

А. В. БАБАЕВА

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Сообщение 1-е)

ОБЗОР

Исследованием спектров абсорбции в видимой и ультрафиолетовой области широко пользуются при изучении как органических, так и неорганических веществ, так как в известных интервалах длии волн вещество при поглощении света не подвергается изменению. Среди неорганических соединений, спектры абсорбции которых изучены различными авторами в различных спектральных областях при различных условиях, большой интерес представляют спектры абсорбции комплексных соединений, выявление связи между структурой комплекса и спектром абсорбции.

Спектрами поглощения комплексных соединений занимался и занимается ряд ученых, среди которых стоит упомянуть Ганча, Лея, Самюэля, Лифшица, Шлезингера, Успенского и др.

Предлагаемая работа касается спектров абсорбции комплексных соединений одного из наиболее интересных в методическом отношении металлов, а именно платины.

В нашем скромном исследовании мы, конечно, не претендуем на какие-либо обобщения, но полагаем, что полученный нами материал может послужить вкладом в систематическое изучение зависимости между спектром абсорбции и структурой комплексного соединения.

* * *

Спектры. Спектры веществ представляют как бы зеркало, отражающее все то, что происходит в атоме или молекуле. Любое изменение в структуре последних находит свое отражение в спектре.

Абсорбция и эмиссия, как известно, совершаются световыми квантами, энергия которых $E = h\nu$, где h — постоянная Планка и ν — частота колебания.

Эмиссионные спектры или спектры испускания получаются от газов и паров, когда атомы или молекулы их находятся в состоянии возбуждения. Спектры абсорбции получаются при прохождении лучистой энергии через газы, пары или жидкости. По внешнему виду спектры делятся на линейные и полосатые. Линейные спектры отличаются сравнительно небольшим числом частот, и их приписывают одноатомным парам и газам. Они являются результатом излучения квантов энергии при падении возбужденных электронов с выше лежащих орбит на нижние.

В зависимости от положения электрона, от степени его возбуждения, получаются соответствующие частоты в спектре, и чем сложнее структура атома, тем больше частот (линий) в спектре. И чем больше электронов с данной частотой, тем она интенсивнее.

Полосатые эмиссионные спектры имеют своим источником возбужденную молекулу. Они наиболее интересны для химика, так как представляют собой важнейший источник наших сведений о строении молекул. К сожалению, однако, большая часть экспериментального материала по полосатым спектрам относится к простейшим, т. е. двухатомным молекулам. При исследовании молекул более или менее сложных веществ, при исследовании веществ в растворах, пользуются, главным образом, спектрами абсорбции, так как в этом случае, благодаря сравнительно низкой температуре опыта, молекулы в большинстве случаев могут оставаться химически неизмененными.

В основе исследований спектров абсорбции лежит известное правило Кирхгофа, что «вещество при данной температуре испускает такие же длины волн, которые оно поглощает при этой же температуре».

Современная физика представляет себе механизм взаимодействия между светом и материальной средой таким образом, что под действием света в молекуле, которая является системой из положительных и отрицательных зарядов, индуцируется осциллирующий электрический момент, вследствие того, что положительные и отрицательные заряды молекулы совершают движение в различных направлениях.

Если световая частота меньше частоты колебания зарядов, то электронная система приводится в вынужденное колебание в темпе колебания падающего света, в результате чего имеет место возникновение явлений рефракции, светорассеяния и Раман-эффекта. При наличии совпадения частот, возбуждающих колебания, и частот возбуждаемой системы наступает явление резонанса, что и ведет к явлению избирательной абсорбции в видимой и в ультрафиолетовой областях.

Если световая частота довольно низкая, то будет иметь место резонанс с колебаниями атомного остова, т. е. абсорбция инфракрасных лучей.

Согласно только что сказанному, в спектре абсорбции должны быть две области абсорбции. Одна лежит при низких частотах, т. е. в инфракрасной части спектра, и соответствует колебанию ядра, другая лежит в ультрафиолетовой и видимой частях и вызывается колебаниями электронов. Эти электронные полосы абсорбции дают как «гоме», так и гетерополярные соединения.

Молекулярные, полосатые спектры имеют очень сложную структуру, так как, помимо различных электронных уровней, для каждого электронного уровня имеются свои ротационные и вибрационные уровни, находящие свое отражение в спектре. В случае спектров абсорбции картина упрощается, так как мы имеем дело с суммарным эффектом.

Исследования в инфракрасной области спектра представляют большие экспериментальные трудности, поэтому опытный материал в этом направлении был весьма не велик. Однако, благодаря открытию в 1927 г. комбинационного рассеяния света, или эффекта Рамана, основанного на делимости светового кванта, исследования в инфракрасной спектральной области сильно упростились, так как рамановы частоты являются не чем иным, как проекцией инфракрасных частот в видимую область.

До открытия Рамана выяснение отношения между структурой спектра и характером связи было обязано почти исключительно коротким волнам. Раман-спектры позволили исследовать огромное число органических молекул, установить и проверить частоты, характерные для определенных групп, и даже присписать частоты определенным связям в молекулах.

Неорганические соединения пока еще мало прощупаны спектрами Рамана, и это является одной из ближайших задач исследования.

* * *

Теории окраски веществ

Окраска соединений есть результат абсорбции света последними в различных частях спектра.

Каждое вещество при известных условиях характеризуется определенным, одному ему свойственным, спектром. Изменение в структуре вещества, хотя бы и небольшое, влечет за собой более или менее существенное изменение в спектре. Так, кислотный остаток обнаруживает различную абсорбцию, в зависимости от того, связан ли он ионогенно или эфирно. Ионогенно и неионогенно связанные металлы проявляют оптическое различие.

Теорию окраски веществ, носящую название «теории деформации», развил Фаянс (1). В основе его теории лежит положение, что атомы, составляющие молекулы, и ионы действуют друг на друга деформирующими образом в стремлении принять устойчивую электронную конфигурацию, подобную электронной конфигурации благородных газов. При этом деформация катиона значительно меньше деформации аниона. Особенно сильное деформирующее действие на анион оказывает положение водородного ядра.

Деформирующее действие катиона тем сильнее, чем выше заряд и чем меньше его радиус, причем деформация ведет к разрывлению электронов, т. е. оптически—к усилинию окраски. С увеличением атомного веса увеличивается и деформация, а за увеличением деформации следует и изменение окраски. Так, во многих неорганических галоидных соединениях обнаруживается усиление окраски от хлоридов к иодидам. Мейенгеймер (2) указал, что усиление окраски при переходе от окислов к сульфидам обусловлено тем же обстоятельством.

Состоительность своей теории Фаянс доказывал на огромном числе примеров неорганических солей тяжелых металлов. Он, например, полагает, что ион меди Cu^{++} сам по себе бесцветен, — об этом свидетельствует бесцветность безводных соединений $CuSO_4$ и CuF_2 . Окраску $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ следует объяснить деформацией воды и аммиака во внутренней сфере.

В пользу большой деформации брома по сравнению с деформацией хлора говорит окраска медных соединений этих галоидов. $CuCl_2$ — желто-коричневая и $CuBr_2$ — черная. У CuJ_2 эта деформация идет так далеко, что уже при обычной температуре CuJ_2 диссоциирует на полуиодистую медь и свободный иод. Усиление окраски при нагревании объясняется автором теории увеличением деформации, как предварение диссоциации.

