

Член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН и В. И. БЕЛОВА

ДИАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

В настоящем сообщении изложены результаты измерения диамагнитной восприимчивости (в дальнейшем сокращенно обозначаемой Д. В.) ряда комплексных соединений четырехвалентной платины, содержащих бром во внутренней сфере. Результаты, относящиеся к другим соединениям, изложены в наших прежних публикациях (1).

Были приготовлены и измерены бромоплатинаты калия, аммония и натрия, затем смешанные хлоробромоплатинаты, возможные методы получения цис- и транс-изомеров которых любезно сообщены нам А. В. Бабаевой. Далее были получены геометрические изомеры дибромодиамминов, тетраминны и пентаминны, содержащие во внутренней сфере хлор и бром.

Результаты приведены в табл. 1. В первом столбце указано соединение, во втором — опытная удельная диамагнитная восприимчивость, в третьем — та же величина, пересчитанная на граммоль вещества, и в последнем столбце приведены восприимчивости, вычисленные в предположении аддитивности восприимчивостей отдельных инкрементов.

Рассматривая данные, полученные для смешанных хлоробромоплатинатов, видно, что в случае $K_2[PtBr_4Cl_2]$ разность значений Д. В. соединений, полученных разными методами, лежит в пределах возможных ошибок опыта. Это указывает на близкие восприимчивости разных изомеров (что подтверждается и в ряде других случаев), а также на то, что при разных методах получения образуется один и тот же продукт вследствие легкой перегруппировки атомов хлора и брома во внутренней сфере.

Можно полагать, что получаемые соединения при перекристаллизации из воды переходят в более устойчивую форму, которая сразу получается при совместной кристаллизации $2K_2[PtBr_6]$ и $K_2[PtCl_6]$. Ход реакции с этилендиамином позволяет предположить, что это транс-

Таблица 1

Вещество	Диамагнитная восприимчивость		
	—X·10 ⁶ удельн., опыт	—X·10 ⁶ молек., опыт	X—·10 ⁶ вычисл.
$K_2[PtBr_6]$	0,305	229,6	227,8
$(NH_4)_2[PtBr_6]$	0,316	224,6	224,6
$Na_2[PtBr_6]$	0,295	212,6	211,6
$K_2[PtBr_4Cl_2]$ -транс	0,307	203,8	211,0
$K_2[PtBr_4Cl_2]$ -цис	0,313	207,8	211,0
$K_2[PtBr_4Cl_2]$ *	0,313	207,8	211,0
$K_2[PtBr_2Cl_4]$ -транс	0,334	192,1	194,2
$K_2[PtBr_2Cl_4]$ -цис	0,319	183,5	194,2
$[Pt(NH_3)_2Br_4]$ -транс	0,313	171,8	169,2
$[Pt(NH_3)_3Br_4]$ -цис	0,311	170,7	169,2
$[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$	0,318	174,0	178,2
$[Pt(NH_3)_4Br_2]Br_2$	0,342	199,4	209,6
$[Pt(NH_3)_4(NH_2)Br]Br_2$	0,365	189,5	188,8
$[Pt(NH_3)_5Br]Br_3$	0,374	224,4	229,8
$[Pt(NH_3)_5Cl]Br_3$	0,386	214,5	221,4
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$	0,346	196,3	200,4
$Na_2[PtBr_6] \cdot 6H_2O$	0,352	291,7	287,2

* Получен совместной кристаллизацией $2K_2PtBr_6$ и K_2PtCl_6 .

форма. Расхождение цис- и транс- $K_2[PtBr_2Cl_4]$ превосходит обычную ошибку опыта. Согласно данным по растворимости этих соединений, полученным в лаборатории А. В. Бабаевой, Н. И. Ушаковой, устойчивое значение получается только для транс-формы. Образцы вещества, полученные другим методом, дают несовпадающие между собой результаты. Это указывает на то, что предполагаемый цис-изомер не является индивидуальным соединением.

Особо следует упомянуть водный хлоропентаммин платины. Л. А. Чугаев в своей известной работе ⁽²⁾ упоминает лишь о безводном пентаммине. Долгое время считалось, что эта соль кристаллизуется без воды. Мы выделили при медленной кристаллизации из растворов, подкисленных слабой соляной кислотой, новый вид этой соли в форме крупных кристаллов, похожих на хрусталь. Вначале мы предполагали, что это безводный гексамминохлорид (более высокого выхода которого мы и добивались), но анализ на азот и электропроводность полученного соединения указывают, что это водный хлоропентаммин платины. При анализе получены следующие результаты:

Найдено %: Pt 44,27 (средн. из 6 опытов), N 15,65 (средн. из 3 опытов), H_2O 3,89 (средн. из 3 опытов)
 $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: Pt 44,35, N 15,91, H_2O 4,09

Электропроводность раствора 0,001 мол/л составляет $422 \Omega^{-1}$ см. Данные Л. А. Чугаева для безводного пентаммина 404.

Таким образом, нами, повидимому, был получен водный пентаммин. Следует отметить, что эта соль более устойчива, чем безводный пентаммин, так как при хранении в течение нескольких месяцев она не желтеет подобно последнему. Несколько образцов этой соли были подвергнуты кристаллохимическому исследованию Г. Б. Бокием. Предварительные данные об этом веществе имеются в статье ⁽³⁾.

Представляет интерес выяснить, насколько полученные значения Д. В. подчиняются правилу аддитивностей. Если принять значения Д. В. отдельных связей для соединений четырехвалентной платины, найденные нами ранее ⁽¹⁾, а именно: Pt— NH_3 $18,6 \pm 0,6$; Pt—Cl 24,6; Pt— NH_2 11,5, а также значения Д. В. для отдельных ионов: K^+ 14,9; Na^+ 6,8; NH_4^+ 13,3; NO_3^- 18,9; Cl^- $23,4 \pm 1,3$ и Br^- $34,6 \pm 1,6$, наконец, для воды 12,6, то можно найти значение Д. В. Pt—Br в комплексных соединениях четырехвалентной платины. При этом получается величина 33.

В последнем столбце табл. 1 приведены значения Д. В., вычисленные в предположении аддитивности. В большинстве случаев наблюдается совпадение с опытом в пределах нескольких процентов. Отклонения наблюдаются в случае нескольких соединений, для которых есть заметная разница Д. В. цис- и транс-изомеров.

Следует вообще отметить, что в случае ионов Cl^- , Br^- и J^- Д. В. отклоняются от среднего значения на $\pm 1,6$. Примерно такое же отклонение может наблюдаться и в связях Pt—Br. Укажем, наконец, что среднее значение Д. В. связи Pt—Br меньше значения Д. В. иона брома. Если бы связь Pt—Br была чисто ионной, то ее Д. В. была бы больше, чем Д. В. Br^- . Это находится в согласии с нашими прежними данными о том, что в комплексных соединениях как двух-, так и четырехвалентной платины связи в значительной мере ковалентные.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР

Поступило
11 VIII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. К. Сыркин и В. И. Белова, ЖФХ, 23, 664 (1949); Изв. сектора платины, в. 24, 70 (1949). ² Л. А. Чугаев, Изв. Ин-та платины, в. 4, 3 (1926). ³ Г. Б. Бокий, Вести. Моск. гос. ун-та, 11, 155 (1948).