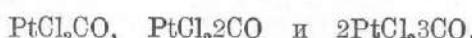


А. Д. ГЕЛЬМАН

## ○ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Соединения платины с окисью углерода впервые были получены Шютценбергером [1] в 1868 г. Он сообщил, что при пропускании  $\text{Cl}_2$  и CO над губчатой платиной при  $250^\circ$  получается желтый сублимат или оранжево-красная жидкость, кристаллизующаяся при охлаждении. Из раствора сублимата в четыреххлористом углероде было выделено три различных соединения:



Те же продукты были получены действием окиси углерода на  $\text{PtCl}_2$  при  $250^\circ$  или на  $\text{PtCl}_4$  при  $140^\circ$ .

В чистом виде  $\text{PtCl}_2\text{CO}$  был выделен пропусканием сублимированной смеси карбонилхлоридов через трубку, нагретую до  $250^\circ$ . При  $150^\circ$  он вновь поглощал окись углерода, образуя  $\text{PtCl}_2(\text{CO})_2$ .

Карбонилхлориды платины разлагаются водой по уравнению:



Соединения, более богатые окисью углерода, дают аналогичные продукты, а избыток CO улетучивается.

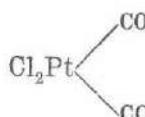
Пропусканием аммиака через растворы карбонилхлоридов в четыреххлористом углероде автор получил два соединения  $[\text{PtClCO}_2\text{NH}_3]$  и  $[\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ , которые ему будто бы удалось изолировать. С этиленом он выделил вещество состава  $\text{PtClC}_2\text{H}_3$ (?).

Природу полученных соединений Шютценбергер толковал таким образом.

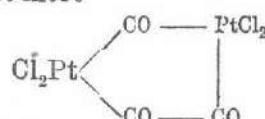
Хлористая платина имеет две непасынченные валентности и может нейтрализовать две единицы сродства окиси углерода по схеме:



Для дикарбонилхлорида платины он предлагает на том же основании следующее строение:



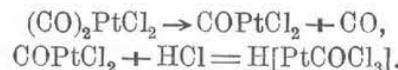
и, наконец, для промежуточного



В 1891 г. Пуллингер [2] и Милиус и Фёрстер [3] почти одновременно и независимо друг от друга подтвердили данные Шютценбергера о получении

карбонилхлоридов платины. Кроме того, Пуллингер получил соединения  $\text{PtCOBr}_2$ , пропуская окись углерода над нагретой бромистой платиной.

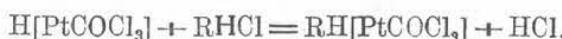
Милиус и Фёрстер произвели более подробное исследование карбонилхлоридов. Обрабатывая  $\text{COPtCl}_2$  соляной кислотой, они заметили, что карбонилхлорид платины растворяется без разложения, тогда как при растворении  $\text{Pt}(\text{CO}_2)\text{Cl}_2$  выделяется окись углерода:



Эти реакции показывают, что только одна из молекул окиси углерода прочно связана с платиной.

Добавляя к солянокислому раствору растворимые хлориды, авторы получили двойные соли с  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , но ввиду большой растворимости выделить их не удалось. Растворы всех этих солей были окрашены в желтый цвет.

Значительно легче выделились соли органических оснований, синтезированные по уравнению:



где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

При соответствующих условиях хлориды были переведены в бромиды, иодиды, роданиды.

В развитие этой работы Фёрстер [4] исследовал действие свободных оснований на карбонилхлориды, выбрав для этой цели пиридин. Сырой продукт, полученный по Шютценбергеру пропусканием хлора и CO над хлоридом платины, легко растворялся в пиридине. Вода разлагала этот раствор, тогда как прибавление спирта изменяло только окраску раствора. После испарения раствора выделялась осмолненная масса.

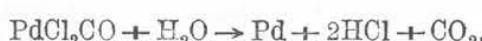
Идентичный продукт был получен при добавлении водного раствора пиридина к солянокислому раствору  $\text{PtCOCl}_2$  (т. е. к  $\text{H}[\text{PtCOCl}_3]$ ). Переクリстализацией из уксусного эфира было выделено желтое смолистое вещество, перемешанное с кристаллами. В нем содержалось 51.75% платины. Других анализов не производилось. Автор считает, что даже на основании этого анализа и способа получения можно утверждать, что полученное соединение отвечает формуле  $[\text{PtCOPyCl}_2]$ . (Теория 52.32%).

