

А. В. БАБАЕВА

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сообщение 2-е

1. Хлорометаллаты платиновой группы

У большинства известных комплексных соединений различных металлов, как мы уже имели случай указать ранее (1), спектры поглощения исследованы сравнительно слабо. Наиболее полно представлено в литературе изучение спектров абсорбции комплексных соединений кобальта.

Многие авторы, занимавшиеся этим вопросом, приходят к заключению, что в спектре поглощения каждого комплексного соединения, в области длин волн между 7000 и 2000 Å, имеются три полосы абсорбции.

Первая, самая длинноволновая полоса, лежащая в видимой или на грани с ультрафиолетом области и считающаяся самой характерной полосой поглощения комплексных соединений, не получила идентичного истолкования у различных авторов. Так, Люттер и Николополос (2), Шателев-Лаволи (3), Кисс и Жеренда (4), Цеглели Домокощ (5) утверждают, что первая полоса обязана своим происхождением природе координированных групп, так как она очень чувствительна к замещению последних. Сила связи заместителя с центральным ионом, по мнению этих авторов, решает вопрос о цвете соединений. Константы этой полосы являются мерой, хотя бы и грубой, устойчивости комплексных соединений.

Однако большинство исследователей, среди которых следует отметить Шибата и Урбэна (6), Фромгерца (7), Лифшица и Розенбома (8), Лесгейма (9), Мида (10), Кюна и Бейна (11), Тчуихида (12) и др., полагают, что первая полоса обусловлена электронными возбуждениями в незаполненной оболочке центрального иона, присущей элементам переходных групп. Эффект же замещения координированных групп на первой полосе объясняется тем, что энергетические уровни электронных переходов определяются природою внутрисферных заместителей. Отрицательные поля заместителей понижают эти переходы и тем больше, чем сильнее поле.

Самюэль (13), Матье (14), Мид (10), Инуэ (15) и другие авторы подчеркивают, что на положении и характере первой полосы должен сказываться характер центрального иона и заместителя.

Соображения о происхождении второй, более коротковолновой полосы не встречают разногласий. Исследователи полагают, что за ее появление, положение и интенсивность ответственна сила связи между центральным атомом и заместителями.

Замещение внутрисферных групп и атомов друг другом идет в сторону увеличения энергии координации, и, следовательно, положение максимума абсорбции второй полосы может являться мерой устойчивости комплексного соединения. „Появление этой полосы, — пишет Тчуихида (17), —

обязано своего рода неполной обратимой диссоциации заместителя и может служить мерой координационной связи. Это вторая полоса поглощения должна иметься у всех комплексных соединений. Она является их важнейшей характеристикой".

Бозе и Датта (18) также высказали мысль, что перемещение первой и второй полос при изменении природы координированных заместителей обусловлено расходом энергии на то, чтобы центральный ион освободился от радикалов, так как только при этих условиях центральный ион может абсорбировать.

В настоящее время имеется много данных считать, что положение и интенсивность двух полос, считая от красного конца спектра, зависят одновременно и от природы центрального атома и от природы координированных заместителей.

Что касается третьей полосы поглощения в спектре абсорбции комплексных соединений, то вопрос о ее происхождении в литературе освещен мало. Японские исследователи Шибата (19) и Тчуихида (20) считают что она должна появляться в спектре поглощения только тех соединений, которые имеют кислые заместители в трансположении. Шибата даже, утверждает на основании рассмотрения кривых поглощения нитроамиачных соединений кобальта, что появление третьей полосы обязано наличию нитрорадикалов в трансположении.

Однако, опыт исследования спектров абсорбции других комплексных соединений показывает, что появление третьей полосы абсорбции не всегда связано с наличием трансконфигурации кислых заместителей. Имеется не мало случаев, когда присутствие пары трансрасположенных заместителей не вызывает появления третьей полосы в указанном участке длин волн.

В последние годы венгерские исследователи Кисс (21), Цегледи (22), Чоцан (23), Абрагам (24) делают попытку увязать появление полос поглощения комплексных соединений металлов железной группы с определенными электронными переходами. Появление первой, самой длинноволновой полосы они связывают с переходом на высший уровень $4p$ электронов связи. Вторая полоса, по их мнению, обязана возбуждению $4s$ электронов, а третья обусловлена возбуждением $3d$ электронов связи. Возбуждение собственных $3d$ электронов центрального иона связывается авторами с появлением четвертой полосы поглощения, полосы "электронного сродства", находящейся в коротком ультрафиолете. Однако, в эти представления не укладывается опытный материал по спектрам поглощения, полученный для комплексных соединений металлов платиновой группы.

