

АННА ГЕЛЬМАН и Е. А. МЕЙЛАХ

К ТЕОРИИ И ПРАКТИКЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ¹

ВВЕДЕНИЕ

Металлолефиновые комплексы играют весьма значительную роль во многих отраслях промышленности, имеющих дело с синтезом и переработкой этиленовых соединений. Хотя ввиду крайне скучных данных патентной литературы сказать подробнее о практической значимости металлолефинов очень трудно, можно все же утверждать, что катализическое действие многих веществ, применяемых при гидратационных, гидрогенизационных и полимеризационных процессах связано с образованием промежуточных комплексных соединений.

Газообразные олефины поглощаются водными растворами медных, серебряных, ртутных и платиновых солей. Олефины могут быть регенерированы из этих растворов посредством нагревания или уменьшения давления.

Гендерсон и Гангloff (1916) выделили ряд соединений C_2H_4 и $AlCl_3$ (формулы их пока не уточнены). В одном патенте указывается даже методика приготовления двойного соединения этилена и $AlCl_3$, употребляемого для конденсации углеводородов.

Все это указывает на то, что в основе реакций Фриделя — Крафтса несомненно лежит образование промежуточных комплексов между галогенидами и непредельными соединениями. При получении бутадиена также пользуются способностью олефинов к комплексообразованию. Для ускорения полимеризации бутадиена и его производных используют, кроме хлористого алюминия и фторида бора, также карбонилы тяжелых металлов и некоторые металлогорганические соединения; это говорит о том, что на некоторых этапах производства синтетического каучука имеет место образование металлолефиновых комплексов как промежуточных продуктов.

Растворы хлористой меди применяются в промышленности для димеризации ацетилена в винилацетилен, из которого через ряд промежуточных стадий получается высококачественный каучук.

Можно было бы привести еще много других примеров, подчеркивающих важное промышленное значение промежуточных металлолефиновых комплексов. Однако важнее остановить внимание на другом. Дело в том, что практическое применение промежуточных металлолефиновых комплексов могло бы значительно возрасти, если бы была внесена достаточная ясность в теорию строения этих соединений. Ведь даже реакции Фриделя — Крафтса, применяемые десятки лет в практике, до сих пор не имеют однозначного объяснения.

¹ Работа получила первую премию на конкурсе — соревновании в честь XXV-летия Октябрьской революции.

Хотя о существовании металлолефиноных комплексов известно уже более ста лет, однако детальным исследованием их свойств начали заниматься только в последнее десятилетие. Большинство американских и английских химиков в вопросе строения этих соединений, к сожалению, исходят только с позиций Сиджвика. Теория Сиджвика, прекрасно оправдавшая себя на гидратах и амиакатах, бессильна объяснить строение металлолефиноных комплексов.

В ряде работ одним из авторов настоящей статьи было показано, что этилен является не донором, а акцептором электронов. Любопытно, что Стигмен (1941) в своей докторской диссертации, хотя и робко, проводит эту же мысль. Карап и Ашфорд (1938), очевидно, это подразумевают, однако открыто своих взглядов не высказывают.

Систематическое исследование металлолефиноных соединений позволяет прежде всего ответить на такой вопрос: можно ли заранее предсказать, какие соли будут давать комплексные соединения с этиленом и его производными? Ответ на этот вопрос равносителен тому, что мы теоретически предскажем, какие вещества следует брать в качестве катализаторов при переработке олефиновых соединений.

В статье А. Д. Гельман „К теории комплексных соединений“ (1939) отмечалось, что „как по литературным данным, так и по нашим наблюдениям только двухвалентная платина и вообще металлы на низшей ступени окисления образуют комплексные соединения с ненасыщенными молекулами“ (более подробно эта мысль была развита в докторской диссертации).

Келлер (1941) в своем обширном обзоре по олефиновым соединениям (помещенном в *Chem. Reviews*) высказывает сомнение в том, насколько применима эта идея к комплексам, образованным не Pt^{++} (с чем он может согласиться), а такими металлами, как Cu^+ , Al^{+++} , Fe^{++} и т. д. Можно предполагать, что способность солей одновалентной меди, хлористого алюминия, галогенидов бора служить катализаторами при работе с олефиновыми соединениями связана с тем, что все эти соли построены по типу Me_2X_6 или Me_2X_2 . Такое строение указывает на то, что Al^{+++} , Cu^+ и B^{+++} в какой-то степени не насыщены. А поскольку это так, то вполне естественно, что они, подобно Pt^{++} , образуют соединения (правда, менее прочные и в других условиях) с ненасыщенными молекулами, в первую очередь с этиленовыми углеводородами.

Ненормально малые расстояния между атомами алюминия в Al_2Cl_6 (0.64 Å; Кетеляр), между атомами платины в цисэтиленаминдихлориде платины (1.4 Å), найденные Бокий и Трусовичем, и между атомами железа в $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (2 Å; Евенс) указывают на возможность существования ковалентной связи между этими атомами.

Бокий и Вайнштейн теоретически рассчитали, за счет каких электронов идет образование этих связей между двумя металлическими атомами (1942). Хотя образование такой ковалентной связи между двумя центральными атомами удовлетворяет в какой-то мере потребность обоих атомов к дополнительному насыщению, у каждого из них сохраняется стремление к присоединению ненасыщенных молекул других веществ, к образованию металлолефиноных комплексов. Повидимому, это дает какой-то энергетический выигрыш.

Способность ненасыщенных молекул, в частности олефинов, реагировать только с солями металлов на низшей ступени окисления (другими

словами, тоже ненасыщенными) один из авторов данной работы пытался теоретически объяснить тем, что ненасыщенные молекулы образуют с центральным атомом двойные ковалентные связи. Это приводит к своеобразному „окислению“ центрального атома и к повышению его положительной валентности (если вообще можно говорить в данном случае об электровалентности).

Хотя соображение о двойных ковалентных связях между центральным атомом (платиной) и этиленовыми углеводородами прекрасно объясняет все специфические особенности поведения олефинов во внутренней сфере, тем не менее требовалось экспериментально доказать, что двухвалентная плата, присоединив к себе этилен, действительно становится подобием четырехвалентной.

Доказать четырехвалентность платины в комплексных соединениях можно двумя путями:

1) путем потенциометрического титрования каким-либо окислителем, скажем перманганатом;

2) путем разделения соответствующих соединений на оптические антиподы, так как способность вращать плоскость поляризации присуща только соединениям четырехвалентной платины.

В совместной работе одного из авторов с Д. И. Рябчиковым (1941) было доказано, что этиленовые соединения платины не титруются перманганатом даже в самых жестких условиях, что целиком подтверждает наш взгляд на характер связи платина-этилен.

В главах I и II настоящей статьи будет показано, что своеобразие поведения этилена во внутренней сфере не позволило получить такие комплексные катионы или анионы, которые можно было бы подвергнуть разделению на оптические антиподы.

В главе III описаны впервые синтезированные карбонилхлориды палладия типа $\text{Me}[\text{PdCOCl}_2]$; строение этих комплексов удается понять только при условии, что Pd и CO соединены в них двойной ковалентной связью. Это лишний раз подтверждает нашу точку зрения на характер связи центрального атома с ненасыщенными молекулами.

