

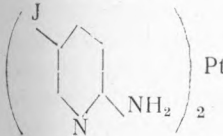
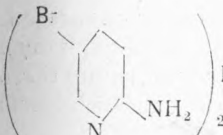
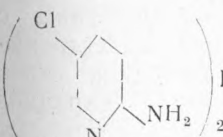
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. ШИДЛОВСКАЯ и Я. К. СЫРКИН, член-корреспондент АН СССР

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

Для выяснения степени полярности связи Pt — галоген нами были измерены дипольные моменты следующих соединений: $(\text{CH}_3)_3\text{PtCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{PtBr}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}$. Наряду с этими, измерены также дипольные моменты нескольких комплексных соединений двухвалентной платины. Электронная поляризация вычислена по атомным рефракциям. Для платины взята величина $8,88 \text{ см}^3$, согласно данным М. М. Яшкина ⁽¹⁾.

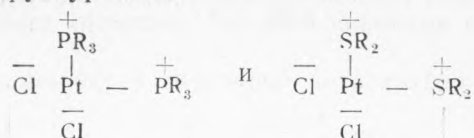
Полная сводка результатов приведена в таблице.

Соединение	Растворитель	Область исследованных концентраций в мол. долях	P_∞	$P_{\text{эл}}$	$P_{\text{ор}}$	$\mu \cdot 10^{18}$
$(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}$	Бензол	0,00214—0,00387	65,79	39,93	25,86	1,1
$(\text{CH}_3)_3\text{PtBr}$	Бензол	0,001528—0,001936	54,71	34,90	19,81	0,98
$(\text{CH}_3)_3\text{PtCl}$	Бензол	0,0013—0,00217	51,61	32	19,61	0,97
$\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$. . .	Бензол	0,000259—0,000342	75,43	37,55	37,88	(1,35)
$\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$. . .	Диоксан	0,00189—0,003033	202,31	37,55	164,76	2,81
 PtCl_2	Диоксан	0,000284—0,000311	1 289,3	99,3	1 190	7,56
 PtCl_2	Диоксан	0,00041—0,00039	1 175,3	89,3	1 086	7,22
 PtCl_2	Диоксан	0,000865—0,0010	1 355	83	1 272	7,82

Вследствие малой растворимости соединений $(\text{CH}_3)_3\text{Pt} - \text{Hal}$ ошибка в дипольном моменте может достигать $\pm 0,15$ Д. Полученные результаты, однако, указывают, что в этих соединениях дипольный момент лежит около 1 Д и что связь Pt — Hal в основном ковалентная. Следует указать, что для ионной связи Pt — Hal момент должен быть около 11 Д. В исследованных соединениях платина находится с состоянием d^2sp . Такой гибридизации отвечает либо неправильный тетраэдр ⁽²⁾, либо, по данным Дяткиной ⁽³⁾, симметрия C_{2v} . При этом две группы присоединены к платине под углом 180° на одной линии, а две другие группы лежат в плоскости, перпендикулярной к этой линии, и образуют между собой угол $\sim 100^\circ$. В случае правильной тетраэдрической конфигурации опытный момент равен векторной сумме мо-

ментов Pt—CH₃ и Pt—Hal. При неправильном тетраэдре результирующий момент трех групп Pt—CH₃ меньше момента одной связи Pt—CH₃ из-за увеличенного угла. Момент связи Pt—CH₃, повидимому, невелик. Во всяком случае, нет оснований полагать, что группа CH₃ является отрицательным концом диполя Pt—CH₃. Скорее, конечно, наоборот. Поэтому значение момента Pt—Hal, равное ~1 Д, является верхней границей. Вероятно, истинный момент связи Pt—Hal даже несколько меньше. Это показывает на преимущественную роль ковалентного состояния в связи Pt—Hal.

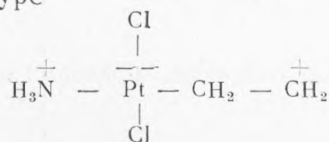
Известно, что Иенсен⁽⁴⁾ нашел большие моменты порядка 10 Д у цис-соединений PtCl₂(PR₃)₂ и PtCl₂(SR₂)₂, где R означает алифатический радикал, как CH₃, C₂H₅ и т. п. В этих соединениях платина находится в состоянии *dsp*² и образует четыре связи в плоскости. Найденные большие моменты не могут быть отнесены к связям Pt—Cl. Повидимому, в указанных соединениях большие моменты обусловлены наличием структур типа



в которых положительным концом диполя является фосфор или сера.

Наши опыты показывают, что когда большая часть момента локализована в связи Pt—Hal, то полярность незначительна.

Нами был измерен дипольный момент PtCl₂(NH₃)(C₂H₄). Растворимость этого соединения в бензоле очень мала. По данным А. Д. Гельман, это соединение имеет транс-конфигурацию. Если это соединение плоское с гидризацией *dsp*², то оно должно иметь небольшой момент соответственно структуре



В диоксане растворимость несколько больше, и момент повышен. Здесь наблюдается закономерность, известная в случае аминов, когда при наличии водорода, связанного с азотом и могущего частично быть положительным, дипольный момент повышен благодаря слабой связи с частично отрицательным кислородом диоксана.

Были измерены моменты комплексных соединений платины с 2-амино-5-галоген пиридинами. Укажем, что, по измерениям Сыркина и Барденштейн, дипольный момент 2-амино-5-хлор пиридина равен 2,88 Д; 2-амино-5-бром пиридина 2,89 Д, а 2-амино-5-иод пиридина 2,7. По мнению А. М. Рубинштейна, исследованные препараты имеют транс-конфигурацию. Однако большие опытные моменты (больше удвоенного значения моментов органических молекул, входящих в комплекс) легче могут быть поняты при предположении цис-конфигурации.

Авторы выражают благодарность А. Д. Гельман и А. М. Рубинштейну, предоставившим препараты для исследования.

Институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова,
Москва

Поступило
22 XI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Якшин, Диссертация ИОНХ, М., 1943. ² G. E. Kimball, J. Chem. Phys., 8, 188 (1940). ³ М. Е. Дяткина, Acta Physicochimica URSS, 20, 407 (1945). ⁴ K. A. Jensen, Z. anorg. u. allg. Chem., 225, 305 (1935); 229, 225 (1936).