Для решения вопроса о собственной окраске катионов Фаянс берет ряд соединений катионов с мало деформирующими анионами, как, например, Cu^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} с ClO_4^- , F^- , SO_4^{--} . Все эти соединения бесцветны, а следовательно и металлические катионы бесцветны.

Кислоты имеют более интенсивную окраску по сравнению с гидратами в силу того, что ион OH^- менее деформирует, чем кислород O^{--} , так как деформирующее действие гидроксила уменьшается присутствием водородного ядра, кислород же в силу своего двойного заряда значительно ближе подходит к катиону.

В основу теории окраски Фаянса легла гипотеза, высказанная еще Штарком (3) в 1906 г., объяснявшая абсорбцию и ее следствие — окраску — присутствием разрыхленных валентных электронов. Штарк различал три вида валентных электронов: ненасыщенные, насыщенные и разрыхленные валентные электроны. Ненасыщенные электроны связаны только со своими собственными атомами, насыщенные связывают своими силовыми полями атомы в молекулу, и, наконец, валентные электроны, поднятые из своего нормального положения действием соседних отрицательных зарядов. Это так называемые «разрыхленные электроны». Наличие их естественно ожидать у многозарядных атомов. Эти валентные электроны, будучи разрыхлены, т. е. подняты под влиянием света на выше лежащую орбиту, возвращаясь в свое нормальное положение, испускают энергию, являющуюся потенциальной энергией поднятого электрона.

Разрыхленные электроны, по Штарку, обусловливают появление полосатых спектров в видимой и доступной ультрафиолетовой области. Полосы абсорбции в трудно-доступной ультрафиолетовой области обязаны частотам насыщенных и ненасыщенных электронов.

Представления Фаянса и Мейзенгеймера дают более четкую картину главным образом для гетерополярных соединений.

Надо полагать, однако, что причина изменения окраски может быть различна в каждом отдельном случае.

Для объяснения окраски, главным образом органических соединений, в 1876 году О. Виттом (4) была высказана теория, получившая название теории «хромофор». По этой теории, развитой позже рядом исследователей, абсорбцию в видимой и ультрафиолетовой областях от 10 000 до 1800 Å обнаруживают только те молекулы, которые содержат определенные атомы или атомные группы, называемые хромофорами. Эти группы обладают нормальной связью крепко связанных электронов, образующих более или менее деформированные оболочки. Сторонники хромофорной теории делят хромофоры на координативно насыщенные и ненасыщенные. Атом или группа атомов действуют как хромофор, когда они координативно или по меньшей мере абсолютно не насыщены. Чем сильнее не насыщен хромофор, тем соответствующие абсорбционные полосы лежат дальше в длинноволновой области [Лифшиц (5)].

Координативно ненасыщенные хромофоры делятся на три класса: 1) одноатомные — свободные радикалы, краски и др.; 2) двухатомные — обычные органические радикалы; 3) хромофоры атомной системы, представляющие структурно-оптическую совокупность (сложные соединения, внутренние комплексные соли).

Примерами хромофоров могут служить $-\text{N}=\text{N}-$; $\text{CH}=\text{CH}$; $\text{N}=\text{O}$; хиноидная группа

Действие хромофор может быть усилено присутствием кислых или основных групп: OH , NH_2 , CO_2H , SO_3H и др., называемых ауксихромами [Вейгерт (6)].

Полагают, что каждый хромофор содержит серию отдельных резонаторов, отличающихся друг от друга на небольшую частоту. Максимальная интенсивность абсорбции зависит:

- 1) от величины всех присутствующих молекул, содержащих хромофор,
- 2) от амплитуды колебания резонаторов и
- 3) от затухания, которое испытывают эти колебания.

Лифшиц (7), принимая хромофорную теорию главным образом для органических соединений, дает и широкую ее критику. Он указывает на то, что, являясь лишь сборником чисто эмпирических правил, она рассматривает лишь абсорбцию света веществом, а не физико-химические следствия, фотохимическое действие в связи с конституцией. Хромофорная теория, отнесенная главным образом к краскам, констатирует только, что в видимой и ультрафиолетовой области окраска обусловлена определенными структурными группами и каждой такой группе принадлежит определенная полоса. Но нужно все же указать, что для частоты хромофорных электронов играет роль сила их связи с несущими их атомами, т. е. играет роль природа несущего атома, и в этом отношении различные степени валентности одного и того же атома должны рассматриваться как различные атомы. Из того, почему учит опыт, именно, что только ненасыщенные группы действуют как хромофоры, надлежит заключить, что «химическая ненасыщенность является следствием присутствия рыхло связанных электронов» [Лифшиц и Лурье (8)].

Абсорбция света и конституция комплексных соединений

Все авторы, независимо от взглядов на механизм явления абсорбции, держатся мнения, что конституция, и только она, является причиной окраски, причиной абсорбции. Однако весьма трудно установить взаимоотношения — в особенности у сложных веществ, таковыми являются комплексные соединения, — между химическим строением и абсорбцией.

Спектры абсорбции комплексных соединений изучались преимущественно на комплексах, образованных металлами VIII группы периодической системы. Из других металлов стоит указать хром, марганец и медь. В сущности говоря, именно на соединениях этих металлов и развивалась химия комплексных соединений. На основании экспериментальных данных нужно полагать, что спектр координативно насыщенных комплексов зависит от природы центрального атома, от числа и природы координированных групп, от пространственной структуры соединения и от взаимодействия компонентов комплекса, а также в большей или меньшей степени от взаимодействия комплекса с растворителем, так как в концентрированных растворах проявляется влияние аниона или, соответственно, катиона.

Зависимость характера спектра абсорбции комплексного соединения от природы центрального иона исследовалась Лифшицем и Розенбомом (9), а также Шибата и Урбэном (10). Они изучали спектр поглощения оксалатов кобальта, марганца, хрома, сурьмы и железа. Природа центрального атома сильно сказывается на абсорбции в видимой части спектра.

Спектр поглощения исследованных комплексов состоит не менее чем из трех полос, из которых положение наиболее сильной и длинноволновой зависит от природы центрального иона, следующие же две — от характера координированных заместителей. Так, у соединений кобальта имеются три полосы с максимумом при 2000, 3000 и 4000 Å. Полосу с максимумом при 4000 Å Шибата и Урбэн приписывают центральному атому, на положении же двух других полос отражаются изменения, происходящие в комплексном ионе $[CoR_6]$ при изменении внутрисферного заместителя.

В некоторых случаях характерная для центрального иона длинноволновая полоса может совершенно исчезнуть, как это было наблюдено Лифшицем с сотрудниками для гексациано-комплекса кобальта, феррооксалата калия, хлоро- и фторокомплексов железа и др. Для каждого центрального атома могут быть указаны даже те внутрисферные заместители, присутствие которых уничтожает длинноволновую абсорбцию. Это свойство заместителей не связано с их кислотой или основностью природой, а лишь с определенным взаимоотношением между центральным атомом и этим группами. Существенную роль играет деформирующая способность последних. Однако вопрос этот требует еще систематического изучения.

Влияние природы координированных заместителей на характер абсорбционного спектра сказывается весьма существенно. Центральный ион деформирует внутрисферные заместители, и величина этой деформации, вызывающей нарушение электронной симметрии, по Фаянсу, зависит, как было указано, не только от природы координированных групп, но и от расположения заместителей по отношению к центральному атому.