Спектры поглощения комплексных соединений благородных металлов систематически не исследовались. Имеются лишь кривые светопоглощения отдельных соединений. Поставив себе целью систематическое изучение светоабсорбционной способности комплексных соединений, мы исследовали большой ряд комплексных соединений благородных металлов и в первую очередь хлористые ацидокомплексы платины, иридия, родия и палладия, частично изученные ранее другими авторами.

Область исследования простиралась от 600 до 220 мк. Кривые поглощения получались по методу Шейбе с применением гюфнеровского ромба и вращающегося сектора с 120 об/сек. Источником излучения служила вольтова дуга между железными электродами. Молекулярные коэффициенты поглощения вычислялись по формуле

$$\epsilon cd = \lg \frac{100}{n},$$

где ϵ — молекулярный коэффициент абсорбции, n — отверстие сектора в градусах, c — молярная концентрация, d — толщина светопоглощающего

слоя. Исследованию подвергались водные растворы концентрации от 0.02 до 0.001 моля, которые снимались через 30—40 мин. после их приготовления. Во избежание гидролиза растворы подкислялись разбавленной соляной кислотой, так же как и чистый растворитель, находящийся в параллельно расположенной кварцевой кювете. Спектр получался с помощью кварцевого спектрографа Хильгера (средняя модель).

В спектре поглощения 0.01 молярного раствора хлорородиата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаружены сравнительно далеко стоящие друг от друга две полосы поглощения с максимумами при $\lambda_1 = 490 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_1 = 1.02$) и $\lambda_2 = 390 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_2 = 1.04 \text{ m}\mu$). На ветви кривой поглощения, уходящей в область коротковолнового ультрафиолета, обозначается окломаксимум для третьей полосы при $240 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_3 = 3.10$).

Самюэль и Деспанде (25) исследовали светопоглощение хлорородиатом натрия. Они нашли, что это соединение характеризуется двумя полосами абсорбции с максимумами при 392 и $280 \text{ m}\mu$. Кроме того, в длинноволновой области имеется изгиб, свидетельствующий о наличии еще одной полосы с окломаксимумом при $503 \text{ m}\mu$.

У хлорородиата калия K_3RhCl_6 Самюэлем обнаружены две полосы: при 495 и $390 \text{ m}\mu$.

Спектр поглощения 0.005 молярного раствора хлоропалладита аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ состоит из широкой полосы с окломаксимумом при $450 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon = 2.18$). Эта полоса перекрывается другой более узкой полосой, максимум которой находится при $427 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_2 = 2.24$). Кроме того, имеется еще полоса с окломаксимумом при $302 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_3 = 2.86$). На нее налегает ветвь следующей коротковолновой полосы. Ганч (26) для хлоропалладита калия приводит одну длинноволновую полосу, максимум которой находится между 453 и $445 \text{ m}\mu$. По данным Самюэля (27), в спектре водного раствора этого соединения имеются три полосы при 430, 303 и $240 \text{ m}\mu$.

Хлороиридит аммония $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характеризуется тремя полосами поглощения, две из которых $\lambda_2 = 418 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_2 = 2.01$) и $\lambda_3 = 359 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_3 = 1.93$) имеют четко очерченные максимумы. Первая же, самая длинноволновая для этой области длин волн, полоса перекрывается второй полосой, и для нее приводится только окломаксимум, находящийся при $\lambda_1 \sim 480 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_1 \sim 1.54$). В коротковолновом ультрафиолете коэффициенты поглощения сильно возрастают.

Исследовались растворы от 0.03 до 0.005 молярной концентрации.

