

АННА ГЕЛЬМАН и И. Б. ЛИТБАК

ЭТИЛЕНОВЫЕ НИТРОХЛОРИДЫ ПЛАТИНЫ

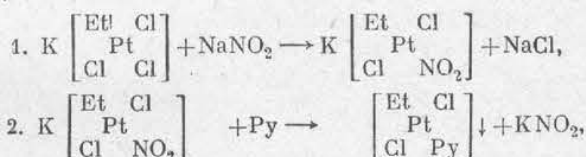
В ряде работ И. И. Черняеву (1) удалось показать, что особенно большим транс-влиянием во внутренней сфере обладает NO_2' ; он обратил также внимание на то, что последняя нитрогруппа особенно прочно держится в комплексе.

В совместной работе И. И. Черяева с одним из авторов настоящей статьи (2) было показано, что этилен также проявляет в комплексах повышенное транс-влияние. В дальнейшем А. Д. Гельман (3) удалось показать, что это полностью относится и к гомологам этилена — пропилену, бутилену и фенилэтилену.

С теоретической точки зрения полученные данные оказались очень интересными и позволили расширить первоначальную формулировку правила транс-влияния.

В результате этих работ у нас появилась мысль осуществить синтез таких соединений, которые одновременно содержали бы во внутренней сфере и C_2H_4 и NO_2' , т. е. группы с одинаково большим транс-влиянием, но имеющие различную природу.

Кроме того, синтез подобных соединений позволил бы осветить механизм таких реакций, как:



в которых исследованными пока являются лишь начальный и конечный продукты, изолировать же промежуточное соединение $\text{K}[\text{PtCl}_2\text{EtNO}_2]$ не удавалось, и потому приведенные уравнения 1 и 2 являются в известной мере произвольными.

Свою работу мы начали с синтеза калиевой соли Цейзе (Zeise) по способу Иергенсена (Jørgensen, 4), упрощенному А. Д. Гельман. Этот упрощенный способ мы хотим здесь описать подробнее, так как он позволяет гладко и быстро получать калиевую соль Цейзе в любых количествах.

Обезвоженный хлороплатинат натрия нагревается с продажным этиловым спиртом (из расчета 100 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на 10 г Na_2PtCl_6) в течение 6—8 час. на кипящей водяной бане, с обратным холодильником.

Обильный осадок хлористого натрия обычно выпадает в первые 1—2 часа после начала реакции. Охлажденный спиртовый раствор кислоты Цейзе $\text{H}[\text{PtEtCl}_3]$ отфильтровывается от NaCl и разбавляется небольшим объемом раствора хлористого калия, взятого по расчету.

Если реакция образования кислоты Цейзе прошла не полностью и остается хотя бы незначительная часть Na_2PtCl_6 , то после прибавления KCl раствор мутнеет, и начинает выделяться очень обильный с виду осадок

K_2PtCl_6 , который очень трудно отфильтровывается. Лучше всего раствор с осадком оставить на несколько часов в покое и затем разделить декантацией. Сухой осадок обычно весит очень немного.

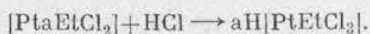
Водноспиртовой фильтрат, содержащий $K[PtEtCl_3]$, помещается в колбу Вюрца с длинной шейкой и нагревается на водяной бане в небольшом вакууме, для чего отводная трубка колбы соединяется с водяным насосом. Раствор перед нагреванием подкисляется несколькими каплями HCl , во избежание разложения вещества.

После отгонки спирта водный раствор соли Цейзе можно перелить в стакан и упаривать на водяной бане или на плитке, не доводя до кипения, до начала кристаллизации.

Не следует злоупотреблять перегреванием раствора, так же как и прибавлением избытка HCl , ибо это может привести к загрязнению последних фракций соли хлороплатинитом.