Аквосоединения, содержащие во внутренней сфере, в качестве заместителей, только одни молекулы воды, обладают избирательной абсорбцией в видимой области. При переходе от акво- к аминосоединениям, как правило, наблюдается смещение максимума абсорбции в сторону коротких волн.

По исследованиям Лея и Фикена (11) и Лея и Хегге (12), тетрагидрат никеля $[Ni(OH_2)_4]^{++}$ обладает максимумом абсорбции при $\lambda = 7142 \text{ \AA}$, в то время как $Ni(NH_3)_6^{++}$ при $\lambda = 5747.1 \text{ \AA}$.

Инуэ (13) исследовал эффекты светопоглощения при переходе от $[Ni(OH_2)_6]$ к $[Ni \text{ en} (OH_2)_4]^{++}$ и $[Ni \text{ en}_2]^{++}$.¹

Каждая соль давала две полосы абсорбции, которые правильно смещались в коротковолновую область, но нельзя сказать, чтобы замещение двух молекул воды на этилендиамин вызывало постоянную величину смещения максимума. Лютер и Николополос (14) на примере соединений кобальта дают более точную зависимость между числом замещенных молекул воды на амин и величиной смещения максимума абсорбции. Замещение одной молекулы NH_3 на молекулу H_2O вызывает смещение в красную область примерно на 250 Å. Вторая молекула воды, заменившая NH_3 , передвигает максимум поглощения еще дальше в длинноволновую область.

Положение максимума полосы

для $[Co(NH_3)_6]Cl_3$	4840 Å
» $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$	4950 Å
» $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$	5150 Å

Джонсон и Мид (15) приводят данные по абсорбции света, относящиеся к соеди-

¹ en — этилендиамин.

нениям хрома. Из этих данных следует, что положение полос для $[Cr(OH_2)_6]^{++}$ и $[Cr\text{en}_3]^{+++}$ мало различно: для первого — максимум при $\lambda = 6695 \text{ \AA}$, для второго — при $\lambda = 6705 \text{ \AA}$.

В противоречии с приведенными экспериментальными результатами находятся опыты Лей (16), изучавшего абсорбцию света в видимой и ультрафиолетовой областях комплексными соединениями меди: $[Cu\text{nH}_2\text{O}]SO_4$, $[Cu(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]SO_4$ и $[Cu\text{nNH}_3]SO_4$.

Он наблюдал сдвиг абсорбционного максимума в сторону длинных волн с увеличением числа аминных групп во внутренней сфере. Коэффициент абсорбции также увеличивался. Автор объясняет такое ненормальное смещение максимума наличием многих, находящихся в равновесии, комплексов. Однако Вейгерт (17) дает иную оценку этому явлению. Тот факт, что при прибавлении к гидратному комплексу аммиака абсорбция сперва смещается нормальным образом в фиолетовую область, а при дальнейшем прибавлении аммиака вновь передвигается в сторону длинных волн, заставил Вейгерта притти к мысли, что здесь имеет место не одно химическое изменение. Очевидно, в абсорбции принимают участие не только атомы с их врачающимися электронами, но вся комплексная система, а именно $[Cu\text{nNH}_3]$ и аммиак, и при большей концентрации аммиака абсорбция сдвигается в красную сторону.

Исследования Самюэля (18, 19), а также Мида (20), в которых они сравнивают спектры поглощения аминных комплексных соединений кобальта, хрома и никеля, показывают, что характер амина очень мало сказывается на положении максимума полос абсорбции. Различие обнаруживается только в интенсивности, т. е. в $\lg k$ соответствующих полос.

Главный максимум, в мк

$[Co\text{en}_3]\text{Cl}_3$	497	467	347
$[Co(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	511	482	435
$[Cr(\text{NH}_3)_6](NO_3)_3$	518	416	350 300
$[Ni(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	575		360
$[Cr\text{en}_3]\text{Cl}_3$		457,5	350 (Мид)

Из таблицы следует, что соли, содержащие аммиак или этилендиамин в координатной связи, характеризуются двумя полосами абсорбции. Одна из них находится в желто-зеленой области, т. е. около 500 мк, а другая на границе ультрафиолетовой, т. е. около 350 мк. Вторая полоса в кобальтоаминах, не содержащих координированного хлора, обладает почти всегда длинноволновым спутником.

Полярные группы, как: Cl, NO₂, OH, CNS, NH₂, C₂O₄ и др., вносят большие спектральные изменения, чем нейтральные (вода, амины).

Изучением оптического эффекта от замещения аммиака в гексаминах кобальта и хрома на галоиды занимались Лютер и Николополос (14). Они установили, что замещение одной молекулы аммиака на хлор обуславливает перемещение положения максимума абсорбции в видимом спектре по направлению к красной области примерно на 500 Å.

Замещение второго амиака на хлор вызывает появление новой полосы в коротковолновой области и сдвиг длинноволновой полосы еще дальше в красную область.

Главный максимум, в мк

$[Co(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	546
$[Co(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	644 470

Изменение в положении полосы абсорбции, происходящее в результате замещения одного NH₃ на Cl, примерно такое же, как замещение 2NH₃ на 2H₂O.

Замещение хлора на атом Br вызывает смещение полос в том же направлении, т. е. в длинноволновую область, на вполне определенную величину.

Самюэль (19) с сотрудниками также исследовали оптический эффект замещения амиаков на кислые одновалентные группы.

Главный максимум, в мк

$[Cr(\text{NH}_3)_6](NO_3)_3$	416	350	300
$[Cr(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	510	375	263 (245)
$[Co(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	482	347	
$[Co(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	525	345	245
$[Co(\text{NH}_3)_3](NO_3)_3$	521 424	345	246

Авторы утверждают, что все комплексы, содержащие координативно связанный галоид, дают в видимой области полосу около 5000 Å. Положение ее меняется с изменением природы центрального атома. Кроме того, возникает появление новых полос в ультрафиолете, главным образом при 2600 и 2540 Å.

Введение во внутреннюю сферу группы NO₃ обуславливает смещение полос в длинноволновую область, как и при H₂O или при галоиде, и появление новой полосы при

2450 и 4240 Å. Группа NO_2 , внедренная вместо NH_3 , вызывает сильную абсорбцию в ультрафиолете, с появлением тех же полос, как и при NO_3 .

Самюэль с сотрудниками исследовали абсорбцию света $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{Na}_2[(\text{CN})_5\text{NOFe}]$ и пришли к выводу, что полоса при 5000 Å остается и тогда, когда вместо галоида внедрены азотсодержащие заместители.

Цианидам комплексов Fe, Co, Cr, Pt, Ni посвящены работы Лифшица и Розенбома (9), а также Самюэля с сотрудниками (24). Лифшиц и Розенбом исследовали $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{K}_3$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$. Оказалось, что все три цианида дают в ультрафиолете совершенно аналогичные кривые абсорбции с максимумом при 2560—3030 Å. В видимой области, однако, сходны только кривые для цианидов железа и хрома. Следует отметить, что цианид кобальта отличается своим поглощением (окраской) в видимой области не только от комплексов хрома и железа, но также и от других кобальтовых соединений.

