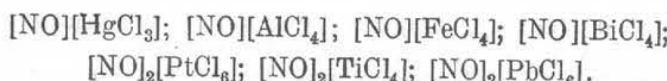


А. Д. ГЕЛЬМАН и З. П. МАКСИМОВА

О СОЕДИНЕНИИ ПЛАТИНЫ С ОКИСЬЮ АЗОТА

Окись азота, подобно окиси углерода и этилену, образует ряд комплексных соединений. Помимо этого, она может давать и полярные вещества, выступая в них то в качестве катиона, то в качестве аниона.

Ковалентные соединения типа $(NO)X$, где $X = F, Cl, Br$, при некоторых условиях обладают полярной структурой. Это видно хотя бы из того, что нитрозилхлорид соединяется с хлоридами многих металлов, образуя соединения [1]:



Во всех этих соединениях NO играет роль катиона. Действием окиси азота на раствор цинция в жидким аммиаке получено кристаллическое соединение $Na[NO]$, в котором NO несет отрицательный заряд [2].

Окись азота, замещая окись углерода в металлических карбонилах, образует смешанные нитрозилкарбонилы или чистые нитрозилы. Так, при нагревании пентакарбонила железа с окисью азота под давлением, Маншо и Энк [3] получил нестойкий черный тетранитрозил $Fe(NO)_4$. Андерсон [4] выделил промежуточное красное соединение $(ON)_2Fe(CO)_3$, которое дает ряд соединений: $(ON)_2FeJ$, $(ON)_4Fe_2Py_3$ и т. п.

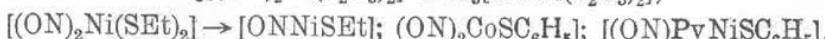
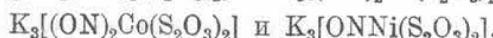
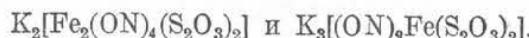
Известное по качественному анализу «бурое кольцо» является нитрозильным соединением двувалентного железа.

Сульфат $[NOFeSO_4]$ был выделен Маншо и Гуттнером [5] в виде нестойких красных листочек; селенит $[NOFeSeO_4]$ известен в кристаллическом состоянии.

Более стойкие соединения двувалентного железа с окисью азота образуются в присутствии сульфидов или других соединений, содержащих двувалентную серу, например тиосульфатов, меркаптанов и т. п.

Назовем хотя бы черную и красную соли Руссена [6] $Na[(ON)_7Fe_4S_3]$ (черная) и $Na_2[(ON)_4Fe_2S_2]$ (красная). Черная соль, как более прочная, приобрела техническое значение. Она применяется для удаления следов окиси азота в светильном газе.

Аналогичные соединения получены с тиосульфатами, меркаптаном, тиофенолом:



Следует отметить пониженную валентность металла в этих соединениях (в смысле главной валентности).

При действии азотной кислоты на цианиды Fe^{++} или Fe^{+++} образуются нитроцианиды, называемые обычно нитропруссидами

$R_2[ONFe(CN)_5]$ [7]. Известны также нитроцианиды рутения $K_2[ONRu(CN)_5]$, марганца $K[ONMn(CN)_5]$ и никеля $K_2[ONNi(CN)_3]$.

Кобальтовые соли в растворе аммиака энергично поглощают NO, образуя вначале черные соли $[(ON)Co_5NH_3]X_2$, которые быстро переходят в красный димер [8]. Эта реакция также применяется для удаления следов окислов азота из светильного газа. Является ли ц. а. в этих соединениях 2- или 3-валентным, вопрос не решен.

Если кобальт образует с NO ковалентную связь, то он трехвалентен; если же окись азота координационно присоединяется к кобальту, то последний двувалентен.

Маншо и Шмидт (1938) получили нитрозильные соединения двувалентного рутения $[ONRuBr_2]$ и $[ONRuJ_2]$. Выделение соли $K_2[ONRuX_5] \cdot nH_2O$, как известно, привело Клауса к открытию рутения [9].

Очень устойчивые соединения осмия $K_2[ONO_5X_5]$ получил Винтребер [10] в 1903 г.

Хлориды и сульфаты палладия адсорбируют окись азота, давая $(ON)_2PdCl_2$ и $[(ON)_2PdSO_4]$ [11].

О нитрозильных соединениях платины известно только из работы Коффеда (1894). Он получил зеленые кристаллы, отвечающие эмпирической формуле $[Pt_4NH_3]Cl_2 \cdot ON \cdot HCl$, действуя окисью азота или N_2O_3 на $[Pt_4NH_3]Cl_2$. Им сопутствовали более сложные продукты, содержащие четырехвалентную платину, подробно автором не исследованные.