Если соль получается недостаточно чистой, ее легко перекристаллизовать из горячей воды, подкисленной HCl . В виду большой растворимости $K[PtEtCl_3]$ выделить ее полностью очень трудно, поэтому остатки ее, находящиеся в растворе, лучше всего осторожно осадить аммиаком или пиридином. Получаются соли, состава $[PtEtCl_2]$, мало растворимые в воде.

В случае надобности их легко перевести в электролиты, обработав $2N HCl$, по уравнению:



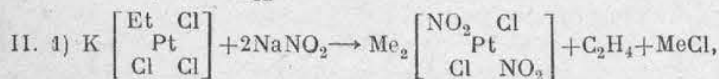
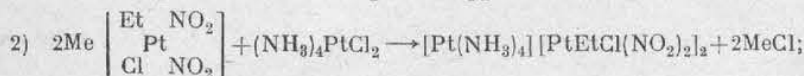
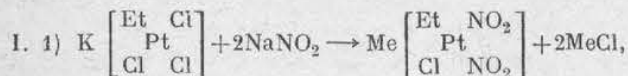
В последнем случае получаются соли, совершенно свободные от каких-либо загрязнений. Общий выход соли Цейзе достигает 90%.

Полученная вышеописанным способом калиевая соль содержала:

Pt + K_2SO_4 :	найдено 73.37%;	теория 73.01%
Pt:	» 50.08	» 50.48

Для введения нитрогруппы в эту соль решено было воспользоваться $AgNO_3$. Однако тотчас же по прибавлении $AgNO_3$ к $K[PtEtCl_3]$, H_2O выпал грязноватожелтый осадок, свидетельствующий о том, что Ag -ион замещает прежде всего ион калия. На существование нерастворимой серебряной соли $Ag[PtEtCl_3]$ было указано в свое время Иергенсенем (1. с.) Вследствие этого пришлось перейти к работе с нитритом натрия. После того как предварительные пробы с небольшими количествами веществ и анализы показали, что реакция в интересующем нас направлении идет, мы перешли к работе с большими количествами исходных солей.

К концентрированному раствору 0.825 г соли Цейзе было прибавлено 0.294 г $NaNO_2$ (на 1 моль соли Цейзе 2 моля $NaNO_2$) на холоду. Через сутки к раствору было прибавлено 0.746 г соли 1-го основания Рейзе, из расчета полного осаждения соли по любой из двух возможных реакций:



Полученный осадок желтого цвета был промыт три раза водой, три раза спиртом и высушен до постоянного веса в эксикаторе. Вес осадка 0.665 г. Выход 50%.

Приводим анализ вещества:

Навеска 0.1094 г после прокаливании с H_2SO_4 дала 0.0684 г Pt; %Pt — 62.6
 » 0.0995 » » » » » 0.0617 » Pt; Pt — 62.02
 » 0.1303 » » сжигания при 765 мм и 23° С дала 16.0 мл N_2 ; N_2 — 14.25
 Теория для $[Pt(NH_3)_4][Pt(NO_2)_2Cl_2]$, $M = 621.516$, дает: Pt — 62.82%; N_2 — 13.52

Данные анализа на хлор получались несколько преуменьшенные, несмотря на то, что было испробовано не только восстановление при помощи Zn, но и сплавление с содой.

В горячей воде полученная соль легко растворялась, не разлагаясь даже при кипячении. Охлажденный раствор выделил иголки желтого цвета.

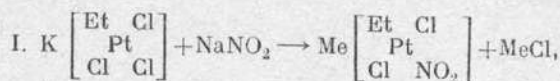
Подобное поведение соли при нагревании ее раствора и выделение газа при прибавлении нитрита, а также и данные анализа говорят за то, что реакция идет, по видимому, по уравнению II, т. е. что этилен вытесняется при введении двух нитрогрупп во внутреннюю сферу и образуется $Me_2[Pt(NO_2)_2Cl_2]$.

В дальнейшем к концентрированному раствору 0.847 г соли Цейзе было прибавлено на холоду 0.151 г $NaNO_2$ (на 1 моль соли Цейзе 1 моль $NaNO_2$). Через сутки к раствору было прибавлено 0.366 г соли 1-го основания Цейзе. Полученный осадок трижды промывался водой, а затем винным спиртом и сушился в эксикаторе. Сухой осадок весил 0.569 г. Выход 55%.

