

Я. К. СЫРКИН и В. И. БЕЛОВА

ДИАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ, СОДЕРЖАЩИХ ИОД И ГРУППУ NO_2 ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ

В этом сообщении приводятся результаты измерений диамагнитной восприимчивости комплексных соединений четырехвалентной платины, содержащих во внутренней сфере иод и NO_2 , а также бромидов и иодидов двух- и четырехвалентной платины.

Экспериментальная методика описана в другой нашей работе [1], и мы на ней поэтому не останавливаемся. Вещества для измерений были приготовлены по описанным в литературе методам. Анализ, как правило, производили на содержание платины. Лишь в отдельных случаях, когда возникали сомнения, производили анализ на галогены и азот. В табл. 1 приведены результаты измерений. В столбцах 2 и 3 указаны найденные диамагнитные восприимчивости на грамм и на г-моль вещества. В последнем столбце приведены значения восприимчивостей, вычисленные в предположении аддитивности отдельных связей.

Таблица 1

Диамагнитная восприимчивость комплексных соединений четырехвалентной платины

	$-\chi_{\text{г}} \times 10^6$ найдено	$-\chi_{\text{моль}} \times 10^6$	
		найдено	вычислено
1) K_2PtJ_6	0.292	302.2	300
2) $(\text{NH}_3\text{J})_2\text{J}_2\text{Pt}$	0.292	215.2	217.3 ± 1.2
3) $(\text{NH}_3)_2\text{J}_4\text{Pt}$	0.296	218.2	217.3 ± 1.2
4) $(\text{NH}_3)_4\text{J}_2\text{PtJ}_2$	0.331	255.4	265.7 ± 5.6
5) $(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	0.275	107.9	107.4
6) $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	0.273	107.1	107.4
7) $(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{Pt}$	0.273	107.1	107.4

Из опытных данных можно найти значения восприимчивостей связей $\text{Pt}^{\text{IV}} - \text{J}$ и $\text{Pt}^{\text{IV}} - \text{NO}_2$.

Для иона калия можно взять его значение [2] — 14.9×10^{-6} , а для иона иода — $50.6 \pm 1.6 \times 10^{-6}$.

В других наших работах [1, 3] мы нашли значения диамагнитных восприимчивостей $\text{Pt}^{\text{IV}} - \text{NH}_3 - 18.6 \pm 0.6$ и $\text{Pt}^{\text{IV}} - \text{Cl} - 24.6 \times 10^{-6}$.

Из соединения 1) находим $\text{Pt}^{\text{IV}} - \text{J} - 45.4$, из 2) — 44.5 ± 0.3 и из 3) 45.2 ± 0.3 . Эти значения близки друг к другу, и в качестве среднего можно взять — 45.03×10^{-6} .

Соединение 4) содержит иод во внешней сфере в виде иона. Известно, что диамагнитная восприимчивость иона иода несколько колеблется от соединения к соединению. Из опытного значения для соединения 4) находим $Pt^{IV} - J - 39.9 \pm 12.8$. Наконец, из соединений 5), 6) и 7) находим для $Pt^{IV} - NO_2 - 10.5 \times 10^{-6}$.

При переходе от соединений двухвалентной к соединениям четырехвалентной платины диамагнитная восприимчивость закономерно падает (по абсолютному значению), как видно из табл. 2.

Таблица 2

Диамагнитные восприимчивости связей и групп

$-\chi \times 10^{-6}$		Разность
Соединения двухвалентной платины	Соединения четырехвалентной платины	
$Pt^{II} - Cl - 28.75$	$Pt^{IV} - Cl - 24.6$	4.15
$Pt^{II} - Br - 38.9$	$Pt^{IV} - Br - 33$	5.9
$Pt^{II} - J - 51.6$	$Pt^{IV} - J - 45.03$	6.57
$Pt^{II} - NO_2 - 15.3$	$Pt^{IV} - NO_2 - 10.5$	4.8

При этом интересно отметить, что диамагнитная восприимчивость иона иода (50.6) и брома (34.6) по абсолютному значению больше восприимчивости связи $Pt - Br$ и $Pt - J$. Это указывает на то, что связи платины с бромом и иодом не ионного типа.

Диамагнитная восприимчивость связи $Pt^{IV} - Cl$ составляет 24.6, между тем как восприимчивость иона хлора равна 23.4. Если предположить, что связь платины с хлором ионная, то на долю восприимчивости четырехзарядного иона платины падает значение восприимчивости -7.2×10^{-6} . Между тем расчет дает значение [1] -30.1×10^{-6} . Это показывает, что и в связи платины с хлором связь не ионная.

Следует подчеркнуть, что самый факт диамагнетизма соединений платины является веским аргументом в пользу ковалентной связи, поскольку ион платины в основном состоянии должен быть парамагнитным.

В другой нашей работе [1] была найдена диамагнитная восприимчивость иона NO_2^- . Она оказалась равной -10.8 ± 0.5 .

Интересно с этим сопоставить значение восприимчивости связи $Pt^{II} - NO_2$, равное -15.3 , и $Pt^{IV} - NO_2$, равное 10.5. Это тоже указывает на ковалентный характер связи.

Нами были измерены также восприимчивости галогенидов платины $PtBr_2$, $PtBr_4$, PtJ_2 и PtJ_4 . Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Диамагнитная восприимчивость галогенидов платины

	$-\chi_r \times 10^4$	$-\chi_{\text{моль}} \times 10^4$
$PtBr_2$	0.21	74.9
$PtBr_4$	0.26	133.9
PtJ_2	0.273	122.6
PtJ_4	0.252	177.1

По поводу этих данных можно отметить то же, что уже было отмечено нами при рассмотрении $PtCl_2$ и $PtCl_4$. Средние восприимчивости на связь в этих соединениях близки к значениям в соответствующих комплексных соединениях. Так, для среднего значения связи Pt — Br в $PtBr_2$ имеем 37.45, а в соответствующих комплексных соединениях двухвалентной платины 38.9; для связи Pt — Br в $PtBr_4$ получается соответственно 33.5 вместо 33; для PtJ_4 — 44.3 вместо 45.03. В случае PtJ_2 диамagnetная восприимчивость несколько повышена до 61.3 на связь. Если учесть, что ион двухзарядной платины имел бы восприимчивость 40.8, то в случае ионной решетки для PtJ_2 восприимчивость была бы около — 142 вместо опытного значения — 122.6. Все это позволяет предположить, что в галогенидах платины типа $PtHal_2$ и $PtHal_4$ связи близки к тем, которые осуществляются в комплексных соединениях.

Геометрические изомеры дихлординитродиамина платины были предоставлены нам Г. С. Муравейской, за что приносим ей свою благодарность.

Поступило в редакцию
1 сентября 1949 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. К. Сыркин и В. И. Белова. ЖФХ **23**, 664 (1949).
2. Trew. Trans. Far. Soc. **37**, 476 (1941).
3. Я. К. Сыркин и В. И. Белова. Изв. Сектора платины, вып. 24, 70 (1949); ДАН СССР **68**, № 5, 873 (1949).