Сказать что-либо о поведении окиси азота в комплексных соединениях платины на основании этой работы совершенно невозможно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

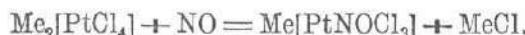
Целью настоящей работы является исследование нитрозильных соединений платины, аналогичных соединениям Цейзе.

Хотя в литературе никаких указаний на существование подобных соединений нет, можно было ожидать, что окись азота, как ненасыщенная молекула, будет вести себя при координационном присоединении так же, как окись углерода или этиленовые углеводороды.

Методика получения нитрозильных соединений платины заключалась в следующем: насыщенный раствор хлороплатинита калия или аммония помещался в эrlenmeyerовскую колбу, после чего воздух из колбы вытеснялся током углекислого газа. Затем колба присоединялась к газометру с NO и после вытеснения углекислого газа закрывалась наглухо. Раствор хлороплатинита оставался под небольшим давлением окиси азота в течение нескольких суток. Реакция велась при комнатной температуре.

Через 10—12 час. раствор хлороплатинита начинал буреть и при дальнейшем стоянии приобретал зеленоватый оттенок. На поверхности раствора и на дне колбы появлялся коричневато-красный кристаллический осадок. Реакция внедрения NO в хлороплатинит полностью заканчивается только через 3—4 суток.

Предполагаемый ход реакции:

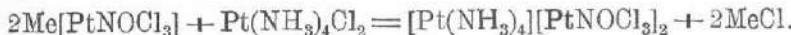


По истечении 3—4 суток доступ NO в реакционную колбу прекращался и она снова заполнялась углекислым газом. Коричневато-красный осадок, упомянутый выше, отфильтровывался, промывался, сушился и анализировался. Оказалось, что он представляет собою смесь хлороплатината и какого-то вещества неопределенного состава.

Фильтрат, содержащий по нашим предположениям раствор $Me[PtNOCl_3]$, был разделен на две части. К одной части прибавлялся водный раствор

хлорида 1-го основания Рейзе, в результате чего немедленно выпадал мелкокристаллический осадок красновато-серого цвета.

Ожидаемая реакция:

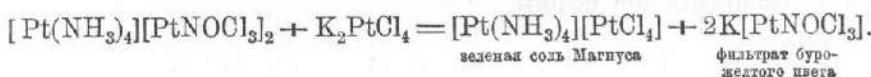


Осадок, промытый многократно водой и спиртом, высушивался в экскаторе и анализировался.

Навеска	0.0402	и при прокаливании с H_2SO_4	дала	0.0256	\pm Pt;
					Pt = 63.68%
»	0.1390	»	»	»	H_2SO_4 » 0.0894 \pm Pt;
					Pt = 64.32%
»	0.0895	»	»	»	H_2SO_4 » 0.0574 \pm Pt;
					Pt = 64.12%
»	0.2088	»	»	восстановлении Zn и осад- жении $AgNO_3$	дала 0.1958 \pm AgCl; Cl = 23.20%
»	0.1156	»	»	»	» 0.1092 \pm AgCl; Cl = 23.37%
»	0.1116	»	$p = 748$ м.м., $t = 21^\circ$	»	9.5 м.м. N_2 ; N = 9.44% (M = 926.7)
Рассчитано для	$[Pt(NH_3)_4]$	$[PtNOCl_3]_2$			
	Pt = 63.20%	Cl = 23.00%			
					и N = 9.06%

К веществу почти всегда были примешаны незначительные количества соли Магнуса, вследствие чего содержание платины в нем несколько повышенено, а содержание хлора понижено.

Приведенная выше формула соединения подтверждается и реакцией обмена:



Пиридин немедленно осаждает из фильтрата светлозеленый осадок.

Таким образом, как данные анализа, так и поведение соли подтверждают получение $[Pt(NH_3)_4]$ $[PtNOCl_3]_2$ — вещества, аналогичного тому, которое было выделено Иергенсеном [13] с солью Цейзе.

К другой части раствора $\text{Me}[\text{PtNOCl}_3]$ осторожно прибавлялся пиридин, каждая капля которого вызывала немедленное появление светлозеленого осадка.

По аналогии с этиленовыми и карбонильными соединениями ожидалась следующая реакция:



что и подтвердилось анализом.

Осадок светло-зеленого цвета отфильтровывался, промывался водой, сушился над CaCl_2 и анализировался: неперекристаллизованное вещество содержало Pt от 50 до 51%; перекристаллизованное из горячего спирта — 51.5—51.96%.