Это соединение растворялось в соляной кислоте с образованием  $\text{PyH}[\text{PtCOCl}_3]$ ; получить  $[\text{PtCOPyBr}_2]$  автору не удалось, так как при всех условиях выпадал электролит  $\text{PyH}[\text{PtCOBr}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

В заключение Фёрстер проводит аналогию между карбонильными и этиленовыми соединениями платины.

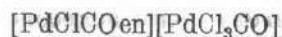
Маншо и Кениг [5] (1926) синтезировали карбонилхлорид палладия  $\text{PdCl}_2\text{CO}$  пропусканием сухой окиси углерода, насыщенной парами метилового спирта над сухим  $\text{PdCl}_2$  при  $0^\circ$  (пары метилового спирта служили катализатором).

$\text{PdCl}_2\text{CO}$  представляет собой желтовато-коричневое вещество, разлагающееся водой по уравнению:



Андерсон [6] пишет, что палладиевый карбонилхлорид не так чувствителен к воде, как платиновый, но что окись углерода связана в нем менее прочно, так как количественно вытесняется бромистоводородной и иодистоводородной кислотами. Подобно платиновому соединению,  $\text{PdCl}_2\text{CO}$  растворяется в  $\text{HCl}$ , образуя  $\text{H}[\text{PdCl}_2\text{CO}]$ ; соли этой кислоты немедленно раз-

лагаются водой. Солянокислый этилендиамин ведет себя ненормально, давая с ней соль такого состава:



Маншо и Галл [7] (1925), пропуская сухую окись углерода над треххлористым иридием при  $150^\circ$ , получили белое кристаллическое вещество состава  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ .

Маншо и Кениг [8] (1925) нашли, что трихлорид осмия дает с окисью углерода при  $270^\circ$  кристаллический сублимат, из которого был выделен дихлорид состава  $\text{OsCl}_2\text{CO}$ .

Из других металлов VIII группы периодической системы комплексные соединения с окисью углерода дают железо, кобальт, никель.

Папажогли [9] в 1879 г. наблюдал, что раствор  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  дает при нагревании с цинком красное окрашивание.

В дальнейшем Беллючи и Корелли [10] (1913) доказали, что красное окрашивание обусловлено наличием в растворе красного цианида  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_3$ , в котором никель одновалентен.

Маншо и Галл [11] (1926), пропуская через раствор  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_3$  окись углерода и окись азота, обнаружили, что раствор поглощал эти газы, образуя координационные соединения  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{CO}]$  и  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}$ .

Маншо и Ворингер [12] (1912) синтезировали  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]$ , а Маншо и Галл [13] (1926) синтезировали  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{CO}]$ .

Кроме металлов VIII группы карбонильные комплексные соединения дают и металлы побочной подгруппы I группы ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ). Кислые или амиачные растворы хлористой меди применяются в газовом анализе благодаря их способности поглощать  $\text{CO}$ .

Маншо и Френд [14] (1908) выделил при  $0^\circ$  кристаллическое соединение  $[\text{COCuCl}_2]_2\text{H}_2\text{O}$ . Вещество начинало выделять  $\text{CO}$ , как только его выносили из атмосферы окиси углерода.

Вагнер [15] (1931) описал безводные соединения  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{CO}$  и  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CO}$ , полученные под большим давлением. Автор считает целесообразным транспортирование окиси углерода в виде легко разлагаемых карбонильных соединений в бомбах под давлением [16].

Маншо [17] наблюдал поглощение окиси углерода сернокислыми растворами солей серебра в отношении 1 моль  $\text{CO}$  на 1 моль  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Предполагаемая формула соединения  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CO}$ ; в твердом виде оно не получено. Водные растворы серебряных солей окиси углерода не поглощают.

Пропусканием сухой смеси окиси углерода и хлора над сухим треххлористым золотом при  $115-120^\circ$  Маншо и Галл [18] получили сублимат, состоящий из бесцветных, прозрачных кристаллов. Вещество было чрезвычайно чувствительно к влаге. Судя по отношению  $\text{Au} : \text{Cl} : \text{CO}$ , состав кристаллического вещества отвечал формуле  $\text{AuCl} \cdot \text{CO}$ . Если в качестве исходных продуктов взять  $\text{AuCl}$  и  $\text{CO}$ , то образуется идентичное соединение.