В главе IV приводятся данные по применению этилена для аналитических целей, для отделения находящихся в шламмах Pt и Pd от неблагородных металлов.

Если во всех предыдущих работах мы имели дело с этиленом как „окислителем“, то в этой главе он выступает в своей более естественной роли — в роли восстановителя.

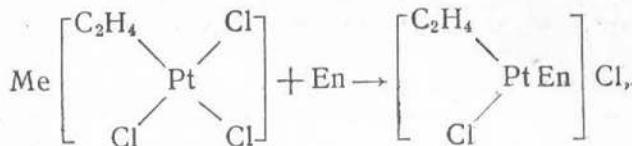
Решающее значение играет среда: в кислых растворах благородных металлов этилен ведет себя как комплексообразователь и „окислитель“, в слабокислых, нейтральных и щелочных — как восстановитель.

На этом можно закончить введение, целью которого было показать, что выяснение характера связи, возникающей между металлом и ненасыщенной молекулой, представляет интерес не только для узкой области химии комплексных соединений, но и для проблемы химической связи в целом.

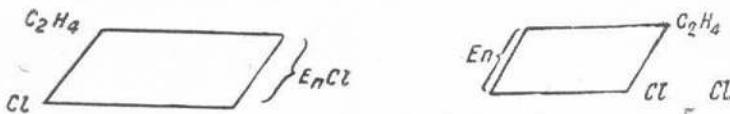
I. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭТИЛЕНДИАМИНА С СОЛЯМИ ЦЕЙЗЕ

¹ Если плата в этиленовых комплексных соединениях действительно подобна четырехвалентной (1,2), то этиленовые соединения при соответствующем подборе заместителей должны быть оптически деятельны, т. е. вращать плоскость поляризации.

Проще всего представлялось получить такие соединения с этилендиамином по уравнению:



так как замыкание цикла этилендиамином неизбежно должно привести к образованию двух энантиоморфных форм:



Подчеркиваем еще раз, что эти соединения будут зеркальными антиподами только при условии, что в этиленовых комплексах плоскостная конфигурация „двуухвалентной платины“ сильно искажена вследствие образования двойной ковалентной связи между молекулой этилена и платиной.

С получением этилен-этилендиаминхлорида платины впервые было получено комплексное соединение, содержащее этилен в катионе.

Однако особенности поведения этилена во внутренней сфере не замедлили сказаться и на этот раз. Этилендиамин — один из лучших циклообразователей — оказался неспособным замыкать цикл при наличии этилена во внутренней сфере.

Аналогичный результат был получен и с бутадиеновой солью. И в этиленсвой и в бутадиеновой солях этилендиамин связывал в виде мостика два атома платины.

Подобную же картину наблюдал в свое время Черняев (3) в присутствии нитрогруппы.

Естественно, что при такой ситуации нам не удалось получить этиленового соединения в двух энантиоморфных формах.

Тем не менее наблюденные факты представляют самостоятельный интерес. Привлекает внимание удивительная последовательность, с которой проявляется своеобразие химической связи между этиленом и платиной.

Повышенное трансвлияние этилена по сравнению со всеми другими известными заместителями внутренней сферы платины приводит, как было уже показано, к отступлению от закономерности Пейроне, от закономерности Курнакова и от правила циклов Чугаева (для диеновых углеводородов).

Настоящим исследованием доказывается, что правилу циклов не подчиняется даже такой прекрасный циклообразователь, как этилендиамин, если одним из заместителей является этилен или бутадиен.

В последнем случае обращает на себя внимание тот удивительный факт, что места связи этилендиамина в этиленовых дихлоридах платины находятся как раз в трансположении к этилену, т. е. в местах, наиболее уязвимых, в местах, где связь центрального атома с заместителем наиболее лабильна.

В то же время координата Cl — Cl остается совершенно незатронутой, хотя любой из хлоров с успехом мог бы быть замещен этилендиамином. Другими словами, поскольку одна аминогруппа этилендиамина удерживается даже в трансположении к этилену, у второй аминогруппы есть все основания заместить один из хлоров и образовать цикл.

Невольно напрашивается такая мысль: если этилен прямо и не влияет на способность этилендиамина замыкать цикл, то не влияет ли он косвенным образом?

Мы имеем в виду то обстоятельство, что в соли Цейзе хлоры, находящиеся в транспозиции к этилену, наиболее реакционноспособны, а потому при действии этилендиамина они именно в первую очередь и замещаются. Практически эта реакция идет мгновенно и приводит к выделению нерастворимого осадка.

Координата $\text{Cl}-\text{Cl}$ не успевает даже притти в способное к реакции состояние, в то время как реакция на координате $\text{C}_2\text{H}_4-\text{Cl}$ уже полностью заканчивается.

Вполне допустимо, что дело здесь не в том, что этилендиамин при наличии во внутренней сфере этилена не подчиняется „правилу Чугаева“, а в том, что в данном случае на первый план выступают требования, предъявляемые правилом Бертоле.

Если утрата этилендиамином циклообразующей способности связана только с этим обстоятельством, а не с какими-то более глубокими причинами, то не совсем исключена возможность получения этилен-этилендиаминхлорида платины с замкнутым циклом каким-либо обходным путем.

Экспериментальная часть

К водному раствору калиевой соли Цейзе по капле прибавлялся этилендиамин, при этом немедленно начинал выделяться творожистый осадок бледно-желтого цвета. Осадок переносился на биокнеровскую щоронку, стасывался, промывался несколько раз водой, затем спиртом и сушился в эксикаторе над серной кислотой.

Высушенный до постоянного веса осадок был проанализирован. На основании анализа (табл. 1) можно утверждать, что реакция прошла по уравнению:

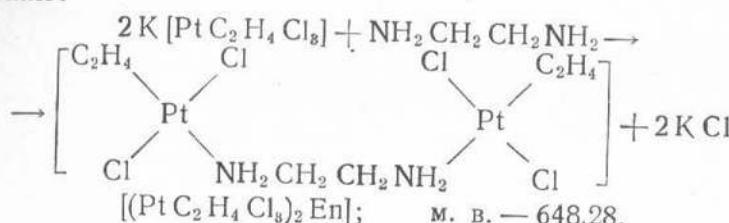


Таблица 1

% Pt		% Cl		% N	
рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено
60.23	59.96 60.40	21.88 —	21.49 21.92	4.31 —	4.64 4.46 4.72

Анализ ряда навесок дал следующие результаты:

0.0974 г при прокаливании с H_2SO_4 дали 0.0584 г Pt; % Pt — 59.96.

0.1288 г при прокаливании с H_2SO_4 дали 0.0778 г Pt; % Pt — 60.40.

0.0790 г при восстановлении Zn и осаждении AgNO_3 дали 0.0680 г AgCl; % Cl — 21.49.

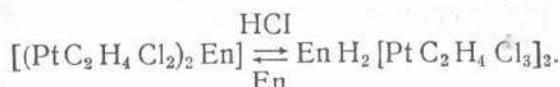
0.0932 г при спекании с содой и осаждении AgNO_3 дали 0.0826 г AgCl; % Cl — 21.92.

0.1742 г при сожигании по Дюма дали при 739 мм и 16° — 7.2 мл N_2 ; % N — 4.64.