Данные анализа:

Навеска (г)	Обработка	Найдено	% Pt	% Cl	% N_2
0.0947	После прокаливания с H_2SO_4	0.0589 г Pt	62.21		
0.1074	» » » »	0.0667 » Pt	62.11		
0.0850	После восстановления цинком и прибавления $AgNO_3$	0.0527 г AgCl	—	15.33	
0.0736	То же	0.0457 » AgCl	—	15.36	
0.1652	После сжигания при 762.5 мм и 24°С	13,6 мл N_2	—	—	9.49
Теория для $[(NH_3)_4Pt][PtEtNO_2Cl_2]_2$ ($M = 943.72$)			62.06	15.03	8.96

На основании данных анализа можно утверждать, что реакции протекали согласно следующим уравнениям:



(Для $[Pt(NH_3)_4][PtEtCl_3]_2$ требуется Pt — 63.48%; Cl — 23.06%; N_2 — 6,07%).

Полученная соль $[(NH_3)_4Pt][PtEtNO_2Cl_2]_2$ в теплой воде заметно растворяется, при кипячении же начинает немедленно разлагаться, выделяя платину.

Мы считаем, что выделением $[(NH_3)_4Pt][PtEtNO_2Cl_2]_2$ нам удалось установить возможность существования комплексов, одновременно содержащих и C_2H_4 и NO_2 . Этилен и нитрогруппа, характерной чертой которых является повышенное транс-влияние, не только могут находиться вместе во внутренней сфере, но они даже расположены на одной ординате, т. е. в транс-положении друг к другу. О последнем говорят изученные ранее реакции, о которых мы упоминали в начале настоящей статьи. Теперь уже

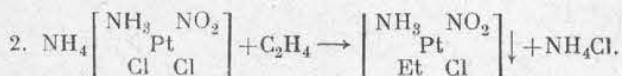
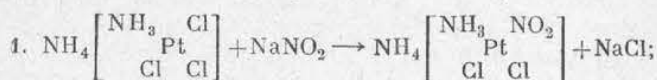
не остается места сомнению в истинности толкования хода этих реакций:



⁵ Нитрогруппа вступает в комплекс согласно уравнению 1, но она лабильзована транс-положением этилена и потому так гладко замещается пиридином.

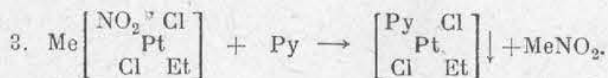
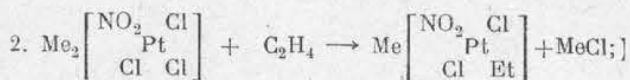
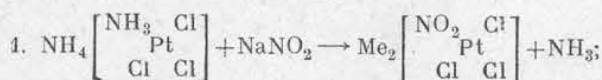
Однако факт получения аниона $[\text{PtEtNO}_2\text{Cl}_2]^-$, который удалось выделить только с помощью 1-го основания Рейзе, не дает возможности сделать какие-либо выводы о свойствах этиленовых нитрохлоридов платины. Гораздо интереснее было бы получить неэлектролит и подробно исследовать его свойства. С этой целью была сделана попытка ввести нитрогруппу в транс-этиленаминдихлорид платины $[\text{PtNH}_3\text{EtCl}_2]$ прибавлением к ней AgNO_2 или NaNO_2 , но, к сожалению, положительные результаты не были достигнуты.

Получение этиленнитрохлорида на основе правила транс-влияния представлялось возможным и по следующей схеме:



К водному раствору 0.778 г соли Косса было добавлено 0.15 г NaNO_2 , и через сутки раствор был поставлен под этилен. На следующие сутки раствор выделил платину в небольшом количестве. Прибавление двух капель HCl вызвало некоторое позеленение фильтрата, который вновь был подвергнут действию этилена. На третьи сутки раствор заметно пожелтел, но никакого осадка не выделилось. При прибавлении пиридина фильтрат выделил объемистый грязножелтый осадок. Этот осадок гладко растворился в разбавленной HCl и дал золотисто-желтый фильтрат; прибавление к фильтрату $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ вызвало немедленное выделение осадка.