Легко заметить, что наиболее характерной чертой рассмотренных выше карбонилхлоридов и, вообще, комплексных соединений металлов с окисью углерода является пониженная валентность центрального атома.

Кроме таких типичных комплексных соединений, существует еще больший класс веществ, известный под названием «металлических карбонилов».

Металлические карбонилы весьма разнообразны по своему составу и свойствам. К ним относится и летучий неполярный тетракарбонил никеля  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , открытый Мондом [19] в 1890 г., и пелетучие полярные карбонилы щелочных и щелочноземельных металлов общей формулы  $[\text{Me}^{\text{I}}\text{CO}]$  и  $\text{Me}^{\text{II}}(\text{CO})_2$ , описанные Иоаниссом [20] и Пирсом [21].

Экспериментальным исследованием в области этого любопытного класса соединений я не занималась, и по этой причине литературная сводка по-

металлическим карбонилам выходит за рамки настоящей работы. Она излишня еще и потому, что за последние 2—3 года в печати появились весьма подробные и обстоятельные обзоры металлических карбонилов Моргана и Бэрстола [22], Емелеуса и Андерсона [23] и Бланшара [24].

Я ограничусь тем, что приведу таблицы наиболее характерных летучих и нелетучих металлических карбонилов (таблицы взяты из работы Бланшара).

Таблица 1

## Летучие карбонилы

Карбонил	Температура плавления, °С	Давление пара, мм	Температура, при которой начинается разложение, °С
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	—25°	261 (при 15°)	60°
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	—21°	15 (при 25°)	150°
$\text{Ru}(\text{CO})_5$	—22°	очень летучий	—15°
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	спекается при 90°	1.0 (при 48°)	130°
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	» 120°	2.3 (при 55°)	150°
$\text{W}(\text{CO})_6$	» 120°	1.2 (при 67°)	150°
$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	50°	0.07 (при 15°)	53°

Таблица 2

## Летучие нитрозилкарбонилы и гидриды карбонилов

Соединение	Температура плавления, °С	Давление пара, мм
$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$	—11°	56 (при 16°)
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$	+18°	4.5 (при 0°)
$\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$	—33°	высокое
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$	—70°	11 (при 10°)

Таблица 3

## Нелетучие карбонилы и нитрозили

Нелетучие карбонилы	Нелетучие нитрозили
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]_3$	$[\text{Cc}(\text{CO})_4]_2$
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$	$[\text{Co}(\text{CO})_3]_4$
$[\text{Ru}(\text{CO})_9]_n$	$\text{Fe}(\text{NO})_4$
	$\text{Ru}(\text{NO})_{4-5}$

Обращает на себя внимание тот факт, что при обработке металлических карбонилов такими веществами, как аммиак, пиридин, этилендиамин *o*-фенантролин и т. п., хотя и наблюдается энергичное выделение окиси углерода, но ни в одном случае не было достигнуто замещение всех карбонильных групп с образованием соответствующего незаряженного комплекса (табл. 4).

Это указывает на то, что некоторые из молекул окиси углерода в металлических карбонилах играют роль галогенов.

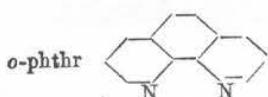
Фрейндлих и Малхов [25] (1924) предложили для пентакарбонила железа формулу  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{CO}$ , исходя из того, что в пентакарбониле особенно реакциспособной является только одна CO-группа. Согласно этой формуле окись углерода рассматривается как галоген.

Маншо и Галл [11] считают, что в металлических карбонилах и карбонилгалогенидах окись углерода выступает как группа, аналогичная до-

Таблица 4

## Другие нелетучие карбонилы

Карбонилы, содержащие пиридин, этилендиамин или о-фенитролин	Соединения, в которых водород гидрида карбонила замещен на металл
$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Py}_3$ $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2\text{Py}$ $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{enJ}_2$ $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Py}_2\text{J}_2$ $\text{Fe}(\text{CO})_2(o\text{-phthr})_2\text{J}_2$ $\text{Fe}(\text{CO})_2(o\text{-phthr})\text{J}_2$ $\text{FeOPy}_2\text{J}_2$ $\text{W}(\text{CO})_4(o\text{-phthr})$ $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Py}_2$ $\text{Cr}_2(\text{CO})_7\text{Py}_5$ $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Py}_3$ $\text{Co}(\text{CO})_5\text{Py}_4$ $\text{Co}(\text{CO})_3(o\text{-phthr})$ $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{Py}$ $\text{Ni}_2(\text{CO})_3\text{Py}_2$ $\text{Ni}(\text{CO})_2(o\text{-phthr})$  $\text{PyC}_5\text{H}_5\text{N}$ $\text{en} (\text{NH}_2\text{CH}_2)_2$	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{Ag}$ $\text{KCo}(\text{CO})_4$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CO})_4$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]$