Навеска 0.0550 г дала при прокаливании с H_2SO_4	0.0284 г Pt $Pt = 51.62\%$
» 0.0604 » » » »	» H_2SO_4 0.0311 г Pt $Pt = 51.49\%$
» 0.0311 » » » »	» H_2SO_4 0.0676 г Pt $Pt = 51.57\%$
» 0.0970 » » » »	» H_2SO_4 0.0504 г Pt $Pt = 51.96\%$

Навеска 0.1379 дала при $p = 740.4$ мм, $t = 20^\circ$	8.8 мг N ₂ ;
» 0.1048 » » $p = 747.5$ мм, $t = 17^\circ$	N = 7.04%
	6.6 мг N ₂ ;
	N = 7.12%
Рассчитано для [PtNOPyCl ₂] Pt = 52.03%; Cl = 18.91% и	(M = 375.14) N = 7.46%

Любопытно, что при определении хлора в этом соединении наблюдалась та же самая картина, что и в случае с [PtCOPyCl₂], т. е. после разрушения комплекса лиганд осаждал только $\frac{2}{3}$ хлора, имеющегося в анализируемом веществе по расчету. При восстановлении вещества цинком в H₂SO₄ получено Cl—12.26 и 12.6%; при спекании с содой—13.59%; процент хлора повысился до 15.36 при окислении анализируемого вещества перекисью водорода перед восстановлением его цинком в H₂SO₄ и до 15.11 при окислении H₂O₂ перед спеканием с содой.

В стремлении получить более точные цифры при анализе этого вещества мы синтезировали его более 10 раз. Однако, несмотря на то, что осаждение пиридином идет очень гладко, вещество почти всегда чем-то немного загрязняется (возможно, PtPy₂Cl₂) и даже перекристаллизацией из спирта полностью очистить его не удается.

На это указывает и кристаллографическое определение [PtNOPyCl₂]. Под микроскопом в пробе различаются две фазы:

1. Первая фаза — основная масса пробы, очень мелкие кристаллы с яркой интерференционной окраской. Собираются в агрегаты.

$$N_g > 1.785; \quad N \quad 1.650.$$

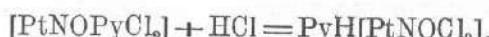
2. Вторая фаза — крупные кристаллы с яркой интерференционной окраской разнообразной формы.

$$N > 1.785; \quad N_m \quad 1.730; \quad N_p \quad 1.678.$$

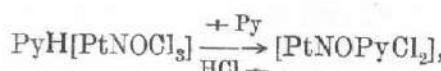
Угол погасания 30° (этих кристаллов немного).

Свойства [PtNOPyCl₂]

По внешнему виду — это мелкокристаллическое вещество светло-зеленого цвета. С разбавленной соляной кислотой на холоду реагирует слабо, при нагревании растворяется в течение нескольких минут, переходя в электролит:



Из охлажденного раствора пиридин снова осаждает исходный дихлорид. Следовательно, как и в случае этиленовых и карбонильных соединений, мы имеем дело с равновесием:



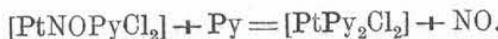
обусловленным в данном случае повышенной транс-активностью молекулы NO.

Существование этого равновесия уже указывает на то, что [PtNOPyCl₂] имеет транс-конфигурацию. Однако это можно доказать и другим путем.

Реакция Н. С. Курнакова для непосредственного определения конфигурации нитрозилипиридиндихлорида платины непригодна, так как тиомочевина немедленно вытесняет NO (так же, как этилен и CO) и образует характерный осадок [Pt₄Th]Cl₂ желтого цвета.

При растворении PtNOPyCl_2 в пиридине выделяются пузырьки газа и выпадает небольшой осадок бледно-желтого цвета. Прибавление дистиллированной воды способствует выделению осадка.

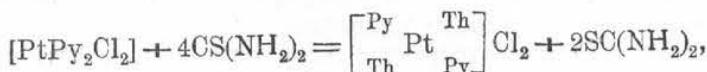
Бледно-желтый осадок оказался $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$, следовательно, реакция прошла по уравнению:



0.1202 г дали при прокаливании с H_2SO_4 0.0552 г Pt; Pt = 45.92%
Рассчитано для PtPy_2Cl_2 ($M = 424.23$)

Pt = 46.03%

Дипиридиндихлорид платины реагирует с тиомочевиной по уравнению:



выделяя белоснежное кристаллическое вещество.

Навеска 0.1001 г дала при прокаливании с H_2SO_4 0.0336 г Pt; Pt = 33.56%
Рассчитано для $[\text{PtPy}_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ ($M = 576.23$)
Pt = 33.88%

Значит, исследуемый дихлорид имеет транс-конфигурацию, которую он мог получить только по наследству от $[\text{PtNOPyCl}_2]$. О транс-форме $[\text{PtNOPyCl}_2]$ говорит и молярная электропроводность этого соединения, оказавшегося ионогенным:

$$\nu = 10\,000; \quad \mu_{60'} = 27.9; \quad M_{\text{эл}_{\text{рас}}} = 87.3.$$

Растворение вещества связано с процессом гидратации.