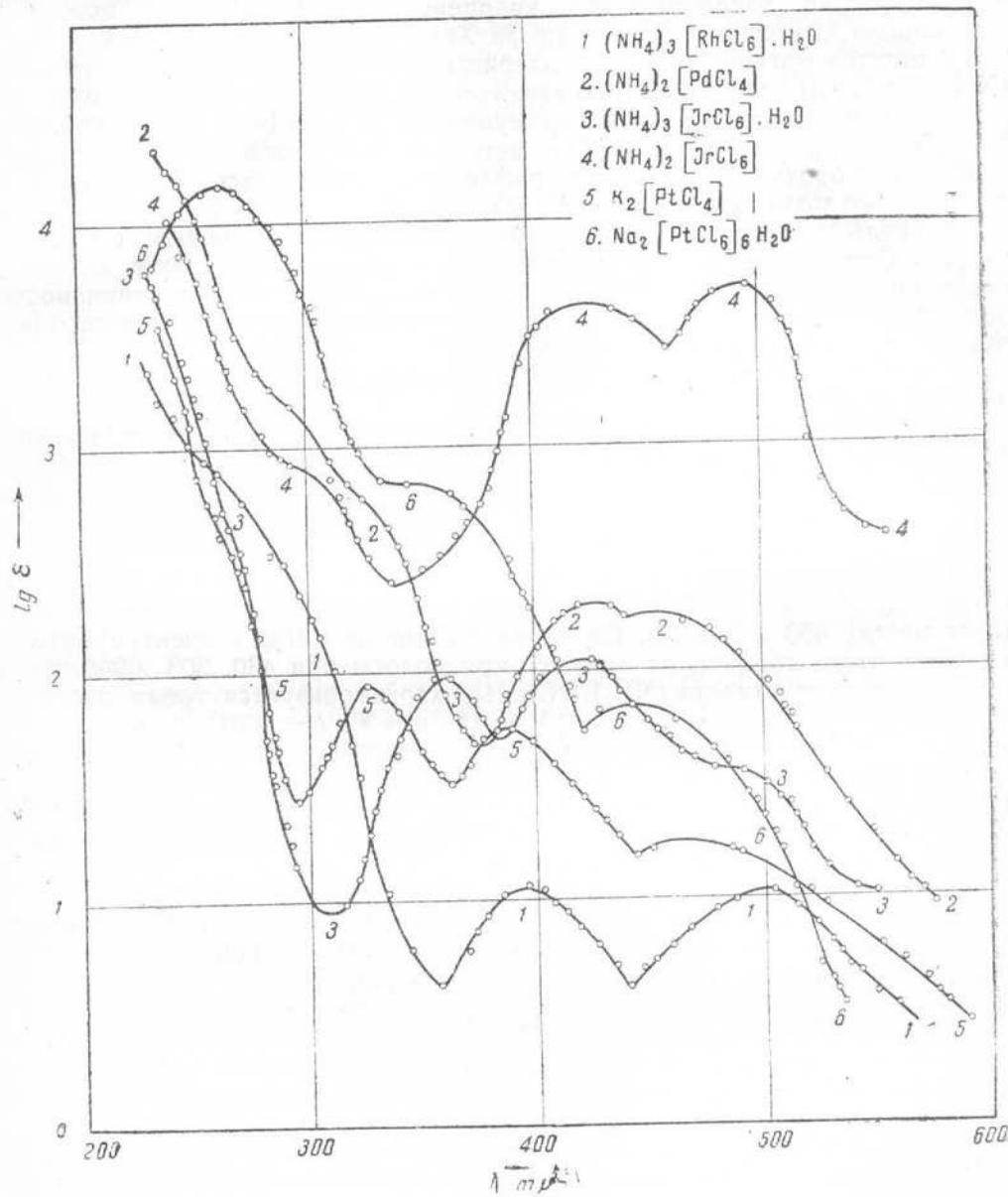
В спектре поглощения 0.002—0.005 молярных растворов хлороиридата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ имеются также три полосы абсорбции. Первые две близко расположены друг к другу. Максимумы их находятся при $\lambda_1 = 490 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_1 = 3.64$) и $\lambda_2 = 424 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_2 = 3.58$). Коэффициенты поглощения максимума весьма близки. На уходящей в область коротковолнового ультрафиолета ветви при $286 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon = 3.23$) имеется изгиб, свидетельствующий о существовании в этой области длин волн третьей полосы абсорбции.

При исследовании светопоглощения раствора хлорплатинита калия K_2PtCl_4 в области длин волн 600—275 $\text{m}\mu$ применялись 0.03 молярные растворы. Для исследования при более коротких длинах волн готовились растворы в 0.003 моля. На кривой поглощения этого соединения имеются три максимума:

$\lambda_1 = 470 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_1 = 1.22$), $\lambda_2 = 392 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_2 = 1.72$), $\lambda_3 = 328 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_3 = 1.90$), и круто поднимающаяся в область коротковолнового ультрафиолета ветвь с изгибом около $260 \text{ m}\mu$ (при $\lg \epsilon \sim 2.6$).

Спектр поглощения хлорплатината натрия $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ состоит из трех частично перекрывающих друг друга полос. Максимумы их находятся при $\lambda_1 = 440 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_1 = 1.78$), $\lambda_2 = 348 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_2 = 2.78$), $\lambda_3 = 264 \text{ m}\mu$ ($\lg \epsilon_3 = 4.13$). Исследовались растворы от 0.02 до 0.001 моля.