известной степени атомам галогенов и еще более группе  $\text{CN}^-$ . Единственное ее отличие состоит в том, что она неионогенна. Металлические карбонилы, по их мнению, можно также сопоставить с металлическими алкилами. Разница между ними заключается в том, что окись углерода вступает в комплекс как нейтральная часть, в то время как алкильные группы образуют связь за счет своей ненасыщенной валентности.

В отношении характера связи CO больше всего напоминает окись азота.

Гибер и Бадер [26] (1930), исследовавшие самым подробнейшим образом карбонилы, карбонилгалогениды и карбонилгидриды железа, также пришли к заключению, что CO в этих соединениях играет роль галогенов.

Карбонилгалогениды и чистые карбонилы по своему химическому поведению, устойчивости, магнитной восприимчивости и спектрам абсорбции составляют, по мнению авторов, единый класс соединений. Связь между ц. а.\* и окисью углерода вследствие сильной поляризации должна быть близкой к атомной.

В настоящее время принято металлическим карбонилам приписывать такое строение, при котором связь между Me и CO осуществляется исключительно за счет электронов, предоставляемых в общее пользование атомом углерода. При этих условиях Э. А. Н ц. а. (по Сиджвику) равняется А. N. ближайшего газа нулевой группы. Так, для  $\text{Ni}(\text{CO})_4$

$$\text{Э. А. N.} = 28 + 8 = 36 \quad (\text{Kr} = 36)$$

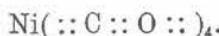
А. А. Бланшар (I. с.) высказывает предположение, что в металлических карбонилах связь между металлом и карбонильной группой может осуществляться двояко:

\* ц. а. — центральный атом.

1) Уединенная пара электронов углеродного атома может войти в оболочку никеля без нарушения тройной связи между углеродным и кислородным атомами:



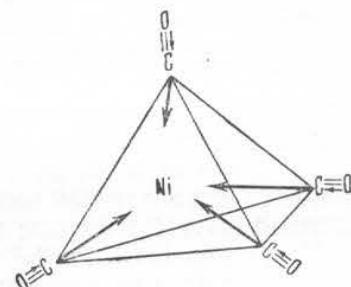
2) Уединенная пара электронов углеродного атома может войти в оболочку никеля и одновременно никель может отдать два электрона, в результате чего произойдет обмен электронами и образуется структура:



Автор предлагает на выбор любую из этих схем. Первая из них ничем не отличается от структуры, поддерживаемой Морганом, Емелеусом и др. Согласно второй схеме никель проявляет максимальную валентность, равную 8.

Однако вряд ли все молекулы окиси углерода присоединены к ц. а. одинаково. Часть из них, как известно, очень легко замещается на амины и галогены, другая же держится значительно прочнее.

Поэтому мне думается, что в металлических карбонилах некоторые молекулы окиси углерода (не берусь утверждать сколько) безусловно должны быть связаны по второму типу, и именно эти молекулы будут играть роль кислотных остатков. Только наличием связей второго типа можно объяснить существование карбонилгидридов металлов и их солеообразных соединений (табл. 4, столб. 2).



Фиг. 1.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Методика получения этих соединений была та же, что и в случае получения этиленаминихлоридов платины [27], т. е. раствор хлороплатинита калия или аммония выдерживался 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.<sup>1</sup>

К зеленовато-желтому фильтрату предполагаемого состава  $\text{K}[\text{PtCOCl}_3]$  по каплям добавлялся водный раствор пиридина, что вызывало немедленное выпадение желтого осадка.

Реакция протекала по уравнению:



\* Экспериментальная часть работы выполнена в основном студенткой ЛГУ М. М. Бауман.

<sup>1</sup> Более подробное исследование этого вещества мы отложили на будущее время.