Самюэль повторил и дополнил опыты Лифшица; им с сотрудниками были исследованы спектры абсорбции $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

Для всех этих соединений распознаются три системы полос абсорбции с главными максимумами около 315, 290 и 258 мкм. Однако при изменении центральных ионов не наблюдается такого постоянства в положении максимума, как это имело место при аминах.

П о л о ж е н и е м а x i s i m u m a a b s o r b i c i i , v m k m

$\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	383	307	261
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	374	280	263
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	408	319	302
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$		309	287
$\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$	507	316.5	287.5
$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$		328	310
		288	266.5

Кроме перечисленных, были еще изучены цианиды групп благородных металлов. Авторы сообщают, что из 15 до сих пор изученных цианидов твердо установлены три максимума в 10 случаях. Пять исключений представляют цианиды осмия и, кроме того, комплексы с координационным числом 4 вместо 6.

Столи отметить, что цианиды металлических ионов обнаруживают сравнительно простые кривые абсорбции. Это присуще вообще элементам с шестью внешними электронами, как на это указывает Лесгейм (22, 23), и с одинаковой подгруппой ω_{33} . Комплексы рутения, родия и палладия обнаруживают характерную полосу около 2800 Å. Она постоянна и не зависит от атомного веса, заряда центрального атома или природы партнера. Этот факт, подмеченный Самюэлем и Рао Деспанде (21), заставил их выразить мысль, что «полосы абсорбции появляются тогда, когда имеются налицо электроны с определенным квантовым числом в центральном ионе, ступени же ионизации и заряд металлического иона играют весьма небольшую роль».

При введении во внутреннюю сферу двухвалентных групп обнаруживается более интенсивная абсорбция, чем в присутствии одновалентных координированных заместителей. Двухвалентные группы способствуют смещению полос в длинноволновую область.

Джонсон и Мид (15) исследовали спектры абсорбции комплексов трехвалентного хрома, содержащих во внутренней сфере C_2O_4 , причем авторы работали не как обычно, со спектрографом, а со спектрометром, так как, по их мнению, последний давал гарантию в том, что нельзя было пропустить узкие полосы абсорбции.

Еще в работах Лапраика (24) сообщалось, что соли трехвалентного хрома дают узкие полосы абсорбции в красной части спектра. Джонсон и Мид, действительно, обнаружили в разбавленном растворе одну узкую полосу, но в большинстве случаев наряду с ней присутствует еще широкая, как они называют, «молекулярная» полоса абсорбции. Узкую полосу авторы относят к «характерным полосам» соединения. У $\text{J}[\text{Cr en}]^{+++}$ эта характерная полоса находится при 6705 Å.

При замещении этилендиамина на C_2O_4 полоса передвигается в красную сторону:

$[\text{Cr en}_3]^{+++}$	6705 Å
$[\text{Cr en}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$	6845 Å
$[\text{Cr en C}_2\text{O}_4]^-$	6915 Å
$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{---}$	6970 Å

Наличие крайне узких полос в спектре хромовых комплексов кажется авторам странным, так как обычно присутствие узких полос свидетельствует об электронном переходе в свободные ионы. Связь оксалатных и этилендиаминовых групп с хромом авторы рассматривают как преобладающую, но не чисто ковалентную, так как все эти комплексные ионы могут быть разделены на пары оптических антиподов.

В 1934 году Альфред Мид (20) опубликовал подробное систематическое исследование спектров абсорбции координационных соединений хрома и кобальта. Он изу-

чал в ультрафиолете и в видимой области соединения $[Me\ en(C_2O_4)_2]^-$, $[Me\ en_2C_2O_4]^+$, $[Me(C_2O_4)_3]^{--}$, $[Me\ en_3]^{++}$. В этом ряду не известны соединения $[Co\ en_2C_2O_4]^+$ (фиг. 1).

Между 9000 и 7000 Å широкие полосы абсорбции отсутствовали совершенно. Как соединения хрома, так и кобальта обнаруживали две широкие полосы в видимой и близкой к ультрафиолету области. Ниже 3000 Å соединения этих элементов дают возрастающую непрерывную абсорбцию. При 2600 Å обнаружен слабый максимум, который авторы приписывают оксалат-иону, так как оксалат калия имеет абсорбцию как раз при этой длине волны.

Молекулярный коэффициент абсорбции для одних и тех же полос у соединений кобальта больше, чем у аналогичных соединений никеля.

Очевидно, аналогичные кривые абсорбции соединений Со и Cr обязаны одинаковому расположению электронов координации, возбуждение которых ответственно за поглощение. Замещение оксалат-иона на этилендиамин в видимой области производит регулярное изменение в положении максимума абсорбции хромовых соединений и несколько менее правильное изменение в кобальтовой серии. По мнению автора, несколько аномальное поведение кобальтовых комплексов связано, возможно, с неустойчивостью высшего уровня. Все абсорбционные полосы исследованных соединений проявляют совершенную симметрию.

Мид считает, что эти и его данные находятся в противоречии с утверждениями как Шибата, так и Либшица и Розенбома, которые полагают, что одна из этих более длинноволновых полос обусловлена центральным атомом, а другая координированными группами. Опыты Инуза, наоборот, показывают, что в большинстве случаев на положение обеих абсорбционных полос влияет как природа центрального атома, так и изменение природы одной или двух координированных групп. Можно считать правильной гипотезу, что обе полосы появляются в результате возбуждения электронов координированных групп.

Как бы там ни было, если принять во внимание соображения Паулинга (25), причину смещения кривых или вообще изменения абсорбции следует видеть в изменении уровней энергии координации, величина которой безусловно зависит как от центрального иона, так и от координированного радикала, и последовательное замещение одного радикала другим при постоянном центральном атome должно сопровождаться выигрышем или потерей энергии, что и влечет за собой изменение в частотах.

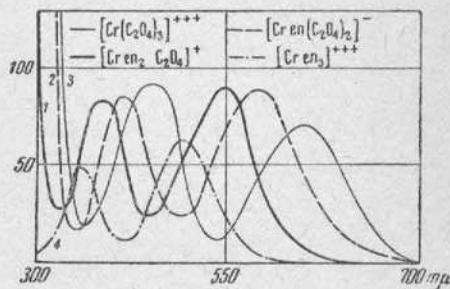
Опыты Лютера и Николополоса и Мида подтверждены работами Краннга (26). Исходя из гексамина кобальта, этот автор последовательно замещал аммиаки на оксалат и в получаемом ряде $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_4C_2O_4]Cl$, $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)_2]NH_4$ и $[Co(C_2O_4)_3]K_3$ наблюдал постоянное сдвижение обоих максимумов в длинноволновую область по мере увеличения во внутренней сфере C_2O_4 -группы. Однако сказать, что смещение при этом происходит на определенную величину частот, никоим образом нельзя.

Стереоизомерия, как показали Лей и Винклер (27) на примере $[Co\ en_2Cl_2]$, спектроскопически мало обнаруживается. К тому же заключению приходит и Шибата (10) при исследовании спектров абсорбции $[Cr\ en_2(NH_3)_2Br]Br_2$ и $[Co\ en_2NH_3Br]Br_2$. Характер спектра у цис- и транс-формы одинаков, но минимум у транс-соединения лежит ниже, чем у цис-, в то время как их максимумы одинаковы.