Светопоглощение хлороплатинатом калия изучалось Ганчем (28), который обнаружил у этого соединения две полосы абсорбции—одну при $\lambda = 420 \text{ м} \mu$ и вторую при $\lambda = 300 \text{ м} \mu$ — и Тчухида (12), нашедшим три полосы с максимумами при 448.357 и 259 $\text{м} \mu$.



Фиг. 1

Из табл. 1 и кривых (фиг. 1) следует, что все подвергавшиеся исследованию хлорметаллаты платиновой группы имеют в спектре поглощения, в видимой и ультрафиолетовой области, до 220 $\text{м} \mu$, три полосы абсорбции.

Анализируя положение максимумов кривых и сравнивая полученные результаты с известными для комплексных соединений металлов железной группы, можно утверждать, что изменение центрального иона сказывается на расположении всех полос поглощения и особенно первых двух,

Таблица 1

Соединение	λ_1	$\lg \varepsilon_1$	λ_2	$\lg \varepsilon_2$	λ_3	$\lg \varepsilon_3$	λ_4	$\lg \varepsilon_4$
$(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	499	1.02	390	1.04	(240)	(3.10)	—	—
$(\text{NH}_4)_3\text{PdCl}_4$	450	2.18	427	2.24	302	2.86	—	—
$(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	450	1.54	418	2.01	359	1.93	—	—
$(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$	490	3.64	424	3.58	286	3.23	—	—
K_2PtCl_4	470	1.22	392	1.72	328	1.91	(259)	(2.80)
$\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	440	1.78	349	2.78	264	4.15	—	—

считая от красного конца спектра. В одном и том же периоде элемент с большим атомным номером образует комплексное соединение, обладающее поглощением в области более коротких длин волн, чем элемент с меньшим атомным номером.

Так, положение максимумов поглощения палладиевого комплекса находится при меньших длинах волн, чем родиевого, платинового — при меньших, чем иридиевого, никелевого — при меньших, чем кобальтового, и кобальтового — при меньших, чем железного, как это видно из работ Самюэля с сотр. (13) над цианидами кобальта железа и никеля. Этот сдвиг максимумов полос у одинаково построенных соединений, с одними и теми же внутрисферными заместителями следует объяснить в первом приближении большей или меньшей возбудимостью незаполненных d -оболочек. Чем более заполнена эта промежуточная оболочка, тем она менее легко возбудима и тем большую энергию нужно затратить для ее возбуждения, а следовательно, для этого процесса абсорбируется энергия, несомая более коротковолновыми лучами.

Сопоставляя положение максимумов полос абсорбции комплексных соединений, обладающих одним и тем же центральным атомом, но в разных степенях окисления, можно заметить, что в большинстве случаев соединения с центральным атомом высшей валентности дают максимумы полос, несколько смещенные в область более коротких волн, по сравнению с таковыми же для соединений с центральным атомом низшей валентности (табл. 2).

Таблица 2

Соединение	λ_1	λ_2	λ_3
$\text{K}_4\text{Cr}(\text{CN})_6$	383	307	261 ¹
$\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$	374	280	269 ¹
$\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$	316.5	287.5	267 ¹
$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$	309.0	287.0	257 ¹
K_2PtCl_4	470	392	328
$\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	440	348	264
$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$	450	427	302
K_2PdCl_6	445	340	280

Этот факт говорит о несколько большей фотохимической устойчивости соединений, обладающих центральным ионом в высшей степени окисления, что согласуется также с их большей химической устойчивостью.

¹ Данные Самюэля (13).

2. Ацидо- и аминокомплексы двухвалентной платины

О влиянии природы внутрисферных заместителей на положение максимумов полос поглощения мы уже имели случаи указать в нашем предварительном сообщении (1). Деформируемость заместителя играет существенную роль в вопросе местоположения полос поглощения на шкале длин волн. Заместители с большим дипольным моментом должны давать больший эффект перемещения полос, чем заместители с меньшим моментом.

Рядом работ установлен порядок сдвига полос абсорбции в сторону длинноволнового конца спектра под влиянием природы заместителя, так называемый батохромный ряд: NO_2 , NH_3 , ONO , H_2O , NCS , NO_3 , SO_4 , OH , C_2O_4 , CO_3 , Cl , CrO_4 , Br , J . В этом ряду наибольший сдвиг в длинноволновую сторону спектра обусловливает присутствие в комплексе иода и наиболее коротковолновое положение полос — нитрогруппа. Этот ряд имеет указанный порядок для первой полосы поглощения. Для второй полосы два первых члена ряда стоят в обратном порядке.