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  $[PtCOPyCl_2]$ .

Навеска 0.0963 г дала после прокаливания с $H_2SO_4$ 0.0499 г Pt;	$Pt = 51.81\%$
» 0.0763 » дала после прокаливания с $H_2SO_4$ 0.0400 г Pt;	$Pt = 52.43\%$
» 0.1696 » дала при $16^\circ$ и 734.3 мм 6.2 мл $N_{22}$	$N = 4.07\%$
Рассчитано для $[PtCOPyCl_2]$ ( $M = 373.14$ )	
$N = 3.75\%$ ,	$Cl = 19.02\%$
	$Pt = 52.32\%$

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  $2/3$  (12.73%; 12.17%; 12.79%). Почти то же самое количество хлора осаждается и после восстановления цинком.

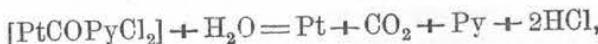
Даже после спекания с содой в платиновом тигле процент хлора повысился только до 13.57. Приближающиеся к теоретическим результаты были получены при медленном восстановлении вещества магнием в уксуснокислом растворе (17.41%; теория: 19.02%).

Получение  $[PtCOPyCl_2]$  воспроизвело до 10 раз. Реакции протекали безотказно во всех случаях, но выход вещества был невелик.

Из 2.5 г  $(NH_4)_2PtCl_4$  было получено 0.76 г  $[PtCOPyCl_2]$  (теория: 2.5 г), что составляет всего 30.4% теории.

### Свойства $[PtCOPyCl_2]$

По внешнему виду — это лимонно-желтое мелкокристаллическое вещество; на холода оно медленно разлагается водой, при нагревании же очень быстро. Повидимому, имеет место реакция

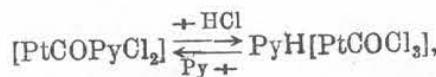


сопровождающаяся образованием какого-то побочного продукта, удерживающего  $1/3$  имеющегося в соединении хлора.

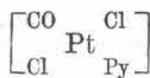
Растворимость  $[PtCOPyCl_2]$  в  $C_2H_5OH$  при  $25^\circ$  составляет 0.069 г на 100 мл раствора. При нагревании в капилляре, на воздухе, вещество вначале плавится, а затем начинает быстро разлагаться при  $127-129^\circ$ .

$[PtCOPyCl_2]$  легко растворяется в разбавленной соляной кислоте. При испарении раствора выделяются блестящие золотисто-желтые кристаллы состава  $PyH[PtCOCl_3]$ , идентичные с описанными Милиусом и Фюрстером [3]. Раствор этой соли, подобно ляпису, оставляет на коже и ткани долго не смывающееся черное окрашивание. Прибавление пиридина к ней немедленно вызывает осаждение исходного вещества  $[PtPyCOCl_2]$ .

Следовательно, у соединений платины с CO наблюдается то же замечательное равновесие, которое наблюдалось раньше у этиленовых соединений:

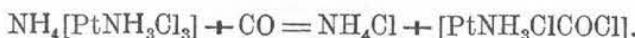


которое опять-таки можно объяснить только повышенным транс-влиянием окиси углерода. По аналогии с этиленовыми соединениями  $[PtCOPtCl_2]$  следует приписать транс-конфигурацию:



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 бледно-желтые кристаллы согласно ожидаемому уравнению:



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°.

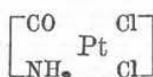
При повышении температуры до 20° вместо кристаллов выпадает темновишневый аморфный осадок, о котором мы выше упоминали. Охлаждение льдом вело к тому, что растворы соли Косса не реагировали с CO.

Из восьми опытов положительные результаты были получены в четырех случаях. Отфильтрованная соль промывалась абсолютным эфиром, высушивалась в экскаторе над  $P_2O_5$  и анализировалась.

Анализ полностью подтвердил предполагаемый состав вещества.