К несколько иному выводу приходят Успенский и Чубисов (28), а также Успенский в совместных работах с Михайловой (29), Бамдас (30) и Самарцевой (31). На основании обширных исследований поглощения света комплексными соединениями кобальта и частично хрома в видимой спектральной области, они утверждают, что характер кривой в этой области в известной степени зависит от пространственной конфигурации внутрисферных заместителей. Изомерные комплексы относятся ими к двум типам. Первый тип характеризуется тем, что цис-изомер имеет максимум при тех же длинах волн, при которых у транс-находится минимум. У второго типа цис-изомер оптически немного отличается от транс-изомера, и только величиной коэффициента абсорбции.

На примере изомерных $\left[Co\begin{matrix} a_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right]Cl^{1-2}$ и $\left[Co\begin{matrix} a_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right]Cl^{1-6}$, а также $\left[Co\begin{matrix} a_4 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right]NO_3^{1-2}$

и $\left[Co\begin{matrix} a_4 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right]Cl^{1-6}$ Лютер и Николополос (14) наблюдали влияние пространственного расположения внутрисферных заместителей на кривую поглощения. Они обнаружили, что влияние это очень невелико, но все же максимумы кривых для транс-форм слегка сдвинуты в красную область.



Фиг. 1.

Абсорбция света растворами комплексных соединений эффективно не зависит от сопровождающего катиона или аниона. На это обстоятельство указывал Ганч, исследовавший абсорбцию растворами H_2PtCl_6 и Na_2PtCl_6 . Кривая абсорбции при переходе от кислоты к соли почти не изменяется. Изменение же коэффициента абсорбции (при $\lambda = 520.8 \text{ м}\mu$, k_{mol} для кислоты 553, а для соли 575) может быть отнесено за счет различия в сольватации, имеющей место в растворе.

Из работ Успенского с сотрудниками также следует, что поглощение света комплексным катионом или, соответственно, анионом не зависит от ионов, находящихся во внешней сфере.

Самюэль исследовал влияние посторонних ионов на спектры абсорбции комплексных соединений. В большинстве случаев это влияние обнаружено в виде смещения полос абсорбции. Так, например, растворы NaJ , $NaCl$, $NaBr$ и др. сильно меняют положение полос в спектре K_2PdCl_4 и $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]$. В последнем случае меняется также и $\lg k$. Однако спектр $K_2[Pt(CN)_4]$ в насыщенных растворах чужих ионов остается неизменным.

Объяснения этому явлению в свое время дал Шейбе (32). Вероятно, что этот эффект смещения появляется в результате поляризации или деформации молекул. Смещение длин волн максимума означает неравномерное смещение электронного уровня. За это изменение, очевидно, должно быть ответственно изменение ядерного расстояния в молекуле.

Шейбе считает, что чужие ионы вызывают, наряду с эффектом деформации, еще так называемый Штарк-эффект, т. е. расщепление линий или полос абсорбции в электрическом поле, создаваемом в растворе сильными электролитами. По мнению Шейбе, эффект Штарка всегда имеет место, он охватывает все полосы, в то время как эффект поляризации, деформации оказывает-

Фиг. 2. $K_2[PdCl_4]$ в насыщ. растворах: 1— $NaBr$, 2— $NaCl$, 3— KCl .

ся лишь на немногих полосах. Например, на гексацианидах совершенно не оказывается поляризация. Объяснение этому явлению надо искать в распределении электронов. Так, у $K_3[Co(CN)_6]$ имеются $6d$ электронов, вследствие чего спектр этого цианида состоит из трех полос. Другие полосы появляются только тогда, когда, как в гексацианиде Co^{++} или Ni^{++} , имеется больше, чем $6d$ электронов, или, наоборот, их меньше, — когда, следовательно, координативная связь обязана не только d электронам.

Из трех характерных для цианидов полос средняя, $280 \text{ м}\mu$, изменяет значение $\lg k$ только тогда, когда в растворе меняется положительный ион. Исключение представляют комплексные цианиды железа. У них изменение $\lg k$ наступает при $340 \text{ м}\mu$.

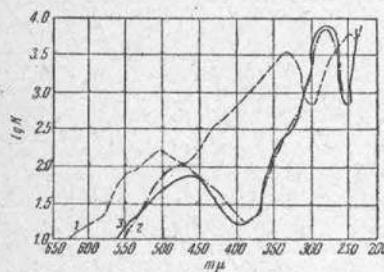
У цианидов Co , Ni и Pt полосы не меняют своей характеристики, когда изменяется положительный ион, но оказывается внесение в раствор отрицательного иона. Следовательно, изменения $\lg k$ можно приписать, главным образом, положительной части молекулы.

В случае $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[RhCl_6]$ естественно было бы ожидать влияния чужого положительного иона на положение абсорбционного максимума, так как у этих соединений комплексный ион отрицателен. В действительности же наблюдается обратное явление. В присутствии $NaCl$ и KCl наблюдается лишь малое изменение, обусловленное Штарк-эффекту; но в присутствии иных, чем хлор, отрицательных ионов обнаруживается большое смещение. Под влиянием отрицательных ионов максимум в видимой области сдвигается в сторону длинных волн. Абсорбционный максимум в ультрафиолете приблизительно постоянен в пределах своих длин волн, но сильно различается в $\lg k$.

Влияние посторонних ионов на абсорбцию света изучено также для $K_2[PdCl_4]$, $Na_2[PtCl_6]$, $H_2[PtCl_6]$ (см. фиг. 2), причем наблюдалась аналогичная вышеупомянутой картина.

Так как описанное явление влияния посторонних ионов на абсорбцию свойственно комплексам с различными центральными атомами (Pt , Pd , Rh), то можно заключить, что это явление кроется не в природе центрального атома, а зависит от характера координированной группы. Так, замещение хлора на бром вызывает сдвиг максимума и всей кривой в сторону длинных волн, а ион SO_4^{2-} действует в противоположном направлении.

Влияние на абсорбционный максимум ряда комплексных соединений кобальта, платины, палладия, меди и хрома посторонних ионов исследовано Р. Самюэлем и Юбари (33).

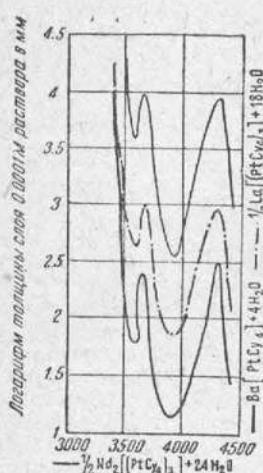


Спектры абсорбции комплексных соединений платины

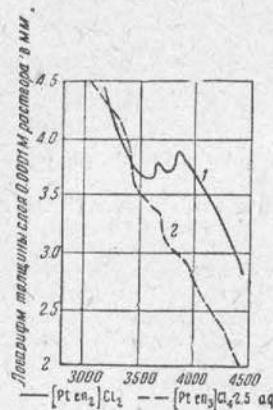
Соединения платины чрезвычайно разнообразны и многочисленны. Платина представляет наиболее удобный объект для изучения различных вопросов, касающихся комплексных соединений, благодаря тому, что комплексные соединения этого представителя группы благородных металлов обладают сравнительно большой устойчивостью.