0.1178 г при сожигании по Дюма дали при 753 мм и 21° — 4.7 мл N_2 ; % N — 4.46.

0.1540 г при сожигании по Дюма дали при 747 мм и 16° — 6.4 мл N_2 ; % N — 4.72.

Этилен-этилендиаминдихлорид платины $[(PtC_2H_4Cl_2)_2En]$ гладко растворяется в двунормальной соляной кислоте. Прибавление к раствору этилендиамина немедленно приводит к исходному неэлектролиту, согласно схеме:



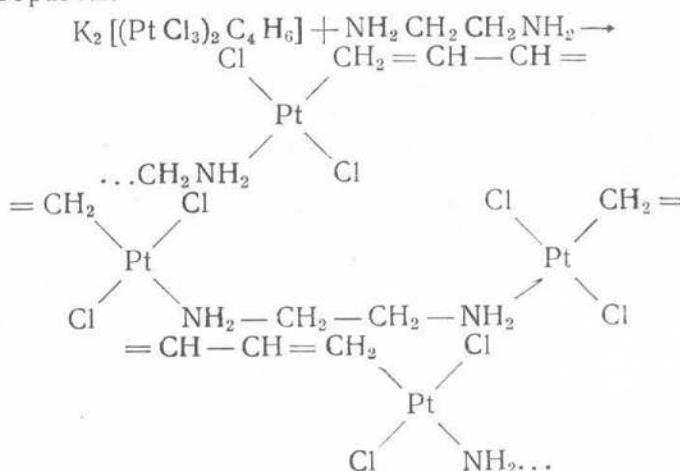
Посредством переосаждения дихлорид можно хорошо очистить, но выход его сильно уменьшится. Для получения этилен-этилендиаминхлорида платины лучше всего воспользоваться солянокислым этилендиамином (с последующей нейтрализацией соляной кислоты рассчитанным количеством щелочи).

При упаривании маточного раствора от $[(PtC_2H_4Cl_2)_2En]$ на водяной бане вначале энергично выделяются пузырьки газа (C_2H_4), а затем выпадает блестящий желтый осадок, не разлагающийся водой даже при кипячении.

Вещество представляет собой $[Pt\text{EnCl}_2]$. Найдено: % Pt — 59.73; 59.54; рассчитано для $[Pt\text{EnCl}_2]$ % Pt — 59.87.

Чрезвычайно любопытно было проследить за реакцией взаимодействия этилендиамина с бутадиеновой солью, так как бутадиен также не замыкает цикла, а образует мостик между двумя атомами платины.

Реакция проводилась, как и в предыдущем случае, и протекала следующим образом:



Повидимому, эта цепочка может быть очень длинной. Без определения молекулярного веса утверждать что-либо трудно, найти же подходящий растворитель не удается.¹

Приводим анализ сухого вещества (табл. 2).

Таблица 2

. . . CH ₂ NH ₂ PtCl ₂ CH ₂ = CH; м. в. — 323.14					
% Pt		% Cl		% N	
рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено
60.42	60.18 60.59	21.94 —	21.59 —	4.33 —	4.54 —

$\text{CH}_2\text{NH}_2\text{PtCl}_2\text{CH}_2=\text{CH}$... — зерна неопределенной формы. Не двупреломляют (изотропное вещество или кристаллы кубической сингонии). $\text{Ng} = 1.745$. Определено Э. Е. Буровой.

Анализ навесок показал следующие результаты:

0.0864 г при прокаливании с H_2SO_4 дали 0.0520 г Pt; % Pt — 60.18.

0.0950 г при прокаливании с H_2SO_4 дали 0.0578 г Pt; % Pt — 60.59.

0.1134 г при восстановлении Zn и осаждении $AgNO_3$ дали 0.0980 г $AgCl$; % Cl — 21.59.

0.2334 г при сожигании по Дюма дали при 742 мм и 16° — 9.4 мл N_2 ; % N — 4.54.

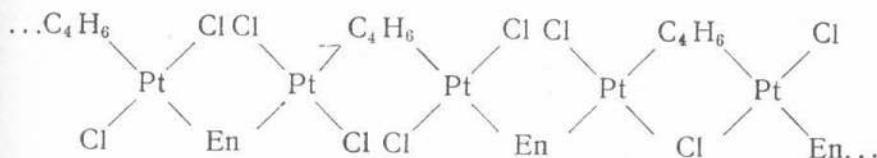
Бутадиеновый этилендиаминдихлорид платины растворяется в соляной кислоте так же гладко, как и этиленовый,

И этиленовый и бутадиеновый этилендиаминдихлориды платины разлагаются при кипячении с водой; при этом платина восстанавливается до металла.

Выводы

1. При взаимодействии этилендиамина с водным раствором калиевой соли Цейзе этилендиамин цикла не замыкает, а соединяет в виде мостика два центральных атома.

2. В случае бутадиенэтилендиаминдихлорида платины мостики между двумя центральными атомами образуются, с одной стороны, бутадиеном а с другой — этилендиамином:

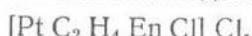


В твердом состоянии эта молекула, видимо, бесконечно длинна.

3. Высказано предположение, что этилендиамин при наличии во внутренней сфере этилена правилу Чугаева не подчиняется, потому что при его внедрении моментально образуется нерастворимый осадок



4. Неспособность этилендиамина в присутствии этилена образовать цикл с центральным атомом лишает возможности получить предполагаемый оптически деятельный этилен-этилендиаминхлорид платины



Исследование продолжается.

II. К ПОЛУЧЕНИЮ ЭТИЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ С ЧЕТЫРЬМЯ РАЗЛИЧНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ

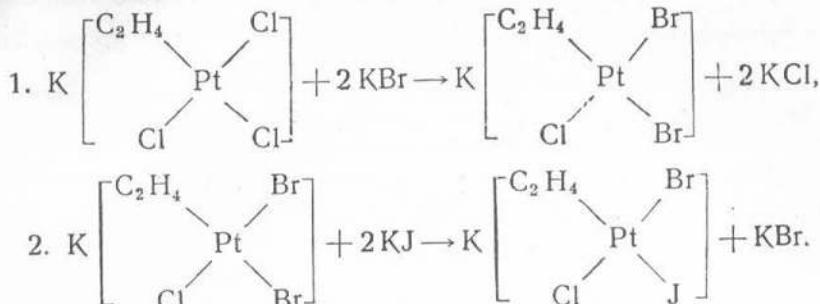
В предыдущей главе сообщалось, что попытка получить этилен-этилендиаминхлорид платины с замкнутым циклом окончилась неудачно. Вместо замыкания цикла этилендиамин при наличии во внутренней сфере этилена или бутадиена образует мостик между двумя атомами платины.

Подобный ход реакции не позволил разрешить поставленную первоначально задачу — разделение этилен-этилендиаминхлорида платины на оптические антиподы.

Это заставило нас искать новые пути для получения оптически активных этиленовых комплексов платины. После ряда новых неудачных попыток с получением этилена в катионе было решено синтезировать комплекс, содержащий в анионе, помимо этилена, три разных заместиеля, т. е. $[A_1A_2A_3C_2H_4]Me$.

