

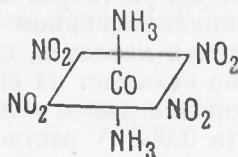
С. Н. АНДРЕЕВ и В. Г. ХАЛДИН

**О ПРОЯВЛЕНИИ ТРАНС-ВЛИЯНИЯ В АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pt (IV) ХЛОРАМИНОВОГО РЯДА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 15 IV 1953)

Среди многочисленных попыток интерпретировать электронные спектры поглощения комплексных соединений металлов вставных декад периодической системы Д. И. Менделеева (1-8) выделяется работа Суеда (9), в которой автору удалось показать, что при изучении абсорбции длинноволновой ультрафиолетовой радиации комплексными ионами вида  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_y]^{3-y}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{+3}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_x(\text{NO}_2)_y]^{3-y}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{+3}$  ( $x + y = 6$ ) транс-группировки  $A_1 - \text{Co} - A_2$ ,  $A_1 - \text{Cr} - A_2$  (где  $A_1$  и  $A_2$  — внутрисферные заместители, находящиеся в транс-положении) можно рассматривать как самостоятельно поглощающие центры.

Так, коэффициенты погашения света  $\epsilon^\lambda$  в области «второй» полосы поглощения комплексного иона вида



могут быть представлены в виде суммы

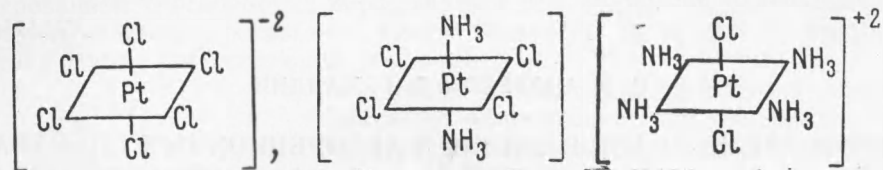
$$\epsilon^\lambda = \epsilon_{\text{NH}_3-\text{Co}-\text{NH}_3}^\lambda + 2\epsilon_{\text{NO}_2-\text{Co}-\text{NO}_2}^\lambda,$$

где  $\epsilon_{\text{NH}_3-\text{Co}-\text{NH}_3}^\lambda$  и  $\epsilon_{\text{NO}_2-\text{Co}-\text{NO}_2}^\lambda$  — «характеристические коэффициенты поглощения» транс-группировок  $\text{NH}_3 - \text{Co} - \text{NH}_3$  и  $\text{NO}_2 - \text{Co} - \text{NO}_2$ , численное значение которых можно получить, разделив на 3 молярные коэффициенты погашения света комплексами  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$  и  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{-3}$ .

Обращает на себя внимание хорошее совпадение рассчитанных таким путем кривых поглощения с данными, получающимися в опыте. Особенно интересна работа Суеда в том смысле, что транс-группировки, входящие в состав комплексного соединения, рассматриваются автором как независимые в энергетическом отношении части молекулы, каждая из которых характеризуется определенным значением квантов возбуждения  $h\nu$  и вероятностью захвата их. Подобное предположение находится в полном соответствии с теорией транс-влияния И. И. Черняева (10-11), согласно которой лабильность адденда в комплексе в весьма значительной степени определяется химической природой стоящего в транс-положении к нему внутрисферного заместителя.

В работе, проведенной на растворах хлороплатината калия, соли Жерара и соли Гро, мы поставили себе цель проверить положение Суеда о независимости поглощения света транс-группировками в области второй (лежащей в длинноволновой области ультрафиолета) полосы поглощения, а также выяснить механизм фотохимического процесса, протекающего при поглощении комплексным соединением света длины волны, отвечающей абсорбционной полосе.