Ряд закономерностей, характерных для комплексных соединений, как закономерность Пейроне, Иергенсена, Н. С. Курнакова, гипотеза транс-влияния И. И. Черняева, выведены именно на платиновых соединениях. В вопросах выяснения природы химической связи, нужно полагать, соединения платины занимают немаловажное место. Исследование спектров абсорбции комплексных соединений платины посвящено всего лишь несколько работ, на которых мы ниже остановимся.

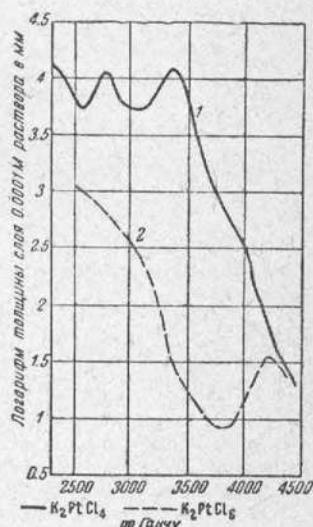
Соединения платиновых металлов и, в частности, самой платины брались для сопоставления с соединениями других металлов. Систематическое же исследование рядов комплексов, как это имело место для кобальта и хрома, пока отсутствует.



Фиг. 3.



Фиг. 4.



Фиг. 5.

Среди работ, посвященных спектрам абсорбции комплексных соединений платины, следует указать на работу Ганча (34), Самозии с сотрудниками (35), Шлезингера и Таплея (36), Лифшица с сотрудниками (37) и немногих других.

Лифшиц и Розенбом (38) приводят спектры абсорбции цианидов платины $\frac{1}{2}Nd_2[\{Pt(CN)_4\}_3] + 24H_2O$, $Ba[Pt(CN)_4] + 4H_2O$ и $\frac{1}{2}La[\{Pt(CN)_4\}_3] + 18H_2O$. Все кривые дают две узкие полосы абсорбции около 4200 и 3700 \AA и отличаются друг от друга только величинами коэффициентов абсорбции (фиг. 3). Исследованы также этилендиаминовые комплексы двух- и четырехвалентной платины $[Pt\ en_2]Cl_2$ и $[Pt\ en_2]Cl_4 + 25H_2O$ (фиг. 4).

На основании абсорбции этих двух платиновых комплексов, а также аналогичных соединений кобальта и хрома, авторы приходят к положению, уже упомянутому выше, что «координативно насыщенные комплексы с ненасыщенным центральным атомом обнаруживают схожие, более отчетливые и характерные полосы, чем, соответственно, с насыщенным центральным атомом».

$[Pt\ en_2]Cl_2$, как это видно из приложенной диаграммы, дает две узкие острые полосы, в то время как $[Pt\ en_2]Cl_4 + 2.5H_2O$ — только плоские уступы. $[Pt\ en_2]Cl_2$ обнаруживает две полосы абсорбции: при 3700 и при 3800 \AA .

Авторы исследовали также абсорбцию платозамина, т. е. соли Пейроне $[NH_3\ Pt\ Cl]$, и платосемидиамина, т. е. соль 2-го основания Рейзе $[Cl\ NH_3\ Pt\ NH_3\ Cl]$. Оба комплекса дают аналогичные кривые абсорбции, обладающие узкой острой полосой при 3700 \AA .

Абсорбцию растворов K_2PtCl_4 и K_2PtCl_6 изучал Ганч (38). Первая соль дает две характерные полосы при 2750 и 3400 \AA .

Если сравнить (фиг. 5) спектр абсорбции хлороплатинита и хлороплатината, то получится подтверждение вывода о влиянии насыщенности центрального атома.

Абсорбция хлороплатината калия была изучена также и Самюэлем с сотрудниками (33). Они приводят несколько иные длины волн для положения максимума полосы абсорбции, а именно: 4690, 3810 и 3180 Å, причем за главный максимум берется 3180 Å.

K_2PtCl_4	...	469	381	318		
H_2PtCl_6	...	486	455	375	285	262
K_2PdCl_6	...		445	340	280	243
K_2PdCl_4	...		430	303	240	

В этой работе Самюэль еще раз подчеркивает эмпирическое правило, обнаруженное им при изучении абсорбции. «Полосы в ультрафиолете появляются в тех солях, в которых ионы привязаны к центральному атому. Полосы по соседству с 450 м μ являются характеристикой хлор-ионов».

Спектры абсорбции соединений K_2PtF_6 , K_2PtCl_6 , K_2PtBr_6 и K_2PtI_6 изучались Шлезингером и Марком Таппилем (36). Изучение этого ряда подтвердило приведенное ранее правило, гласящее, что увеличение атомного веса галоида, находящегося во внутренней сфере, сдвигает положение максимума в длинноволновую область.

Для K_2PtF_6 обнаружены две невысокие полосы абсорбции в ультрафиолете с минимумом при 3175 и 3720 Å.

Для K_2PtCl_6 найдена только одна полоса, идентичная со второй полосой для K_2PtF_6 , именно при 3700 Å (согласие с данными Ганча). K_2PtBr_6 дает одну широкую полосу при 3520 Å, а K_2PtI_6 имеет две хорошо очерченные полосы, одну в видимой, а другую в ультрафиолетовой области при 2900 Å.

Методика исследования спектров абсорбции

В основе исследований спектров абсорбции лежит известный закон Ламберта-Беера: $\frac{I}{I_0} = 10^{-kcd}$, где I_0 означает интенсивность света до ослабления, а I — интенсивность после поглощения, c — концентрацию поглощающих частиц, d — толщину поглощающего раствора и k — молекулярный или процентный коэффициент абсорбции раствора. $\lg \frac{I_0}{I} = kcd = E$ обозначается, как оптическая плотность.

Физический коэффициент поглощения k представляет величину, обратную такой толщине слоя, при прохождении через которую интенсивность света ослабляется в 10 раз. Если k во время опыта не остается постоянным, то это свидетельствует в первую очередь о том, что в поглощении принимает участие не одно вещество, а ход кривых в этом случае позволяет сделать вывод о причинах отклонения от закона Беера. Причинами отступления могут оказаться загрязнения, ассоциация, амидо-реакция, комплексообразование и др.

Зависимость величины k от длины волны представляет собою «спектр поглощения» или «кривую поглощения».

Задача полученных кривых абсорбции в видимой и ультрафиолетовой области практически сводится к определению интенсивности света, толщины поглощающего слоя и концентрации. Две последние величины определяются очень просто с любой точностью, нахождение же отношения I_0/I , точность при определении этой величины представляют некоторые трудности.

При вычерчивании кривых абсорбции на абсциссе наносят длины волн или волновое число (число волн на 1 см). На ординате же размещают соответствующие данной длине волны коэффициенты абсорбции k или $\lg k$. Очень часто на ординате откладывают произведение $c \cdot d$, чтобы избежать отрицательных логарифмов. Произведение $c \cdot d$ будет представлять вычисленную толщину слоя в сантиметрах раствора наименьшей концентрации, который по закону Ламберта-Беера дал бы тот же спектр поглощения.

Таким образом получаются так называемые «кривые колебания» [Вейгерт (39)]. Большая величина $\lg cd$ будет в этом случае указывать на то, что со светом должна взаимодействовать сравнительно большая часть молекул и тогда наступит совершенное поглощение определенной спектральной линии.

В таком изображении максимум «кривых колебаний» будет соответствовать минимуму кривых поглощения, и наоборот (Вейгерт).