Нами изучались кривые светопоглощения комплексных соединений двухвалентной платины, содержащих во внутренней сфере одинаковые кислые или нейтральные заместители. Во избежание гидролиза к водным растворам исследуемых соединений (концентрация 0.05—0.001 моля) в большинстве случаев добавлялось небольшое количество раствора электролита с одноименным с внутрисферным заместителем ионом (табл. 3).

Таблица 3

Соединение	λ_1	$\lg \varepsilon_1$	λ_2	$\lg \varepsilon_2$	λ_3	$\lg \varepsilon_3$	λ_4	$\lg \varepsilon_4$
K_2PtBr_4	—	—	450	1.68	395	2.11	(310)	(2.44)
K_2PtCl_4	470	1.22	392	1.72	328	1.91	(260)	(2.80)
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{NCS})_4$	—	—	360	3.73	288	4.34	—	—
$(\text{ThiO})_4\text{PtCl}_2$	—	—	(320)	(2.84)	—	—	—	—
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	313	2.66	—	—	—	—
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	280	3.58	—	—	—	—
$(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—	282	1.53	—	—	—	—

У бромоплатината калия найдены три полосы абсорбции, но, судя по окраске, у этого соединения надо ожидать еще одну полосу в видимой области. Полоса с максимумом при 450 $\text{m}\mu$ является, следовательно, второй полосой поглощения.

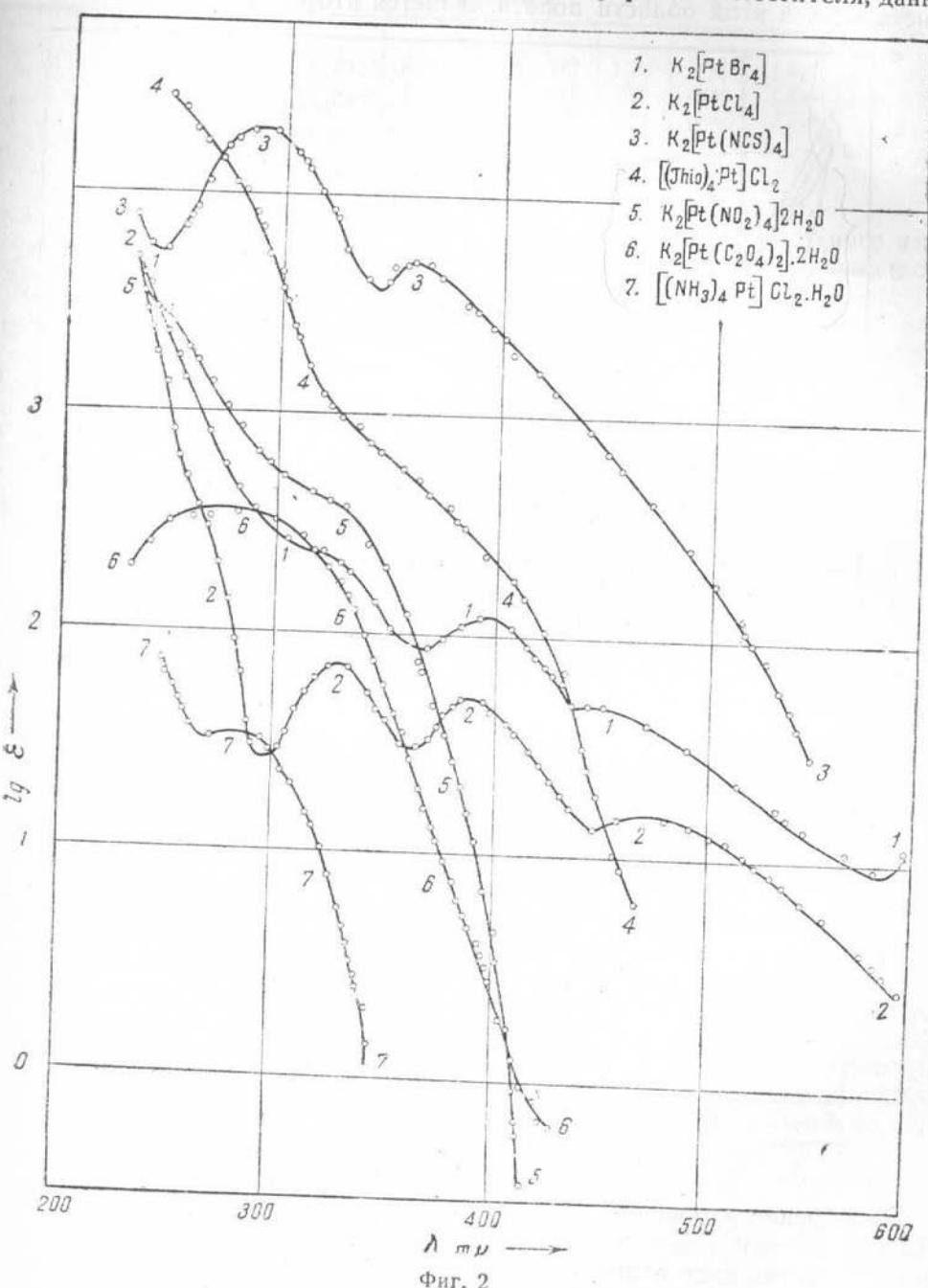
В спектре хлороплатината имеются три четко выраженные полосы и одна размытая с окломаксимумом при 260 $\text{m}\mu$. На кривой светопоглощения она представлена изгибом. Аналогичный изгиб имеется и на кривой бромоплатината калия.