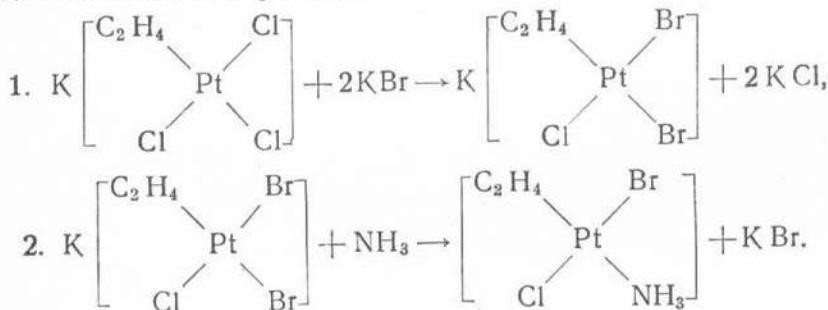
Анион, построенный таким образом, должен быть оптически активным, если платина в этиленовых соединениях подобна четырехвалентной.

В качестве заместителей проще всего было взять Cl, Br и J. Синтез предполагалось провести по следующей схеме:



С этой целью к 3.25 г аммонийной соли Цейзе, растворенным в 100 мл воды, вносились 3.22 г KBr, взятого из расчета 2 моля на 1 моль соли Цейзе. Раствор слегка подкисленный HCl доводился до кипения и затем помещался на 3 часа на водяную баню. На следующий день раствор, хотя и прозрачный, был профильтрован и осторожно осажден аммиаком.

Предполагаемый ход реакций:



Желтый мелкокристаллический осадок, перенесенный на бюхнеровскую воронку, дважды промывался водой, затем эфиром и отсасывался досуха. Доведенный в экскаторе до постоянного веса осадок был проанализирован.

Анализ навесок осадка:

0.1036 г дали при прокаливании с H_2SO_4 0.0570 г Pt; % Pt — 55.02.

0.1145 г дали при прокаливании с H_2SO_4 0.0632 г Pt; % Pt — 55.20.

14.14 мг при сожигании дали CO_2 — 3,29 мг; % C — 6.35.

13.23 мг при сожигании дали CO_2 — 3,18 мг; % C — 6.56.

Рассчитано для $[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl Br Pt}]$; % C — 6.74.

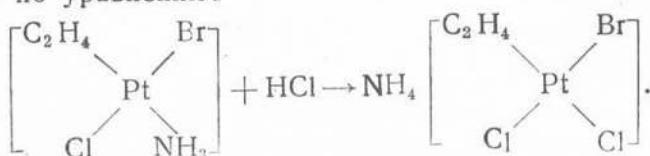
Рассчитано для $[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl Br Pt}]$ м. в. — 355.60; % Pt — 54.90.

Анализ показывает, что реакции прошли так, как предполагалось. Осаждение аммиаком проводилось с двойкой целью:

1) выделить впервые смешанный этилен-аммиак-хлоридобромид платины;

2) получить через него в наиболее чистом виде $\text{NH}_4[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl Br Cl Pt}]$ для перехода к интересующему нас иодиду.

Для получения иодида $[\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl Br Pt}]$ прежде всего был переведен в электролит по уравнению:



В 2N соляной кислоте реакция протекает совершенно гладко. Проба раствора осаждалась аммиаком, и полученный желтый осадок анализировался. Получено: % Pt — 54.87 для $\text{NH}_4[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{BrCl}]$; рассчитано % Pt — 54.90.

К раствору $\text{NH}_4[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{ClBrCl}]$ на холода прибавлялся по капле водный раствор иодистого натрия, взятого из расчета 1 моль на 1 моль смешанной соли Цейзе.

Вначале никакого изменения не наблюдалось, а затем начали медленно выделяться пузырьки газа; на поверхности раствора появилась блестящая радужная пленка и, наконец, выпал объемистый коричневый осадок.

По внешнему виду действие иодистого натрия на соль Цейзе напоминает действие тиомочевины на эту соль (4). Подробного исследования коричневого осадка пока не производилось.

Реакция внедрения иода во внутреннюю сферу соли Цейзе была повторена 3—4 раза с некоторыми вариациями, но с неизбежным результатом: выделение этилена и осаждение коричневого вещества.

Вывод отсюда можно сделать только один: получение соли Цейзе с ^стремя различными галогенами (Cl, Br, J) путем поочередного внедрения Cl, Br и J невозможно; другими словами, синтезировать анион с этиленом, способным к оптической деятельности, не удалось.

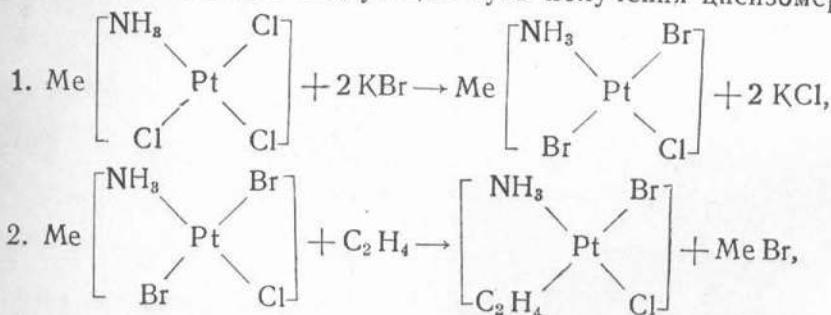
Возникает мысль, что неустойчивость этиленового иодида связана с тем, что иод находится в трансположении к этилену. Оба заместителя — и этилен и иод — стремятся к образованию ковалентных связей с центральным атомом и оспаривают место около платины на одной и той же ординате.

Получение из соли Цейзе комплекса, содержащего иод и этилен на разных координатах, теоретически невозможно из-за повышенного трансвлияния этилена, лабилизующего противоположный ему заместитель и направляющего внутрисферные реакции всегда определенным образом.

Получение цис- $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{BrNH}_3\text{Cl}]$.

Описанный выше этилен-аммиак-хлоридобромид платины имеет трансконфигурацию, ибо он генетически связан с солью Цейзе (5).

Для получения его цисизомера надо исходить из соли Косса (5). Теоретически возможен следующий путь получения цисизомера:



который и удалось осуществить.

Раствор из 2.1 г аммонийной соли Косса + 1.41 г KBr + 100 мл воды слегка подкислялся соляной кислотой и нагревался в течение 5 час. на водяной бане; охлажденный раствор фильтровался и насыщался этиленом.

На следующий день выпали красивые блестящие зеленовато-желтые кристаллы, совершенно однородные под микроскопом. Кристаллы были отфильтрованы, промыты водой, затем эфиром и высушены в экскаторе до постоянного веса.

Анализ навесок вещества показал:

0.1148 г дали при прокаливании с H_2SO_4 0.0630 г Pt; % Pt — 54.88.

0.1124 г дали при прокаливании с H_2SO_4 0.0615 г Pt; % Pt — 54.72.

Рассчитано для $[NH_3Cl_2C_2H_4BrPt]$ м. в. — 355.60: % Pt — 54.90; % C — 6.74.

