

А. В. БАБАЕВА

**СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЛАТИНЫ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 11 VI 1938)

Среди неорганических соединений, спектры поглощения которых изучаются в различных спектральных областях, особое внимание привлекают к себе комплексные соединения, теория которых разработана Вернером и его последователями. Эти соединения интересны потому, что они включают в себя все виды химической связи, и в решении проблем, связанных с природою связи, комплексные соединения играют немаловажную роль.

На основании имеющегося в литературе экспериментального материала, накопленного рядом исследователей, среди которых стоит указать Ганча, Лея, Самюэля, Лифшица, Шлезингера, Мида, Шибата, Успенского и др., а также теоретических соображений, следует заключить, что на характере спектров адсорбции комплексных соединений в различных спектральных областях должна сказываться не только природа центрального атома и внутрисферных заместителей, но также пространственная конфигурация комплекса и характер связи внутрисферных групп с центральным атомом.

Наши исследования имеют целью систематически проследить влияние на характер абсорбционного спектра в ультрафиолетовой области числа и положения amino-групп во внутренней сфере, характера и числа кислых заместителей и цис-, транс-изомерии.

Исследования ведутся на кварцевом спектрографе Фуесса при одновременном фотографировании спектра раствора и растворителя с последующим фотометрированием на микрофотометре Крюсса.

Объектами исследования являются комплексные соединения платины.

Соединения платины и металлов ее группы представляют наиболее удобные объекты для изучения различных вопросов, касающихся комплексных соединений, так как они обладают большей устойчивостью по сравнению с комплексными соединениями других металлов. Ряд закономерностей, характерных для комплексных соединений, каковыми являются закономерность Пейроне, Иергенсена, Н. С. Курнакова и гипотеза транс-влияния И. И. Черняева, выведен именно на платиновых соединениях.

Исходя из тетрамина платины $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$, мы синтезировали ряд соединений, в которых аммиак внутренней сферы последовательно замещался на кислые группы, и исследовали спектры абсорбции этих соединений (табл. 1).

Таблица 1

Объект исследования	Положение максимума полос в мμ						
$[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$						290	
$[(\text{NH}_3)_3\text{ClPt}]\text{Cl}$					335		281
$[(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Pt}]\text{Cl}$					335		282
$[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ цис		← 442			333	288	256
$[\text{NH}_3\text{Cl}_3\text{Pt}]\text{K}$	← 450				334		280
$[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$	← 453		340				282
$[\text{PtCl}_3\text{NO}_2]\text{K}_2$	← 450				332	287	267
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]\text{K}_2$	← 453				335		284
$[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$	← 453				334	289	264

Тетрамин $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$, как видно из приведенной таблицы и кривой, имеет в ультрафиолетовой области только одну характерную полосу поглощения с максимумом при 290 мμ.

Эта полоса не зависит от характера и числа внутрисферных заместителей. Она имеется как у тетрамина $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$, так и у хлороплатинита $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и у всех промежуточных соединений. Кроме того она обнаружена у цианидов железа, кобальта, хрома, рутения, родия и палладия.

При последовательном замещении аммиаков в тетрамине на кислые группы (хлор или нитрогруппу) появляется новая полоса абсорбции с максимумом между 335—340 мμ.

В литературе имеется указание на то, что присутствие внутрисферного хлора обуславливает появление полосы абсорбции с максимумом около 500 мμ. В большинстве случаев при присутствии координированного хлора в исследованных нами комплексах наблюдался крутой подъем кривой поглощения за пределами 450; так как максимум лежал очевидно в видимой области, то точно его положение мы определить не могли и обозначаем его положение поэтому стрелкой, указывающей направление в длинноволновую область. Подъем кривой абсорбции в конце, граничащем с длинноволновой областью, наблюдался и для случаев, где внутрисферным заместителем является не хлор, а нитрогруппа.

При увеличении числа кислых внутрисферных заместителей до трех и четырех появляется почти во всех исследованных объектах новый, не всегда отчетливый максимум около 400 мμ. Сравнительно узкая полоса абсорбции с максимумом около 265 мμ обнаружена у всех тех соединений, которые содержат азотсодержащую группу в роли кислого заместителя. Эту же полосу наблюдал Самюэль с сотрудниками у комплексных цианидов и, возможно, она обусловлена валентной связью через азот.

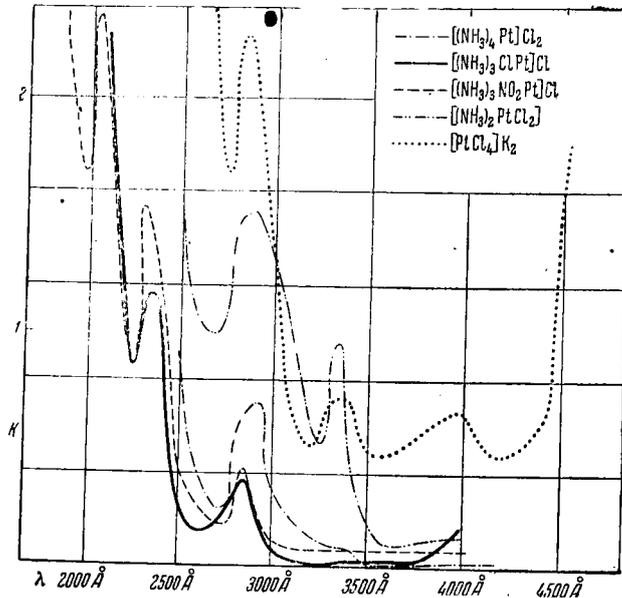
Этой полосы нет например у $[(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{Pt}]\text{Cl}$, но она имеется у соответствующего амида $[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}_3\text{Pt}]$ согласно переходу аммиака в кислую амидо-группу (табл. 2).