Все эти факты говорят за то, что реакции пошли, повидимому, по иной, чем мы рассчитывали, схеме, а именно:



⁶ В дальнейшем нами был сделан еще ряд попыток получить каким-либо способом этиленаминнитрохлорид платины, но результаты получились во всех случаях отрицательные.

Трудность получения этиленовых нитрохлоридов сама по себе является чрезвычайно любопытным фактом и нуждается в правильном объяснении. Несмотря на неудачи, мы все же не теряем надежды, что нам удастся каким-либо способом получить эти соединения.

Существование этиленовых соединений платины, иридия (5) и железа (6) навело нас на мысль попытаться получить соединения никеля и кобальта с неопределенными углеводородами этиленового ряда. Помимо чисто теоретического интереса, получение подобных соединений могло бы иметь и большое практическое значение, так как позволило бы улавливать, отделять и возвращать в технологический процесс неопределенные углеводороды в ряде производств. Платиновые соли, в виду их дороговизны, не могут быть использованы для этой цели.

Все далее описываемые опыты ставились в тех же условиях, что и в случае получения этиленовых соединений платины. Этилен и пропилен получались из соответствующих спиртов пропусканием их паров над нагретым гелем окиси алюминия.

В первом опыте к газометрам с этиленом и пропиленом были присоединены концентрированные водные растворы NiCl_2 . Однако за десятисуточный срок не было замечено каких-либо изменений. Подобный же результат был получен и при замене NiCl_2 азотнокислой солью кобальта. Раствор безводного NiCl_2 в этиловом спирте при обработке этиленом и пропиленом не изменился, реакция не пошла и с аммиачным раствором $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Тогда решено было испробовать, не вытеснит ли этилен бензола из соединения $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Последнее соединение было получено по способу Гофмана и Арнольди (Hofmann и Arnoldi, 7), впервые получивших его, но попытка растворить это соединение в чем-либо оказалась безуспешной. В качестве растворителей были испробованы: вода, этиловый спирт, эфир, бензол и ацетон. Постоянное встряхивание $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ в этиловом спирте под давлением этилена (из газометра) ни к чему не привело, так же как и обработка $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ пропиленом и этиленом. Продолжаем дальнейшие опыты.

ВЫВОДЫ

1. Получен этиленовый нитрохлорид платины состава $\text{K}[\text{PtEtNO}_2\text{Cl}_2]$, выделенный и проанализированный в виде $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtEtNO}_2\text{Cl}_2]_2$.
2. На этом основании можно утверждать, что C_2H_4 и NO'_2 , проявляющие в комплексе повышенное транс-влияние, могут совместно находиться в внутренней сфере комплекса.
3. Предложен упрощенный по сравнению с Иергенсеновским способ получения калиевой и аммонийной соли Цейзе.
4. При обработке ряда солей никеля и кобальта этиленом и пропиленом, с целью выделить комплексы, соответствующие платиновым, получены отрицательные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черняев И. И. Изв. Инст. по изуч. платины, вып. 4 (1926).
2. Черняев И. И. и Гельман А. Д. Изв. Сектора платины, вып. 14, 77 (1937).
3. Гельман А. Д., ДАН, т. XVI, № 7, 359 (1937).
4. Jørgensen. Ztschr. f. anorg. Chem., 24, 158 (1900).
5. Sadtler. Jahresber., 24, 355 (1871).
6. Kachler. Jahresber., 22, 349 (1869).
7. Hofmann u. Arnoldi. Ber., 39, I, 339 (1906).

Поступило в редакцию
23 апреля 1938 г.

Лаборатория неорг. химии
Научно-исследоват. химического инст.
при Ленинградском гос. университете