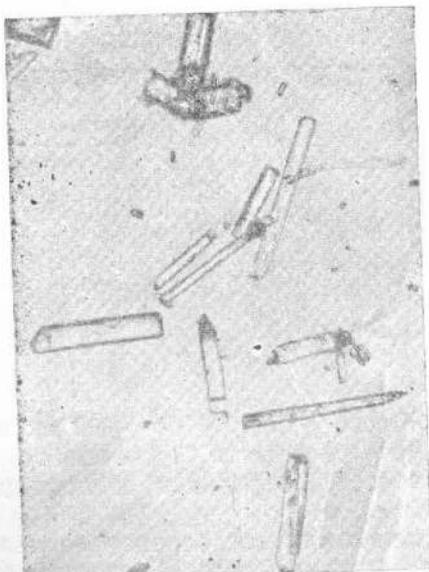
12.05 mg при сожигании дали CO_2 — 3.03 mg; % C — 6.86.

17.09 mg при сожигании дали CO_2 — 4.21 mg; % C — 6.72.

В табл. 3 приводятся основные свойства изомерных этилен-аммиак-хлоридобромидов платины.

Таблица 3

Свойство	$\left[\begin{array}{c} C_2H_4 \\ & \diagup \\ & Pt \\ & \diagdown \\ NH_3 & & Br \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} C_2H_4 \\ & \diagup \\ & Pt \\ & \diagdown \\ Br & & NH_3 \end{array} \right]$
Внешний вид вещества	Красивые кристаллы призматической формы зеленовато-желтого цвета	Мелкокристаллическое вещество желтого цвета
Оптические константы	$N_g > 1.783$ $N_p = 1.758$	$N_g > 1.783$ $N_p = 1.708$
Отношение к соляной кислоте на холоду	Не растворяется	Растворяется с образованием $NH_4[PtC_2H_4Cl_2BrCl]$
Отношение к ляпису на холоду	Вначале сильная опалесценция, затем выпадает осадок $AgBr$	Слабая опалесценция
Растворимость в воде при 25°C	0.05 g на 100 g раствора	0.12 g на 100 g раствора

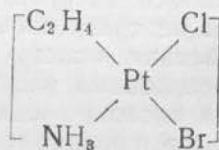


Фиг. 1. Кристаллы цис- $[PtC_2H_4BrNH_3Cl]$

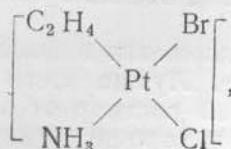


Фиг. 2. Кристаллы транс- $[PtC_2H_4BrNH_3Cl]$

Следует заметить, что цисизомер в свою очередь может существовать в двух формах: в виде только что упомянутого



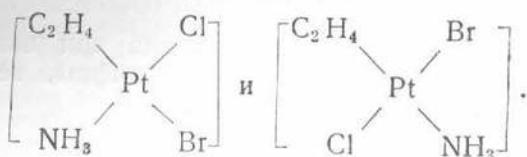
и в виде



еще не полученного. В дальнейшем надеемся найти путь и к его получению.

Выводы

1. Впервые получены пространственные изомеры с четырьмя различными заместителями во внутренней сфере, один из которых этилен



2. Показано, что получение аниона соли Цейзе с тремя различными галогенами $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{ClBrJ}]$ неосуществимо, так как введение иода приводит к вытеснению этилена из комплекса.

3. Исследование продолжается.

III. О СОЕДИНЕНИЯХ ПАЛЛАДИЯ С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Одним из наиболее распространенных методов определения содержания окиси углерода в воздухе является пропускание испытуемой пробы воздуха через растворы хлористого палладия или хлоропалладата аммония (6). О концентрации окиси углерода в воздухе судят по интенсивности потемнения раствора. Однако через какие промежуточные продукты идет реакция, неизвестно.

Крайне скучны также сведения о соединениях палладия с окисью углерода. Известно только, что Маншо и Кениг (7) в 1926 г. синтезировали карбонилхлорид палладия PdCl_2CO пропусканием сухой окиси углерода, насыщенной парами метилового спирта, над PdCl_2 при 0° (метиловый спирт служил катализатором). PdCl_2CO представляет собой желтовато-коричневое вещество, легко разлагаемое водой по уравнению:



Андерсон (8) дополнительно сообщил, что PdCl_2CO , подобно карбонилхлориду платины, растворяется в соляной кислоте, образуя кислоту $\text{H}[\text{PdCOCl}_3]$; солянокислый этилендиамин ведет себя ненормально, давая с ней соль такого состава:



В связи с проведением одной работы нам потребовалось более детально изучить продукты взаимодействия окиси углерода с хлоропалладитом аммония. Здесь пришлось встретиться с чрезвычайно любопытными явлениями, которым мы не сразу нашли объяснение.

При многодневном воздействии окисью углерода (из газометра под небольшим давлением) на насыщенный раствор хлоропалладита аммония в концентрированной соляной кислоте осадок на дне колбы постепенно желтел и, наконец, превращался в великолепные, блестящие, зеленовато-желтые иголочки. Раствор над осадком также приобретал зеленовато-желтый оттенок.

Сохранить осадок от разложения в момент отделения его от фильтрата — дело весьма трудное. Лучше всего это делать таким образом: быстро отделить декантацией раствор от осадка, перенести последний на фильтровальную бумагу и хорошо отжать. После этого вещество, слегка позеленевшее, следует перенести в эксикатор и высушить до постоянного веса.

Можно было ожидать, что реакция, как и в случае с хлорплатинитом (9), пойдет по уравнению:



Тогда зеленовато-желтые кристаллы должны быть не чем иным, как карбонильной солью Цейзе. Для нее рассчитано: % Pd — 41.19; % Cl — 41.06; % N — 5.40.

Каково же было наше удивление, когда при анализе зеленоватых кристаллов мы систематически получали цифры, не имеющие ничего общего с этой солью. Приводим их в табл. 4.

Таблица 4

% Pd	% Cl	% N
47.83	31.68	6.18
47.83	32.20	6.39
47.93	31.81	6.49

Анализ навесок вещества показал:

0.1108 г при прокаливании с H_2SO_4 и восстановлении водородом дали 0.0530 г Pd; % Pd — 47.83.

0.1016 г при прокаливании с H_2SO_4 и восстановлении водородом дали 0.0436 г Pd; % Pd — 47.83.

0.1256 г при прокаливании с H_2SO_4 и восстановлении водородом дали 0.0602 г Pd; % Pd — 47.93.

0.1062 г при восстановлении Zn и осаждении $AgNO_3$ дали 0.1360 г $AgCl$; % Cl — 31.68.

0.1014 г при восстановлении Mg в уксусной кислоте и осаждении $AgNO_3$ дали 0.1304 г $AgCl$; % Cl — 31.81.

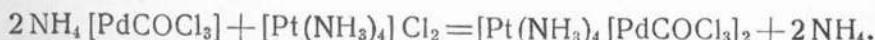
0.0776 г при восстановлении Mg в уксусной кислоте и осаждении $AgNO_3$ дали 0.1010 г $AgCl$; % Cl — 32.20.

0.2312 г при сожигании по Дюма при 751 мм и 19° дали 12.7 мл N_2 ; % N — 6.18.

0.1862 г при сожигании по Дюма при 749 мм и 19° дали 10.6 мл N_2 ; % N — 6.39.