При исследовании абсорбции в видимой области спектра, как известно, пользуются прибором Кениг-Мартенса или его видоизменением. При работе на упомянутом приборе определяют отношение I_0/I по известной тангенциальной формуле:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2},$$

откуда следует, что

$$k = \frac{1}{cd} \lg \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2},$$

где α_1 и α_2 — углы, отсчитанные по лимбу прибора при равенстве яркости фотометрических полей, при одновременном пропускании пучка света через раствор и раствор-

ритель, причем a_1 — отсчет угла при одном положении поглотительных сосудов, a_2 — при перемене их местами. В настоящее время имеются приборы для спектрографирования в видимой области, однако подавляющее число исследований в видимой области произведено именно на приборах типа Кениг-Мартенса.

Исследования в ультрафиолетовой области производятся по одному из нижеизложенных спектрографических методов.

Метод Гартлей-Бэли. Этот метод заключается в том, что при меняющихся толщине слоя и концентрации на пластинку снимают ряд спектров исследуемого поглащающего объекта. Если оставить концентрацию постоянной, а равномерно менять в так называемой трубке Бэли толщину слоя поглотителя, то получают сразу картину, пригодную для оценки характера поглощения. Можно прямо на фотопластинке получить кривую поглощения, если от спектра к спектру менять толщину слоя в геометрической прогрессии и одновременно изменять концентрацию.

Этот метод обладает сравнительно небольшой точностью и может быть пригоден только для сравнительно грубых аналитических определений.

Метод Ари, или иначе «метод сравнения», заключается в том, что между двумя спектрами исследуемого раствора снимают спектр чистого растворителя, причем растворы снимаются при различных c и d , а для растворителя берут, как для менее поглащающей среды, меньшую экспозицию. Затем на фотопластинке ищут места равного погружения при прохождении пучка света через раствор и растворитель. Эти одинаковые погружения отмечаются точками. Коэффициент абсорбции определяется в этом случае по закону Бунзена-Роске, по которому интенсивности обратно пропорциональны временам экспозиции:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{t}{t_0},$$

где t — время экспозиции для раствора и t_0 — для чистого растворителя. Следовательно,

$$k = \frac{1}{cd} \lg \frac{t}{t_0}.$$

На практике, однако, пользуются не этой формулой, так как она предполагает, что погружение фотопластинки зависит только от произведения интенсивности на время экспозиции, а формулой Шварцшильда:

$$\lg \frac{I_0}{I} = p \lg \frac{t}{t_0};$$

отсюда

$$k = \frac{p}{cd} \lg \frac{t}{t_0},$$

где p является константой Шварцшильда.

Очевидно, одинаковое погружение получается тогда, когда постоянно не произведение It , а когда постоянно произведение It^p . Константа Шварцшильда является некоторой характеристикой сорта пластинок и определяется для каждой новой партии их.

Метод Ари технически прост, однако его существенным недостатком является то, что определение на глаз равенства погружения требует огромного навыка и ошибки от неточной оценки погружения могут быть весьма существенны.

Улучшенным можно считать метод Шефера. В основе его лежит метод сравнения Ари. Спектры раствора и растворителя снимаются одновременно, благодаря тому, что два пучка света, находящиеся на разных расстояниях, одновременно проходят через две трубы Бэли. На фотопластинке получаются спектры, лежащие непосредственно друг над другом. Затем на пластинке ищут одинаковое погружение, для которого $E = \lg \frac{I_0}{I} = 1$, а следовательно $k = \frac{1}{cd}$.

Этот метод удобен тем, что, во-первых, благодаря близости спектров раствора и растворителя можно пренебречь константой Шварцшильда; во-вторых, исключается собственное поглощение растворителя, и, в-третьих, расчеты здесь до чрезвычайности упрощены. Изменяя ступенями c и d , можно получить таким образом целую кривую абсорбции.

Этот метод усовершенствован Хильгером. Он в своей установке еще более приблизил друг к другу спектры раствора и растворителя тем, что применил вместо двух отражательных призм, как у Шефера, одну двойную кварцевую призму, при равном расстоянии источников света от поглотительных сосудов, длина которых также бралась одинаковой. Фотометрирование производится при помощи двух секторных дисков с изменяющимися углами. В местах равного погружения справедливо соотношение

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{S}{S_0};$$

где S_0 — угол для растворителя (он будет меньшим), а S — угол сектора для раствора.

На практике, однако, необходимо пользоваться иной формулой. Приходится считаться с константой Шварцшильда, так как в этом методе секторного фотометрирования ослабление света получается не путем уменьшения его интенсивности, а путем уменьшения времени экспозиции. Так что

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = p \lg \frac{S}{S_0}; \quad k = \frac{p}{cd} \lg \frac{S}{S_0}.$$

Только что описанный метод быстр и в достаточной мере точен.

Дальнейшим усовершенствованием следует считать применение одного сектора вместо двух, как это предложил Шейбе. Сектор ставится на пути пучка света, поступающего в чистый растворитель. Меняя отверстие диска, можно подобрать такие углы, при которых на фотопластинке получится равенство почернения для раствора и растворителя. В этом методе, однако, приходится пренебречь тем обстоятельством, что закон фотографического почернения не одинаков для прерывистого и непрерывистого освещения.

СОБСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Собственные исследования спектров абсорбции мы проводили тремя методами, пока не остановились на более, на наш взгляд, удобном и быстром. В нашем распоряжении находился кварцевый спектрограф фирмы «Фуэсса».

При первой серии опытов в качестве источника света применялась железная искра, изображение которой с помощью кварцевой линзы проектировалось на щель спектрографа. Перед щелью спектрографа помещался исследуемый раствор в кварцевой кювете. Попеременно при одинаковой толщине поглощающего слоя и при постоянной концентрации снимались раствор и чистый растворитель, так как последний был необходим для сравнения в качестве непоглощенного спектра. Экспозиция для растворителя была в два раза меньше, чем для раствора. Раствор снимался при 10 сек., растворитель при 5 сек.

Во все время работы мы пользовались репродукционными пластинками НИКФИ.

Полученные фотоснимки спектров подвергались фотометрированию на поляризационном фотометре, сконструированном научным сотрудником Института минерального сырья т. Меланхолиным по схеме Вейгеля. Этот метод поляризационного фотометрирования, конечно, следует предпочесть методу Гартлей-Бэли, Ари и другим, в которых сравнение почернения производится прямо на негативе.

Принцип действия поляризационного спектрофотометра состоит в том, что находящиеся друг над другом снимки спектров раствора и растворителя освещаются снизу и рассматриваются в слабо увеличивающий микроскоп через расположенную под негативом кальциевую призму. Каждый спектр раздваивается, и получаются два его изображения: обычное и необыкновенное, причем оба они поляризованы во взаимно перпендикулярных плоскостях. Если подобрать расстояния между спектрами соответствующим образом, то обычное изображение одного спектра будет соприкасаться с необыкновенным другого. Вращая анализатор, которым снабжен микроскоп, можно добиться равенства густоты почернения обоих спектров и найти затем по лимбу соответствующий азимут φ . Отношение густоты почернения обоих спектров равно $\operatorname{tg}^2 \varphi$ (формула поляризационных фотометров).