Исходя из структурных формул, взятых нами комплексов,



а также из того, что комплекс  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$  поглощает свет  $\lambda < 280 \text{ м}\mu$ , т. е. «характеристическое поглощение» света транс-группировки  $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3$  в области  $400-280 \text{ м}\mu$  равно нулю, можно предполагать, что: 1) все три комплексных соединения должны иметь в длинноволновом ультрафиолете совершенно одинаковые, в смысле положения в спектре, полосы поглощения; 2) интенсивность полос будет максимальной для хлороплатината и минимальной для соли Гро; 3) в области этой полосы поглощения отношение численных значений коэффициентов поглощения хлороплатината, соли Жерара и соли Гро равно отношению числа транс-группировок  $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ , входящих в состав комплекса, т. е.

$$\epsilon_{\text{PtCl}_6}^{\lambda} : \epsilon_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4}^{\lambda} : \epsilon_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2}^{\lambda} = 3 : 2 : 1.$$

Спектры поглощения водных растворов перечисленных соединений измерялись нами на аутоколлимационном спектрофотометре СФ-11, растворы подкислялись соляной кислотой, так как гидролиз комплексных соединений значительно искажает их спектр, как видно из рис. 1.

Кривые поглощения хлороплатината калия и соли Жерара (в  $2N$  растворе  $\text{HCl}$ ) и соли Гро (в  $0,005 N$  растворе  $\text{HCl}$ ), взятые как сред-

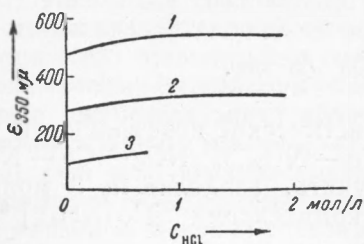


Рис. 1. Изменение коэффициентов поглощения света  $\epsilon$  растворами комплексных соединений в функции кислотности раствора.  
1 —  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , 2 —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  
3 —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$

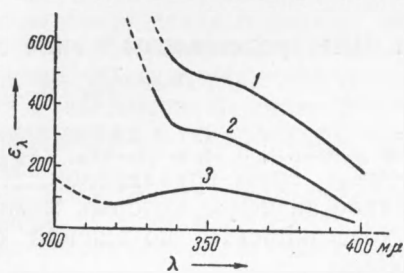


Рис. 2. Кривые поглощения света растворами.  
1 —  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , 2 —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  
3 —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$

нее многократных измерений, представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, все три комплекса имеют полосы поглощения при  $350-370 \text{ м}\mu$ , совпадающие по спектральному положению. Интенсивность поглощения, как и предполагалось, возрастает от соли Гро к хлороплати-

нату калия, отношение же численных значений молярных коэффициентов погашения не равно отношению 3:2:1, но близко к нему:

$$\varepsilon_{\text{PtCl}_6}^{\lambda} : \varepsilon_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4}^{\lambda} : \varepsilon_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2}^{\lambda} = 3 : 1,8 : 0,7,$$

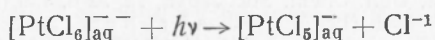
что можно объяснить перекрытием исследуемой полосы с длинноволновым крылом третьей полосы поглощения комплексов.

Размытый, диссоциационный характер исследованной нами полосы поглощения дает возможность предполагать, что поглощение света  $\lambda \geq 350-360$  м $\mu$  раствором комплекса связано с фотодиссоциацией последнего. Поэтому мы решили исследовать свойства растворов, облученных ультрафиолетовым светом.

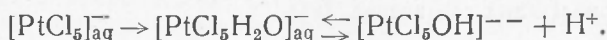
Предварительное сопоставление свойств растворов взятых нами комплексов, подвергавшихся облучению в течение 3—4 час., со свойствами растворов, находившихся то же время в темноте, показало резкое различие в химическом поведении их. Так, необлученный раствор  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  дает с  $\text{AgNO}_3$  осадок телесно-розового цвета; при прибавлении к раствору КJ красная окраска развивается медленно и достигает максимума примерно через 10 мин. Электропроводность раствора  $\lambda_{1024} = 409 \text{ ом}^{-1}$ , рН 6,03. Раствор, подвергавшийся облучению, дает с  $\text{AgNO}_3$  осадок кирпично-красного цвета, смешанный с хлопьями  $\text{AgCl}$ ; при прибавлении к раствору КJ мгновенно появляется интенсивная красно-фиолетовая окраска,  $\lambda_{1024} = 1270 \text{ ом}^{-1}$ , рН раствора 2,73.

Те же явления, но менее ярко выраженные, можно наблюдать и при гидролизе  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , протекающем при 12—14-часовом кипячении в запаянной ампуле раствора хлороплатината. Аналогично ведут себя водные растворы солей Жерара и Гро.