0.1062 г при сожигании по Дюма при 744 мл и 16° дали 6.1 мл N_2 ; % N — 6.49.

Столь сильное расхождение между рассчитанным и найденным процентным составом заставило нас несколько раз повторить как синтез вещества, так и анализ его. Результат был всегда одинаков. Желая выяснить состав аниона, мы решили провести обменную реакцию по предполагаемому уравнению:



С этой целью зеленовато-желтые кристаллы растворялись в конц. соляной кислоте (иногда применялся просто маточный раствор), и этот раствор вносился в стаканчик с рассчитанным количеством мелко растертой соли первого основания Рейзе.

Немедленно появлялся яркожелтый мелокристаллический осадок он отсасывался на бюхнеровской воронке, промывался 1—2 раза этиловым спиртом и сушился в эксикаторе, после чего был проанализирован.

Данные анализа приведены в табл. 5.

Таблица 5

% (2 Pd + Pt)	% N	% Cl
60.01	9.02	21.55
60.19	8.53	21.31
60.11	8.43	—

Анализ ряда навесок показал:

0.1040 г при сожигании с H_2SO_4 дали 0.0626 г Pt и Pd; % (2 Pd + Pt) — 60.19.

0.0730 % (2 Pd + Pt) дали 0.0438 г (Pd + Pt); % (2 Pd + Pt); — 60.01.

0.1053 % (2 Pd + Pt) дали 0.0633 г (Pd + Pt); % (2 Pd + Pt) — 60.11.

0.1326 г при сожигании по Дюма при 750 мм и 16° дали 9.8 мл N_2 ; % N — 8.43.

0.1294 г при сожигании по Дюма при 741 мм и 16° дали 9.8 мл N_2 ; % N — 8.53.

0.1260 г при сожигании по Дюма при 730 мм и 17° дали 10.3 мл N_2 ; % N — 9.02.

0.1056 г при восстановлении Zn и осаждении $AgNO_3$ дали 0.0920 г $AgCl$; % Cl — 21.55

Для $[Pt(NH_3)_4][PdCOCl_3]_2$ м. в. — 745.49; требуется % (2 Pd + Pt) — 54.81; % N — 7.51, т. е. опять ничего общего с анализом.

При добавлении к раствору зеленых кристаллов в соляной кислоте солянокислого этилендиамина выделился желтый кристаллический осадок.

При анализе его найдено: % Pd — 44.67.

Анализ навесок показал:

0.0700 г после выпаривания с H_2SO_4 , прокаливания и восстановления H_2 дали 0.0344 г Pd; % Pd — 44.67.

Через несколько месяцев вещество было вновь синтезировано. При анализе получены следующие данные:

0.0594 г дали 0.0270 г. Pd; % Pd — 45.45.

0.0670 г при восстановлении Zn и прибавлении $AgNO_3$, дали 0.0810 г $AgCl$; % Cl — 29.90.

Рассчитано для $(CH_2NH_2)_2H_2[PdCOCl_2]_2$: м. в. — 554.14; % Pd — 39.22, % Cl — 39.10.

Найденные цифры опять значительно превышали ожидаемые.

Все это указывало на то, как неправильно было считать карбонил-хлориды палладия полными аналогами платиновых.

После пересчетов мы пришли к заключению, что анализы, приведенные в табл. 4, полностью отвечают только соединению:



м. в. — 223.64. Для него требуется: % Pd — 47.71; % Cl — 31.71; % N — 6.26.

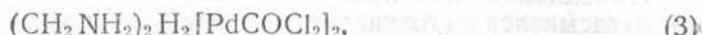
Если эта формула верна, то при обменной реакции с тетрамином Рейзе должно образоваться соединение:



м. в. — 674.57, для него рассчитано: % (Pt + 2 Pd) — 60.57; % N — 8.30; % Cl — 21.03.

Почти эти же цифры мы находим и в табл. 5.

Наконец, если правильна наша точка зрения, то мы при осаждении маточного раствора солянокислым этилендиамином должны получить соединение:

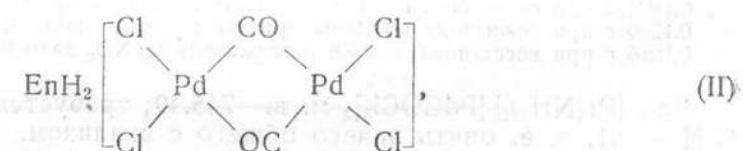
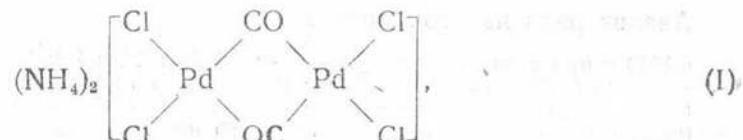


м. в. — 473.22. Для него требуется: % Pd — 45.10; % Cl — 29.97; найдено было: % Pd — 44.67; 45.45; % Cl — 29.90.

После всего изложенного считаем возможным утверждать, что соединения $[PdCl_2COEn]$, $[PdCOCl_3]$, описанного Андерсоном (7), в природе не существует, ибо ни при каких условиях обнаружить в фильтрате ион $[PdCOCl_3]$ не удалось.

Соединение Андерсена является не чем иным, как вышеописанным $EnH_2[PdCl_2CO]_2$. Разница в молекулярном весе составляет всего две единицы ($2H$) и не может быть обнаружена при анализе.

Какое же строение следует приспособить всем этим оригинальным соединениям? В соответствии с требованиями координационной теории мы трактует их следующим образом:



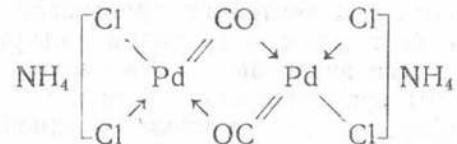
т. е. считаем димерами.

В дальнейшем, если соединения (I) или (II) удастся растворить в чем-либо без разложения, мы определим их молекулярный вес.

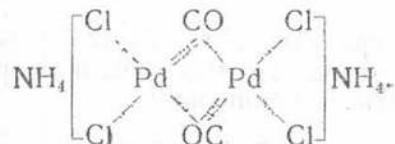
К карбонилхлоридам палладия полностью приложимо высказанное в свое время одним из авторов соображение, что окись углерода, подобно C_2H_4 и NO , образует двойную ковалентную связь с центральным атомом.

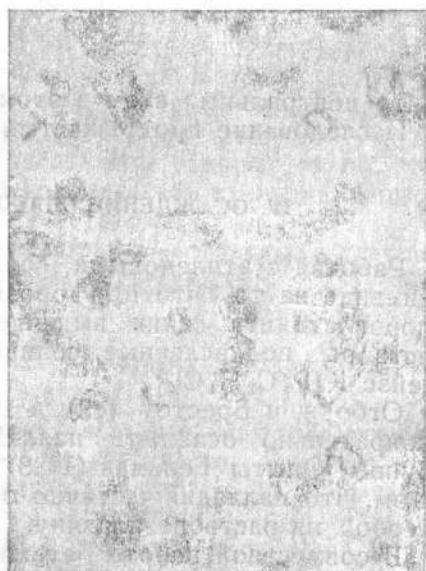
На примере этиленовых солей Гельман и Рябчиковым недавно было показано (11), что эти соли перманганатом не титруются и что платина в них подобна четырехвалентной.