Таблица 2

Объект исследования	Положение максимума полос в мμ								
$[(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}$		442		(400)		335		284	267
$[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$	← 450		424		392	331		282	266
$[(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{ClPt}]\text{Cl}_2$	← 453					337		281	267
$[(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{ClPt}]\text{Cl}$	← 453			410		335		286	266
$[(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{Pt}]\text{Cl}$	← 452			402		338		285	272
$[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}_3\text{Pt}]$		442			395		325	285	272

При сравнении спектров абсорбции цис- и транс-изомеров двувалентной платины (табл. 3) мы не наблюдали резкого отличия в положении максимумов.

В ультрафиолете изомерия очевидно сказывается весьма незначительно, на что имеются указания и в литературе. Стоит все же отметить,



что молекулярные коэффициенты абсорбции у цис-соединений больше, чем у соответствующих транс-форм.

Таблица 3

Объект исследования	Положение максимума полос в мμ				
$[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$ цис		422	333	288	
$[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$ транс			338	278	
$[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$ цис	453	417	338	286	264
$[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$ транс		420	340	282	266
$[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$ цис		422	335	288	265
$[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$ транс		424	338	297	270

Из таблицы и соответствующих кривых абсорбции видно (в качестве примера приводится лишь несколько кривых), что величина заряда центрального атома не сказывается на характере спектра в ультрафиолетовой области.

В основном результаты наших исследований абсорбции света в ультрафиолетовой области спектра комплексными соединениями платины согласуются с данными, имеющимися в литературе для комплексных соединений других металлов. Однако делать какие-либо выводы пока преждевременно, так как экспериментальный материал далеко недостаточен. Необходимы дальнейшие исследования на большем числе объектов с продвижением возможно дальше в коротковолновую область спектра.

На основании наших скромных исследований, а также литературного материала все же очевидно, что появление новых полос в ультрафиолете-

вой области, приписываемое определенному компоненту комплекса, не принадлежит только ему. Разница энергий электронных термов вызывается определенной конфигурацией электронов, принадлежащих центральному атому и заместителям вместе, и всякий сдвиг полос по Паулингу надо видеть в изменении энергии координации, величина которой безусловно зависит как от центрального атома, так и от координированного радикала, и последовательное замещение одного радикала другим должно сопровождаться выигрышем или потерей энергии, что должно повлечь за собой изменение в положении полос абсорбции.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило .
13 VI 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Hantsch, ZS. f. phys. Chem., 84, 321 (1913). ² Hantsch, *ibid.*, 72, 375 (1910). ³ Hantsch, Ber. D. Ges., 50, 32, 1463 (1918). ⁴ Ley u. Winkler, Ber., 42, 3899 (1909). ⁵ Ley, Z. anorg. u. allgem. Chem., 164, 377 (1927). ⁶ Ley u. Ficken, Ber., 50, 11, 1123 (1918). ⁷ Ley u. Hegge, Ber., 48, 1, 71 (1915). ⁸ Lifschitz u. E. Rosenbohm, ZS. f. wiss. Photographie, 19, 198 (1920). ⁹ Lifschitz, *ibid.*, 16, 101 (1914). ¹⁰ Lifschitz u. Lourie, *ibid.*, 16, 211 (1917). ¹¹ Lifschitz u. Rosenbohm, ZS. f. phys. Chem., 97, 1 (1921). ¹² Samuel, ZS. f. Physik, 70, 43 (1931). ¹³ Samuel, A'Abdul Hafiz Khan u. Nazir Ahma, ZS. f. phys. Chem., 3, 22B, 421 (1933). ¹⁴ Samuel u. Adv. Rao R. Despaude, ZS. f. Physik, 80, 395 (1933). ¹⁵ Samuel u. Jubairu, Chem. C. B., 491 (1935). ¹⁶ Samuel, Trans. Faraday Soc., 31, 423 (1935). ¹⁷ Schlesinger u. M. Tapley, Journ. Am. Chem. Soc., 46, 276 (1924). ¹⁸ M. M. Jugi Schibata et G. Urbain, C. R., 157, 539 (1913). ¹⁹ Успенский с соудрн., Тр. Ин-та реактивов, вып. 13, 16, 48, 95 (1933). ²⁰ Успенский и Чибисов, Тр. Ин-та чистых хим. реактивов, вып. 4. ²¹ Mead, Trans. Faraday Soc., 30, 1052 (1934). ²² Johnson a. Mead, Nature, 131, 399 (1933).