В горячем спирте $[\text{PtNOPyCl}_2]$ хорошо растворяется, чем можно воспользоваться для перекристаллизации; влаги не боится, горячей водой не разлагается.

Попытки получить $[\text{PtNOClPyCl}]$ (щис) не увенчались успехом. При обработке водного раствора пиридиновой соли Косса $\text{Me}[\text{PtPyCl}_3]$ окисью азота, через 2—3 часа на дне колбы появлялся небольшой мелкокристаллический осадок бледно-зеленого цвета.

При вытеснении NO углекислым газом осадок всякий раз резко зеленел. Синтез повторялся трижды с одинаковым результатом.

При анализе разных проб найдено Pt = 49.64%; 51.97% и 53.41%; Cl = 16.74% и N = 6.09%.

При обработке окисью азота в тех же условиях аммиачной соли Косса $\text{Me}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$ часа через 3—4 начинали появляться фиолетовые кристаллы в обильном количестве. Опыт повторялся дважды.

Промытое и высушенное до постоянного веса фиолетовое вещество содержало (в %):

	Pt	Cl	N
в первой пробе	68.4	17.59	8.07
во второй "	68.7	17.98	7.85

Хотя результаты анализа двух отдельно синтезированных проб совпадают, мы все-таки не решаемся приписать этому веществу какую-либо определенную формулу. Следует отметить, что при обработке аммиаком $\text{Me}[\text{PtNOCl}_3]$ тоже выпадает темнофиолетовый осадок, но очень незначительный. Предварительный анализ этого вещества показал, что в нем

содержится 66% платины. Более подробное исследование фиолетовых веществ намечается в будущем.

Получение нитрозильных соединений платины связано с большими трудностями, несмотря на то, что они более устойчивы, чем этиленовые и карбонильные. Дело в том, что они почти всегда содержат какие-то примеси, не поддающиеся отделению.

Эти осложнения в образовании нитрозильных комплексов вероятно связаны с электронной структурой окиси азота, имеющей нечетное число электронов во внешней оболочке.

При анализе нитрозильных комплексов приходится вводить лишние операции, а именно, разлагать навески вначале аммиаком или окислять перекисью водорода.

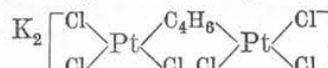
Однако, несмотря на все это, полученные нами соединения $[Pt(NH_3)_4]$, $[PtNOCl_3]_2$ и $[PtNOPyCl_2]$ всем своим поведением напоминают соответствующие этиленовые и карбонильные комплексы.

Закись азота N_2O не реагирует с хлороплатинитом, хотя последний выдерживался под N_2O около двух недель.

Видимо, N_2O , являясь по своей электронной конфигурации изостером CO_2 , подобно последней не имеет склонности к координационному присоединению.

С другой стороны, N_2 , хотя и является изостером CO , не реагирует с хлороплатинитом даже при давлении в несколько десятков атмосфер.*

Обработка азотом водных растворов $K[PtC_3H_6Cl_3]$ и



в только что названных условиях также не дала результатов, за исключением того, что бутадиеновая соль перешла в другую форму: $Me[PtC_4H_6Cl_3]$, но это, по всей вероятности, просто результат высокого давления.

ВЫВОДЫ

1. Получены нитрозильные соединения платины типа солей Цейзе: $[Pt(NH_3)_4]$, $[PtNOCl_3]_2$ и $[PtNOPyCl_2]$.

2. Определена транс-конфигурация $[PtNOPyCl_2]$, полученного по уравнению:



3. Установлено, что NO проявляет во внутренней сфере комплекса повышенную транс-активность.

ЛИТЕРАТУРА

- Morgan and Burstell. Inorganic chemistry. A survey of modern developments. Cambridge, 1938, p. 365.
- Zintl und Harder. Ber. 66, 760 (1933).
- Manchot und Enk. Lieb. Ann. 470, 275 (1929).
- Anderson. Z. anorg. Chem. 208, 238 (1932).
- Manchot u. Huttner. Ann. 372, 165 (1910).
- Roussin. C. r. 46, 224 (1858).
- Hoffmann. Ann. d. Chem. 312, 1 (1900).
- Werner et Karzer. Helv. chim. acta, 1, 54 (1918).
- Klaus. Lieb. Ann. 56, 257 (1845); 59, 234 (1846).
- Wintrebert. Ann. de chim. [7], 28, 132 (1903).
- Morgan and Burstell. Inorganic chemistry. A survey of modern developments. Cambridge, 1938, p. 364.
- Jørgensen. Z. anorg. Chem. 24, 158 (1900).

* Опыты проведены в Лаборатории высоких давлений ИОНХ АН СССР с любезного согласия В. Г. Тронева. Растворы солей находились под давлением азота от 1 до $1\frac{1}{2}$ мес. При этом они частично восстанавливались, и на поверхности появлялась тонкая платиновая пленка.