Какова же валентность палладия в $(NH_4)_2[PdCOCl_2]_2$? Мы полагаем, что в этом соединении связи, образуемые центральным атомом Pd с координированными группами, можно представить себе так:



или в электронном выражении:



Фиг. 3. Кристаллы $\text{NH}_4[\text{PdCOCl}_2]$ Фиг. 4. Кристаллы $\text{NH}_4[\text{PdCOCl}_2]$ Фиг. 5. Кристаллы $(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{H}_2[\text{PdCOCl}_2]_2$ Фиг. 6. Кристаллы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCOCl}_2]_2$

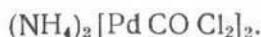
Центральный атом Pd является здесь по существу трехвалентным, так как один электрон он отдает на связь с хлором, а два электрона на связь с углеродом (на образование двойной связи).

Чрезвычайная нестойкость карбонилхлоридов палладия — повидимому, следствие трехвалентности палладия.

Вид кристаллов $\text{NH}_4[\text{Pd CO Cl}_2]$ под микроскопом показан на фиг. 3 и 4.

Выводы

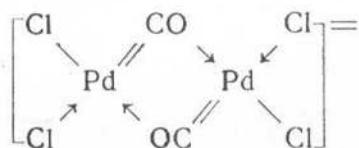
1. Взаимодействием окиси углерода с хлоропалладитом аммония получен карбонилхлорид состава



2. Путем обменных реакций с тетрамином Рейзе и солянокислым этилендиамином выделены соединения



3. Высказано предположение, что димерный анион имеет такое строение:



и что центральный атом в этом димере трехвалентен.

Исследование продолжается.

IV. ОСАЖДЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ЭТИЛЕНОМ

Работая с этиленовыми соединениями платины (1932), мы обратили внимание на то, что при обработке этиленом нейтральных растворов хлороплатинита калия выделяется металлическая плата, тогда как растворы, подкисленные соляной кислотой, образуют с этиленом соль Цейзе $\text{K}[\text{Pt C}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]$.

Огборн и Брестоу (12) в 1933 г. сообщили, что этилен способен избирательно осаждать палладий из раствора металлов платиновой группы. Опыты Гельман (1933) не подтвердили этого сообщения. Дело в том, что палладий частично оставался в растворе, частично же увлекал с собой из раствора платину.

В совместной работе Гельман с Литвак (13) выяснилось, что растворы солей Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} , Ag^+ и Cu^{++} не реагируют с этиленом ни на холоду, ни при нагревании.

Все эти предпосылки позволяли поставить работу по отделению платины и палладия от неблагородных металлов посредством этилена. Это могло получить практическое значение при анализе благородных металлов.

Первоначально были приготовлены стандартные растворы хлоридов Pd и Pt с содержанием в 1 мл 0.0023 г Pt и 0.00109 Pd.

Методика работы заключалась в следующем. Определенный объем стандартного раствора вносился в эрленмейеровскую колбу, снабженную пробкой с двумя отверстиями,— одно для механической мешалки, другое для пропускания этилена; последний проходил по трубочке, доходящей до дна колбы. Колбочка с раствором помещалась на кипящей водяной бане, прогревалась около 15—20 мин. (при перемешивании), после чего через раствор медленно пропускался этилен.

По окончании опыта осадок отфильтровывался, тщательно промывался на фильтре горячей водой, затем вместе с фильтром переносился во взвешенный фарфоровый тигель, прокаливался и, если нужно, восстанавливается до постоянного веса.

Осаждение палладия

Для осаждения палладия бралось 20 мл раствора, содержащего 0.0218 г Pd. Восстановление начиналось очень быстро, через 20 мин. раствор совершенно обесцвечивался. Вес прокаленного и восстановленного Pd составил 0.0218 г, т. е. был точно равен взятому до опыта количеству Pd; повторные опыты дали то же самое.

Подкисление раствора задерживало восстановление Pd. Так, если к 20 мл стандартного раствора хлористого палладия прибавлялось 1.4 мл соляной кислоты (что составляет 7 мл на 100 мл раствора), то восстановление начиналось только через 20 мин. и заканчивалось полностью через 2 часа.

Осаждение платины

Для опытов с платиной бралось 10 мл стандартного раствора, содержащего 0.0232 г Pt, и разбавлялось дистиллированной водой до 50 мл; для полного осаждения взятого количества платины потребовалось пропускать этилен в течение 1 часа. В подкисленном растворе восстановление не начиналось даже через 2 часа. Это говорит о том, что платина осаждается этиленом значительно труднее, чем палладий. Опыты повторялись несколько раз с таким же результатом.

После опытов со стандартными растворами хлористой платины и хлористого палладия мы перешли к опытам со шламмами.

Осаждение платины и палладия из растворов шламмов

Опыты проводились с бедными и богатыми шламмами. Из этого шламма был приготовлен стандартный раствор — 10 г на 500 мл. Для каждого опыта бралось 10 мл раствора, разбавлялось водой до 40 мл и затем велось осаждение этиленом в указанных выше условиях.

За 1 час осаждалось 50.24% благородных металлов; в течение 1 часа 30 мин.—50.39%; когда для опыта бралось 50 мл стандартного раствора, т. е. концентрация увеличивалась в пять раз, то для осаждения всей благородной части требовалось пропускать этилен в течение 7.5—8 час. Следует заметить, что этот раствор предварительно нейтрализовался содой, затем чуть подкислялся; в продолжение опыта также время от времени добавлялось немного соды для нейтрализации образующейся кислоты.

По окончании опыта выделилось благородных металлов 0.5142 г, или 50.36%.

По данным И. А. Федорова, ранее анализировавшего этот шламм, сумма благородных металлов составляет в нем около 51%. Веса осажденного металла совпадали во всех опытах и совпадали, кроме того, с весом, полученным нами при восстановлении муравьиной кислотой (50.37%); расхождение между нашими анализами и анализом Федорова приблизительно на 0.6% объясняется, повидимому, или тем, что цифра Федорова несколько завышена, или тем, что мы имели некоторые потери при растворении шламма.

При осаждении этиленом благородных металлов из бедного шламма, содержащего 0.4% благородных металлов, последних было осаждено 0.388%. (Раствор шламма предварительно нейтрализовался содой, затем подкислялся; продолжительность опыта 1.5 часа.)

Определение благородных металлов в шламмах и сплавах, полученных от М. А. Кличко

Для работы М. А. Кличко необходим был полный анализ некоторых шламмов и сплавов. Неблагородная часть определялась в Аналитической лаборатории (М. И. Левиной), благородная — в Отделе платины (Л. Г. Сальской).

Левина, заметив, что присутствие благородных металлов мешает при анализе неблагородной части, обратилась к нам с просьбой отделить предварительно платину и палладий, не вводя реактивов, трудно удаляемых из анализируемого раствора.

Полагая, что наш „этиленовый метод“ весьма подходит для этой цели, мы решили провести опыты на указанном материале. Аналитическая лаборатория предоставляла готовые растворы, которые и обрабатывались этиленом. Осажденные металлы проектировались, восстанавливались водородом и взвешивались.