Роданоплатинит $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NCS})_4$ характеризуется двумя полосами абсорбции. Более коротковолновая полоса, вероятно, обусловлена ионом NCS' , так как последний имеет селективную абсорбцию при 270 $\text{m}\mu$.

У окрашенного в желтый цвет тиомочевинного соединения $[(\text{ThiO})_4\text{Pt}]Cl_2$ кривая светопоглощения не имеет четко выраженных максимумов. Она состоит из двух ветвей налегающих друг на друга полос.

$\text{K}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ дают только одну полосу поглощения в их спектрах абсорбции в исследуемом интервале длин волн. Если, действительно, энергия, несомая лучами, соответствующими частотам второй полосы, расходуется на разрывление связи между центральным атомом и внутрисферными заместителями и эти полосы должны быть в спектре каждого комплексного соединения, то

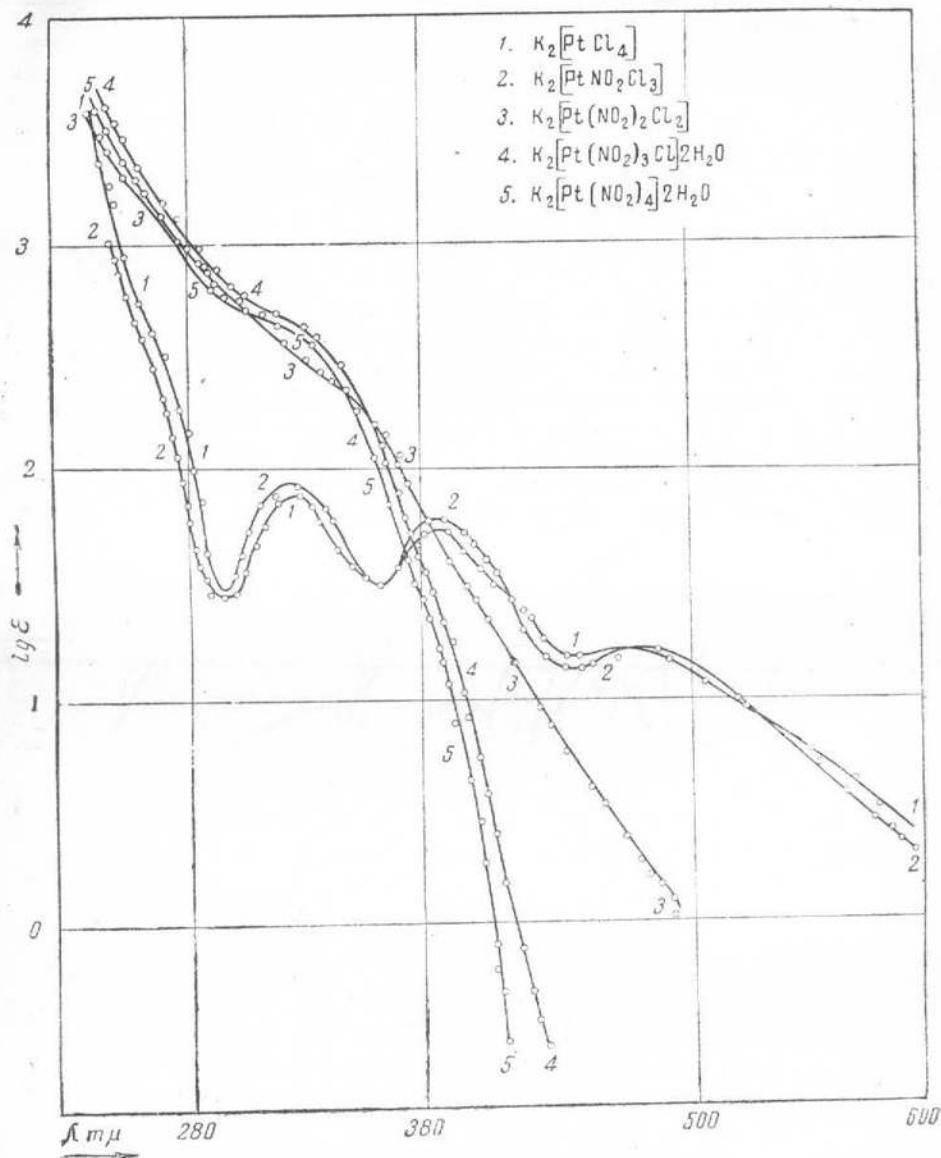
единственную полосу у приведенных соединений следует считать второй полосой. Это заключение может быть подтверждено порядком смещения максимумов при изменении природы внутрисферного заместителя, данного.



