69
 Рассчитано: » — 62.75

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.

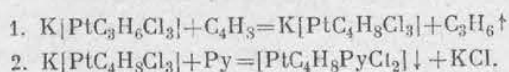
Действуя на бутиленовую соль Цейзе пропиленом, мы перешли к пропиленовым солям:



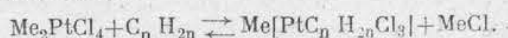
Навеска 0.1154 г дала после прокаливания 0.0582 г Pt; %Pt — 50.43

Рассчитано для $[\text{PtC}_3\text{H}_6\text{PyCl}_2]$ » — 50.41
 » » $[\text{PtC}_4\text{H}_8\text{PyCl}_2]$ » — 48.62

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:

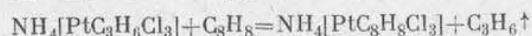


Таким образом, координационная прочность пропилена и бутилена почти равна и, если они все же замещают друг друга, то это указывает на существование в растворе равновесия:

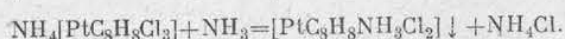


При равных координационных способностях в прямой реакции будет участвовать главным образом тот газ, действующая масса которого в растворе больше. Если пропиленовую соль подвергнем действию бутилена, то в растворе концентрация бутилена будет больше, и он постепенно вытеснит пропилен. Если же в растворе 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 внешнему виду и свойствам полученное вещество было вполне идентично с ранее полученным $[\text{PtC}_3\text{H}_8\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ (1). Анализ также подтвердил это:

Навеска 0.1326 г дала после прокаливания 0.0668 г Pt; %Pt — 50.37

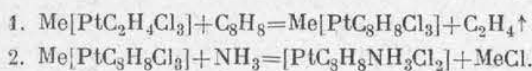
Рассчитано: » — 50.42

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 в комплексе, 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 вышел желтый осадок. После получасового стояния осадка вместе с фильтратом осадок принял оранжевую окраску:

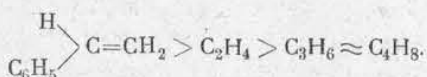


Отфильтрованный осадок был хорошо промыт водой, высушен над H_2SO_4 и проанализирован:

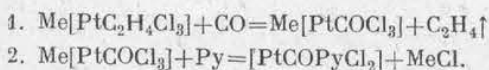
Навеска 0.1066 г дала после прокаливании 0.0549 г Pt; %Pt — 51.50
 Для $[\text{PtC}_3\text{H}_8\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ теорией требуется » — 50.52

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 все 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 уравнениям:



Подробно об этом 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 соли Косса и т. п.

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

ВЫВОДЫ

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



2. 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).

3. По предварительным данным, окись углерода нацело замещает в комплексе этилен и пропилен при нормальных условиях.

Исследование продолжается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гельман А. Д. ДАН, т. XVI, № 7, 351 (1937).
2. Anderson S. Journ. Chem. Soc., 1042, July, 1936.

Поступило в редакцию
3 мая 1938 г.