Из табл. 6 видно, что в ряде случаев имеется прекрасное совпадение между нашими данными и данными Сальской. Особенно это относится к анализу шламмов № 4 и 7.

Таблица 6

№ шламма или сплава	Восстанов- лено этиле- ном, %	Определено благо- родных металлов обычным методом, %
Шламм:		
1	5.46; 5.42	4.85
3	1.33	
4	1.48	1.48; 1.47
5	2.26	2.0
6	1.06	1.16
7	1.12	1.11
Сплав:		
7	0.51	—

Можно полагать, что „этиленовый“ метод выделения благородных металлов (платина, палладий) из смесей, содержащих неблагородные металлы, найдет применение в аналитической практике. Особенno пригоден этот метод для тех случаев, когда нужно быстро получить хотя бы ориентировочные цифры.

Осаждение палладия этиленом из сернокислых растворов

Для проведения этих опытов готовились растворы из медного купороса, сернокислого никеля, хлористого палладия и свободной серной кислоты.

Испытуемый раствор помещался в эrlenмейеровскую колбу с притер-той пробкой; через отверстие в пробке раствор насыщался этиленом под небольшим давлением (из газометра); посредством мотора колба непрерывно покачивалась.

В первом опыте бралось 10 г CuSO_4 , 5 г NiSO_4 , 5 мл 25% H_2SO_4 и 0.0058 г Pd. Объем раствора доводился до 50 мл добавлением дестиллированной воды (серная кислота 2.5%). Опыт длился 3 часа при температуре 90°C.

Восстановление палладия начиналось с первых же минут пропускания этилена. Вес осажденного металла составлял 0.0078 г, т. е. был на 0.0020 г больше взятого для опыта количества палладия.

Для освобождения от адсорбированных неблагородных металлов прокаленный и восстановленный водородом осадок растворялся в царской водке, упаривался с HCl и водой и осаждался диметилглиоксимом. Из глиоксимина палладия, получено 0.0058 г Pd, т. е. то количество палладия, которое бралось для опыта.

Во втором опыте бралось 10 г NiSO_4 , 5 г CuSO_4 , 10 мл 25% (т. е. 5% H_2SO_4) раствора и 0.0058 г Pd. Объем 50 мл, температура опыта 80°C; продолжительность опыта 4 часа. Вес осажденного металла 0.0058 г.

В третьем опыте бралось 5 г NiSO_4 , 10 г CuSO_4 , остальное, как и в предыдущем случае. Осажденный металл весил 0.0060 г.

Совершенно аналогичный опыт, проведенный при комнатной температуре (23°), дал 0.0056 г Pd.

В пятом опыте кислотность среды сильно повышалась, так как к раствору прибавлялось 10 мл конц. H_2SO_4 (20% H_2SO_4), однако на скорости восстановления палладия повышение кислотности совершенно не сказалось. Осажденный металл весил 0.0060 г.

В результате можно сказать, что осаждение палладия этиленом из сернокислых растворов — вещь совершенно реальная.

Выводы

1. „Этиленовый метод“ осаждения благородных металлов может найти применение при анализе шламмов как бедных, так и богатых.

2. Палладий количественно осаждается этиленом из сернокислых растворов никеля и меди (кислотность 2.5—20%).

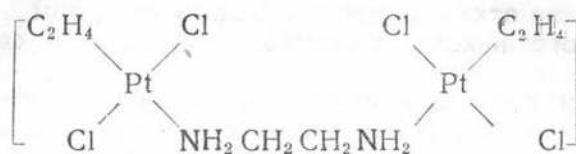
Общие выводы

1. Высказано предположение, что каталитическая активность галогенидов Pt, B, Al, Cu и др. при реакциях полимеризации и гидрогенизации олефинов связана с образованием комплексных соединений между галогенидами этих металлов и этиленовыми веществами.

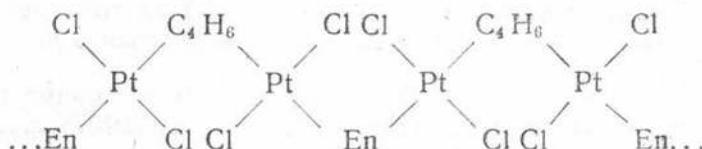
2. Основная особенность этих комплексов та, что связь $\text{Me}-\text{Un}$ (Un — олефин) не координационная, а типичная ковалентная, ибо и центральный атом и олефин, участвующие в реакции, являются ненасыщенными.

3. Этиленовые комплексные соединения платины, вследствие повышенного трансвлияния этилена, совершенно закономерно не подчиняются ни одной классической закономерности химии комплексов (правила Пейроне, Курнакова, Чугаева).

4. При взаимодействии солей Цейзе с этилендиамином, вместо циклических соединений, происходит образование комплексов типа

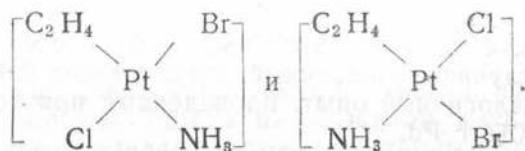


и (с бутадиеном):



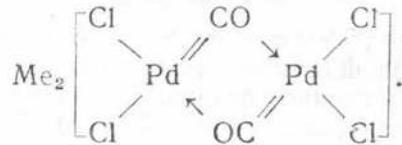
5. Вследствие этой аномалии не удалось получить соединения с этиленом в катионе и подвергнуть его расщеплению на оптические антиподы.

6. Впервые получены и исследованы два изомера с четырьмя различными заместителями, один из которых этилен:



7. Найдено, что при взаимодействии окиси углерода с солянокислым раствором хлоропалладита аммония образуется соединение $\text{NH}_4[\text{PdCOCl}_2]$, в котором аммонийную группу можно заменить солянокислым этилендиамином или ионом $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$.

8. Карбонилхлоридам палладия приписано такое строение:



9. Установлено, что в слабых солянокислых, нейтральных и щелочных растворах благородных металлов (Pt, Pd) этилен выступает в качестве восстановителя последних. Этиленовый метод восстановления может найти применение при анализе благородных металлов.

Исследование продолжается.

Поступило в редакцию 20 января 1943 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Гельман. ДАН СССР 24 № 6 (1939).
2. А. Гельман, Д. Рябчиков. ДАН СССР 33, № 7—8 (1941).
3. И. И. Черняев. Изв. Инст. платины (1928).
4. А. Гельман. Изв. Сект. платины 14 (1937).
5. И. И. Черняев, А. Д. Гельман. Изв. Сект. платины 15 (1938).
6. М. К. Гродзовский. Анализ воздуха в промышленных предприятиях. Изд. 2-е (1931).
7. Manchot, Koenig. Ber. (59) 883 (1926).
8. Emeleus, Anderson. Modern Aspects of Inorganic Chemistry. Лондон (1938).
9. И. И. Черняев, А. Д. Гельман. Изв. Сект. платины, 44 (1937).
10. А. Гельман. ДАН СССР 24, № 6 (1939).
11. А. Гельман, Д. Рябчиков. ДАН СССР 23, № 7—8, 464 (1941).
12. Ogborn, Brestow. J. am. chem Soc. (январь) (1933).
13. А. Д. Гельман, И. Б. Литвак. Изв. Сект. платины 16, 29 (1939).