Навеска 0.1019 г дала после прокаливания с $H_2SO_4$	0.0637 г Pt;
	Pt = 52,51%
» 0.0934 г дала после прокаливания с $H_2SO_4$	0.0586 г Pt;
	Pt = 62,74%
» 0.0890 г дала после восстановления кипячением и прибавления $AgNO_3$	0.0806 г $AgCl$ ;
	Cl = 22,35%
» 0.0842 г дала после восстановления кипячением и прибавления $AgNO_3$	0.0747 г $AgCl$ ;
	Cl = 21,93%
Рассчитано для $[PtCOClNH_3Cl]$	(M = 311.23);
Pt = 62,73%;	Cl = 22,80%;

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



по свойствам резко отличается от предыдущего. Так, например, при нагревании в капилляре оно начинает разлагаться, не плавясь, только при 180—185°; водой разлагается на ходу немедленно; растворимость в спирте составляет 0.023 г на 100 мл раствора. В соляной кислоте не растворяется. После разложения его горячей водой можно осадить ляписом в фильтрате весь хлор. По внешнему виду соль очень похожа на  $[PtC_2H_4ClNH_3Cl]$  (цис). Под микроскопом кристаллы  $[PtCOClNH_3Cl]$  имеют очень яркую интерференционную окраску. Показатели преломления следующие:

$$N_g 1.790; N_m 1.745; N_p 1.722; \\ V = 27^{\circ}.$$

При синтезе и исследовании карбонил-аминидихлоридов 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 указывалось, 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 пространственными изомерами. Замена в комплексе Ру аммиаком не может вызвать такой резкой разницы в свойствах соединений этого типа, как было показано в предыдущих работах.

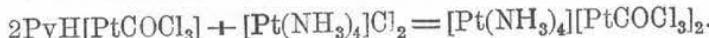
	$\begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ \text{Pt} \\ / \quad \backslash \\ \text{NH}_3 \quad \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	Бледно-желтый	$\begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ \text{Pt} \\ / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	Ярко-желтый
Цвет . . . . .				
Растворимость в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 25° . . . . .	0.023 г на 100 мл	Немедленно разлагается	0.067 г на 100 мл	Постепенно разлагается
Отношение к $\text{H}_2\text{O}$ на холода . . .				
Отношение к $\text{H}_2\text{O}$ при нагрева- нии . . . . .	Разлагается. Ляпис оса- ждает весь хлор в фильт- рате		Разлагается. Ляпис оса- ждает $\frac{2}{3}$ хлора в фильт- рате	
Отношение к нагрев. сух. вещ. в капил. . . . .	Разлагается, не плавясь, при 180—185°			Плавится с разложением при 127—129°
Отношение к $\text{HCl}$ на холода . . .	Не растворяется			Растворяется, образуя $\text{PyH}[\text{PtCOCl}_3]$

Разбавленный раствор  $\text{PyH}[\text{PtCOCl}_3]$  с тетраммином Рейзе осадка не дает; из концентрированного же раствора выделяется лимонно-желтый блестящий мелкокристаллический осадок. Ввиду того, что водой осадок разлагается, он после отфильтровывания был промыт эфиром и высушен в эксикаторе. Под микроскопом полученное вещество совершенно однородно.

В трех пробах найдено:

$$\text{Pt} — 68\%, \quad 67.96\% \text{ и } 67.85\%; \quad \text{Cl} — 12.79\%.$$

Предполагаемое уравнение реакции:



Для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCOCl}_3]_2$  рассчитано  $\text{Pt} — 63.45\%$  и  $\text{Cl} — 23.05\%$ .

Низкий процент хлора неудивителен, так как выше мы уже указывали, что хлора осаждается иногда меньше на целую треть, а столь высокое содержание платины оказалось совершенно непонятным.

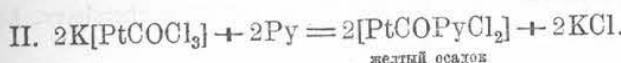
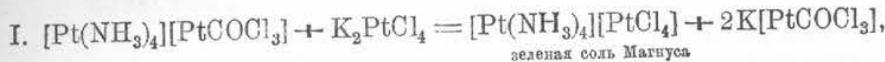
Допуская, что мог образоваться какой-либо другой продукт и ион  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  не вошел в реакцию, я растерла полученное вещество с  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  в агатовой ступке и прибавила небольшое количество воды, подкисленной  $\text{HCl}$ . При этой операции обильно выделилась зеленая соль Магнуса, что ясно указывало на наличие в испытуемом веществе иона  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ .

Фильтрат от осадка соли Магнуса имел зеленовато-желтую окраску, характерную для карбонилхлоридов платины.

Прибавление к нему двух капель пиридина вызвало немедленное появление желтого осадка. Осадок растворялся в разбавленной соляной кислоте и вновь осаждался пиридином.