Приведенные данные говорят в пользу предположения о том, что поглощение водными растворами комплексных соединений ультрафиолетовой радиации связано с первичным актом фотодиссоциации комплексного иона согласно схеме:



с последующими процессами:



В описанных выше опытах ультрафиолетовая радиация выделялась из излучения ртутно-кварцевой лампы стеклом УФС-1; детальное исследование установленного нами явления требовало изучения квантовых выходов продуктов фотохимических реакций. Эта работа была проведена нами по следующей схеме. Исследуемый раствор комплекса помещался в кювету длиной 5 см, снабженную кварцевыми окнами, и при непрерывном перемешивании облучался монохроматическим светом, выделенным из излучения лампы ПРК-2 при помощи монохроматора ЛИТМО с кварцевой призмой. Абсолютные значения энергии световых потоков, поглощенных растворами, измерялись радиационным термоэлементом Козырева чувствительностью в 0,6 в/вт; рН растворов до и после облучения измерялись стеклянным электродом.

Найденные нами значения квантовых выходов  $K_{\lambda}$  сведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	$K_{364 \text{ м}\mu}$	$K_{352 \text{ м}\mu}$	$K_{280 \text{ м}\mu}$	$K_{260 \text{ м}\mu}$
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ . . . . .	0,21	0,11	0	0
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ . . . . .	0,60	0,23	0	0
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ . . . . .	0,37	0,18	0	0

Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что поглощение света в области полосы, лежащей при  $\lambda = 350-360$  м $\mu$ , общей для всех трех взятых нами комплексов, связано с фотодиссоциацией внутренней сферы комплексного соединения. Поглощение же света  $\lambda < 340$  м $\mu$  не связано с диссоциацией молекул, несмотря на то, что в этой области изучавшиеся нами комплексные соединения имеют интенсивные полосы поглощения, характеризующиеся  $\epsilon_{\lambda} = 10^4$  см<sup>2</sup>/моль.

Из положения в спектре диссоциационной полосы поглощения исследованных нами комплексов можно оценить среднее значение энергии отрыва иона хлора (находящегося в транс-положении по отношению к иону Cl<sup>-</sup>) от комплекса величиной порядка 3,50 эв или 80,5 ккал/моль.

Проведенная работа показывает, что растворы хлороплатината калия, соли Жерара и соли Гро имеют диссоциационную полосу поглощения, расположенную в области 350—370 м $\mu$ . Вероятность поглощения лучистой энергии длины волны  $\lambda = 350-370$  м $\mu$  молекулами перечисленных комплексов пропорциональна числу транс-группировок Cl—Pt—Cl, составляющих внутреннюю сферу комплекса. При изучении явления фотодиссоциации комплексных соединений, взятых нами, транс-группы Cl—Pt—Cl можно рассматривать как изолированные поглощающие центры, т. е. энергия отрыва адденда от подобной группы определяется химической природой внутрисферного заместителя, находящегося в транс-положении к нему.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
12 III 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Бабаева, Изв. сектора платины, в. 16, 87 (1939); в. 20, 115 (1946).  
<sup>2</sup> R. Luther, A. Nikolopoulos, Z. phys. Chem., **82**, 361 (1913). <sup>3</sup> A. Mead, Trans. Farad. Soc., **30**, 1052 (1934). <sup>4</sup> Inoue Toshi, J. Chem. Soc. Japan, **54**, 658 (1933). <sup>5</sup> R. Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Japan, **13**, № 6, 436 (1938). <sup>6</sup> J. Schibata, J. Chem. Soc. Japan, **36**, 1245 (1915). <sup>7</sup> J. Abraham, Acta Chem. Min. et Phys., **6**, 272 (1938). <sup>8</sup> A. Kiss, Z. phys. Chem., **188** (A), 27 (1941). <sup>9</sup> H. Sueda, Bull. Chem. Soc. Japan, **12**, № 5, 188 (1937). <sup>10</sup> И. И. Черняев, Изв. сектора платины, в. 4, 213 (1926). <sup>11</sup> И. И. Черняев, там же, в. 5, 118 (1927). <sup>12</sup> А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1945.