Фиг. 2

нашими предшественниками. Именно: введение нитрогруппы в комплекс вызывает у соединений кобальта и хрома смещение максимума первой полосы в сторону коротковолнового конца спектра, а второй — в сторону длинноволнового. Так, максимум второй полосы поглощения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ находится при $340 \text{ m}\mu$, а $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{---}$ при $358 \text{ m}\mu$.

Перемещение максимума единственной полосы у первого основания Рейзе $[(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}] \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в сторону длинноволнового конца спектра на $31 \text{ m}\mu$ при переходе к $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует о том, что единственная в этой области полоса является второй полосой.



Фиг. 3

Расширение второй полосы поглощения у $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует отнести за счет слияния с полосой селективной абсорбции иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Оксалат калия дает полосу поглощения при $260 \text{ m}\mu$.

Из табл. 4 и кривых фиг. 2 следует, что замещение четырех хлоров в хлороплатините на четыре нитрогруппы, т. е. переход от $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ к $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ резко сказывается на характере спектра абсорбции.

На исследованной нами серии соединений можно проследить последовательное изменение структуры кривой светопоглощения при постепенном замещении хлора в хлороплатините на нитрогруппы.

Таблица 4

Соединение	λ_1	$\lg \varepsilon_1$	λ_2	$\lg \varepsilon_2$	λ_3	$\lg \varepsilon_3$	λ_4	$\lg \varepsilon_4$
K_2PtCl_4	470	1.22	392	1.72	328	1.91	(259)	(2.80)
$K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$	472	1.18	391	1.78	326	1.89	(260)	(2.58)
$K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$	—	—	310	2.64	(260)	(3.20)	—	—
$K_2Pt(NO_2)_3Cl\cdot 2H_2O$	—	—	315	2.70	—	—	—	—
$K_2Pt(NO_2)_4\cdot 2H_2O$	—	—	313	2.66	—	—	—	—

Из табл. 4 и кривых (фиг. 2 и 3) следует, что замещение одного атома хлора на нитрогруппу не влечет за собой изменений в положении полос поглощений.

Введение же второй нитрогруппы резко изменяет характер всего спектра. Исчезает первая длинноволновая полоса, а вторая значительно передвигается в сторону более коротких длин волн. Третья полоса размывается. Коэффициенты поглощения сильно возрастают. Дальнейшее увеличение числа нитрогрупп во внутренней сфере комплекса, т. е. переход к $K_2Pt(NO_2)_3Cl$ и $K_2Pt(NO_2)_4$, не влечет существенных изменений в спектре поглощения этих соединений по сравнению со спектром $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$. Вторая и единственная полоса поглощения этих комплексов становится уже, но положение максимума ее остается почти неизменным.

Слабо выраженный околомаксимум для третьей полосы исчезает. Следовательно, наличие двух и более нитрогрупп во внутренней сфере ацидокомплексов двухвалентной платины делает электронную систему соединения более прочной, и энергии видимого света и близкого ультрафиолета недостаточно, чтобы возбудить электроны.

Выводы

1. Изучены кривые светопоглощения ряда хлористых комплексных соединений благородных металлов: $(NH_4)_3RhCl_6 \cdot H_2O$, $(NH_4)_2PdCl_4$, $(NH_4)_3IrCl_6 \cdot H_2O$, $(NH_4)_2IrCl_6$, K_2PtCl_4 , $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. В спектре поглощения каждого из этих соединений в интервале длин волн 600—220 $m\mu$ имеются три полосы поглощений.