При промывании водой осадок чернел и разлагался. Все это указывало на то, что мы имеем дело с уже знакомым нам  $[\text{PtCOPyCl}_2]$ .

Следовательно, описанные реакции протекали по следующим уравнениям:



Наконец, о составе полученного вещества можно до некоторой степени судить по выходу.

К раствору 0.1 г соли 1-го основания Рейзе добавлялся концентрированный раствор PyH[PtCOCl<sub>3</sub>] до полноты осаждения.

Отфильтрованный, промытый эфиром желтый осадок сушился в эксикаторе до постоянного веса.

Полученное вещество весило 0.244 г. Теоретический выход 0.276 г, следовательно, выход вещества составляет 88.5%.

Приняв во внимание, что вещество несколько растворимо, что всегда имеются некоторые потери при перенесении вещества на фильтр, с фильтра на часовое стекло и т. п., можно сказать, что выход вещества тоже подтверждает приведенную выше формулу [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [PtCOCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

Неточность анализов карбонильных соединений, очевидно, является следствием образования каких-то соединений платины и хлора с окисью углерода, выделить или разрушить которые не удается.

При обработке карбонилширидиндихлорида платины [PtCOPyCl<sub>2</sub>] бромистоводородной кислотой образуется PyH[PtCOBr<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O, в полном согласии с Милюсом и Фёрстером (1. с.).

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 настолько велика, чтобы обусловить внутрисферную активность.

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

По литературным данным мы знаем, что насыщенные углеводороды не дают комплексных соединений.

Помимо нитрогруппы, большое транс-влияние можно ожидать у окиси азота NO. Во всяком случае А. А. Бланшар (1. с.) 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, обуславливает в последнем счете эффект повышенного транс-влияния.

## ВЫВОДЫ

- Установлено, что CO, подобно C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и его гомологам, проявляет в комплексе повышенное транс-влияние.
- На этом основании получены карбониламиныдихлориды платины состава [PtaCOCl<sub>2</sub>] \* цис- и транс-конфигурации.
- Сделана попытка объяснить повышенное транс-влияние CO, так же как и транс-влияние C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ненасыщенностью атомов углерода и азота.

## ЛИТЕРАТУРА

- Schützenberger. Ann. d. Chem. 15, 100 (1868); 21, 361 (1870); С. р. 10, 1134, 1287 (1870).
- Pulling er. Ber. 24, 2424 (1891).
- Mylius und Foerster. Ber. 24, 2424 (1891).

\* a = NH<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.

4. Foerster. Ber. 24, 3751 (1891).
5. Manchot W. und König. Ber. 59, 883 (1926).
6. Emeléus and Anderson. Modern aspects of inorganic chemistry. London, 1938, p. 406.
7. Manchot und Gall. Ber. 58, 232 (1925).
8. Manchot und König. Ber. 58, 229 (1925).
9. Papasogly. Gazz. chim. ital. 9, 509 (1879).
10. Belucci und Corelli. Z. anorg. Chem. 86, 88 (1914).
11. Manchot und Gall. Ber. 59, 1060 (1926).
12. Manchot und Woringer. Ber. 45, 2869 (1912).
13. Manchot und Gall. Ber. 59, 1056 (1926).
14. Manchot und Friend. Lieb. Ann. 359, 100 (1908).
15. Wagner. Z. anorg. Chem. 196, 364 (1931).
16. Wagner. Z. anorg. Chem. 200, 428 (1931).
17. Manchot. Ber. 57, 1157 (1924); 60, 2183 (1927).
18. Manchot und Gall. Ber. 58, 2175 (1925).
19. Mond, Langer, Quincke. J. Chem. Soc. 57, 749 (1890).
20. Joannis. C. r. 116, 1518 (1893).
21. Pearson. Nature, 131, 166 (1933).
22. Morgan and Burstable. Inorganic chemistry. A survey of modern developments. 1938, pp. 351—363.
23. Emeléus and Anderson. Modern aspects of inorganic chemistry, p. 390.
24. Blanchard. Chem. Rev. 21, 3 (1937).
25. Freundlich und Malchow. Z. anorg. Chem. 141, 323 (1924).
26. Nieberg und Bader. Z. anorg. Chem. 190, 193 (1930).
27. Черняев И. И. и Гельман А. Д. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 14, 77 (1937).