2. Сравнение положения максимумов кривых поглощения исследованных соединений приводит к подтверждению положения, что изменение центрального иона комплекса сказывается на положении всей области поглощения и особенно двух первых полос (считая от длинноволнового конца спектра).

3. Металлы, находящиеся в одном и том же ряду периодической системы, но обладающие большим атомным номером, образуют комплексные соединения, область светопоглощения которых находится при меньших длинах волн, чем область поглощения комплексных соединений, образованных металлом того же ряда, но с меньшим атомным номером.

Это явление, вероятно, находится в связи с большей или меньшей возбудимостью электронной d -оболочки.

4. Исследовано светопоглощение водными растворами комплексных соединений двухвалентной платины: K_2PtBr_4 , K_2PtCl_4 , $K_2Pt(NCS)_4$, $K_2PtNO_2Cl_3$, $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$, $K_2Pt(NO_2)_3Cl \cdot 2H_2O$, $K_2Pt(NO_2)_4 \cdot 2H_2O$, $K_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, $[(ThiO)_4Pt]Cl_2$, $[(NH_3)_4Pt]Cl_2 \cdot H_2O$ в области длин волн от 600 до 220 $m\mu$.

5. Показано, что в этой спектральной области растворы K_2PtBr_4 , K_2PtCl_4 , $K_2PtNO_2Cl_3$ имеют три и даже четыре полосы поглощений. В спектре $K_2Pt(NCS)_4$ присутствуют две полосы поглощения. Остальные же из изученных комплексов характеризуются только одной полосой, которая находится при 315—280 $m\mu$.

6. Переход от $[PtCl_4]^{--}$ к $[PtCl_3NO_2]^{--}$ не вызывает изменений в положении абсорбционных полос. Замещение же двух атомов хлора на нитрогруппы влечет исчезновение первой, т. е. наиболее длинноволновой полосы и перемещение второй и третьей полос к коротковолновому концу спектра. Дальнейшее введение нитрогрупп не изменяет характера спектра.

Поступило в редакцию 12 июля 1942 г.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Бабаева. Изв. Сект. платины, **16**, 87 (1939).
2. Luther, Nikolopolos. Z. phys. Chem. **32**, 361 (1913).
3. Chatelet-Lavolly. C. r. **193**, 30 (1931).
4. Kiss, Gerendas. Z. phys. Chem. **A**. **180**, 117 (1937).
5. Czegledy Domokos. Acta Chim. Min. **6**, 121 (1937).
6. J. Schibata, G. Urbain. C. R. **157**, 539 (1913).
7. Fromherz, Walls. Z. phys. Chem. **178**, 29 (1936).
8. Lifschitz, Rosenbohm. Z. wiss. Photogr. **19**, 198 (1920).
9. Lesheim. Z. Phys. **45**, 199 (1927).
10. Mead Alfred. Trans. Far. Soc. **30**, 1052 (1934).
11. Kühn, Bein. Z. anorg. u. allgem. Chem. **216**, 321, 340 (1934).
12. Tsuchida. Bull. Soc. Chem. Japan. **13**, № 5, 388 (1938); **13**, № 6, 436 (1938).
13. Samuel. Z. Phys. **70**, 43 (1931); Z. p. phys. Chem. **22B**, 421 (1938).
14. Matieu. Bull. Soc. Chim. (5), **3**, 463 (1936).
15. Inou Tochi. J. Chem. Soc. Japan **54**, 658 (1933).
16. Pauling. J. Am. Chem. Soc. **53**, 1367 (1931).
17. Tsuchida. Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 721, 785 (1936); **13**, 471 (1938); **14**, 87, 101 (1939).
18. Bose, Datta. Z. f. Phys. **80**, 376 (1933).
19. J. Schibata. J. Chem. Soc. Japan **36**, 1245 (1915).
20. Tsuchida. Bull. Chem. Soc. Japan. **13**, № 6, 436 (1938).
21. Kiss, Csokan Pal. Z. phys. Chem. **188** (A), 27 (1941).
22. Czegledy Domokos. Z. Anorg. Chem. **235**, 407 (1938); **239**, 27 (1938).
23. Csokan Pal. Acta Chem. Min. **6**, 222–288, (1938).
24. Abraham Josefa. Acta Chem. Min. et Phys. **6**, 2–3, 272 (1938).
25. Samuel, Despande. Z. Phys. **80**, 395 (1939).
26. Hantzschi. Ber. **41**, 1216 (1908).
27. Samuel. Trans. Far. Soc. **31**, 423 (1935).
28. Hantzschi. Z. phys. Chem. **84**, 321 (1913).