По закону Бунзен-Роске густота почернения пропорциональна интенсивности I и времени экспозиции t в степени константы Шварцшильда p . Следовательно,

$$\frac{It^p}{I_0 t_0^p} = \operatorname{tg}^2 \varphi,$$

откуда

$$\frac{I_0}{I} = \left(\frac{t}{t_0} \right)^p \operatorname{ctg}^2 \varphi,$$

где I и t — интенсивность и время экспозиции раствора, а I_0 и t_0 — соответственно интенсивность и время экспозиции растворителя.

Известно, что

$$\frac{I_0}{I} = 10^{Ed},$$

следовательно

$$10^{Ed} = \left(\frac{t}{t_0} \right)^p \operatorname{ctg}^2 \varphi,$$

откуда

$$E = \frac{1}{d} \lg \left(\frac{t}{t_0} \right)^p \operatorname{ctg} \varphi,$$

или

$$E = \frac{1}{d} \left[p \lg \left(\frac{t}{t_0} \right) + 2 \lg \operatorname{ctg} \varphi \right].$$

Как видно из формулы, зная азимут угла φ , время экспозиции и толщину слоя поглотителя, можно вычислить оптическую плотность E , а следовательно — и соответствующий коэффициент абсорбции.

При работе с поляризационным фотометром необходимо избегать очень ярких линий спектра, которые находятся при предельных почернениях.

Измерения производились в каждой точке 4—6 раз, из которых бралась средняя величина, причем промер производился через каждые 10—15 мк.

В последующих опытах мы перешли на иную установку. Перед щелью кварцевого спектрографа помещался гюффнеровский ромб, ребро которого делило щель пополам. Пучок света от железной дуги проходил через конденсорную линзу, затем через помещенные друг над другом равной длины кюветы с раствором и растворителем. Благодаря ромбу, на фотографической пластинке получались непосредственно соприкасающиеся спектры раствора и растворителя. Фотометрирование производилось визуально, на пластинке, при помощи 10-кратной лупы, причем во время заснятых спектров на пути пучка ставился врачающийся сектор со 120 об/сек., периодически закрывающий доступ света в кювету с растворителем, чем достигалось ослабление почернения на фотопластинке спектра растворителя. Экспозиция длилась 10—20 сек. Так как спектры тесно соприкасались друг с другом, то величиной шварцшильдовской константы можно было пренебречь.

Вычисление констант абсорбции производилось по формуле:

$$\lg \frac{I_0}{I} = kcd = \frac{100 - n}{n},$$

где n — отверстие сектора в градусах.

В дальнейшем мы перешли к фотометрированию на микрофотометре системы Крюсс. Заснятые одновременно, при ширине щели в 0.02 мм без врачающегося сектора, при одинаковых экспозициях и толщине поглащающего слоя, спектры раствора и растворителя подвергались фотоэлектрическому фотометрированию, дающему возможность произвести измерение сразу в целом фотографическом спектре. Фотометрированию подвергались снимки, далекие от предельного почернения, причем спектрофотометр давал нам шестикратное увеличение.

Фотометрические кривые, вычерченные на фотопластинках, подвергались промеру. Отношение I_0/I определялось высотой максимумов почернения для одной и той же линии железной дуги.

Во всех наших опытах экспозиция длилась сравнительно короткое время, поэтому мы полагаем, что ультрафиолетовые лучи не производили сколько-нибудь существенного изменения в исследуемых растворах.

Во время опытов температура колебалась в пределах до 2—3° С, на что, конечно, мы не обращали внимания, так как, по Ганчу (34), влияние температуры на абсорбцию не велико. Ганч приводит данные Гаррета, исследовавшего этот вопрос на примере KMnO_4 и K_2CrO_4 . Оказалось, что для K_2CrO_4 при 20° молекулярный коэффициент абсорбции при $\lambda = 436 \text{ м}\mu$ равен 315, а при 90° равен 322.

Мы готовили наши растворы на многократно перегнанной в кварцевом сосуде воде. Ганч указывает, что природа растворителя принадлежит к числу факторов, влияющих на абсорбцию света в растворах. Абсорбционные полосы растворенного вещества, их положение зависит от коэффициента преломления среды. Чем выше коэффициент преломления среды, тем дальше абсорбционные полосы лежат в длинноволновой части. С этим фактором нужно, конечно, считаться. Но в нашем исследовании растворитель имеет абсорбцию в далеком ультрафиолете, а методика исследования исключала вообще собственное поглощение растворителя.

Другой, более важный, вопрос нельзя обойти молчанием. Это применимость закона Беера. По этому закону поглощение света растворами, т. е. коэффициент абсорбции, не изменяется с концентрацией, если в растворе не происходит изменения в конституции молекул.

Закон Беера применим, однако, только для растворов средней концентрации. Общего правила влияния концентрации на абсорбцию нет, во всяком случае вывести его чрезвычайно трудно, так как в зависимости от концентрации на сцену выступают различные взаимодействия растворенных молекул с растворителем. Зарман и Гупперт (40) обнаружили, что растворы, подчиняющиеся закону Беера при средней концентрации, при сильном разведении могут значительно отступать от этого закона. Очевидно, при больших разбавлениях вещество начинает вести себя как пар, а при сравнительно больших концентрациях на сцену выступают сольватация, гидратация и другие явления.

Авторы на основании своих опытов приходят к заключению, что увеличивающаяся концентрация в тех растворах, которые не подчиняются закону Беера, ведет обычно к понижению абсорбции и к их одновременному расширению.

Диэлектрическая постоянная растворителя в этом случае играет немаловажную роль. При применении растворителей с различной диэлектрической постоянной для одной и той же соли, при одной и той же концентрации, абсорбционные полосы круто возрастают, как на это еще указывает Ганч (32) на примере Na_2PtCl_6 .

Растворитель	Коэффиц. аб- сорбции при $\lambda=486$ $\text{м}\mu$	D (диэлек- трич. по- стоянная)
Вода	30.8	80
Метиловый алкоголь	32.8	31.2
Этиловый алкоголь	33.2	25.8
Ацетон	34.2	21.5
Амиловый алкоголь	38.1	16.0

(В наших исследованиях концентрация растворов, в зависимости от поглащающей способности исследуемого объекта, бралась в пределах от 0.001 до 0.0005 моля).

Обнаруженное явление, по мнению Зармана и Гуппера, указывает на поляризацию аниона. С уменьшением концентрации эта поляризация становится слабее, и находящиеся в анионе резонаторы лучше реагируют на соответствующее колебание света.

Интересно, что влияние диэлектрической постоянной на коэффициенты абсорбции в случае полярных соединений указывает на присутствие слож-

ного катиона или аниона, например $[PtCl_6]^{4-}$. В неполярных соединениях этой зависимости не замечено.

Отступления от закона Беера в ряде исследованных нами комплексов имели место. Объяснялись они, главным образом, гидролизом ($K_2[PtCl_4]$, $K_2[Pt(NO_2)_4]$ и др.). Введение в раствор и растворитель HCl, или соответственно NaNO₂, понижало гидролиз, но тогда на сцену появлялось влияние внесенных ионов, о котором мы уже выше упоминали. В большинстве случаев мы исследовали наши препараты растворенными в чистой воде и по мере возможности старались придерживаться сравнимых концентраций.

Растворы перед исследованием тщательно фильтровались через неволокнистый фильтр и тут же, во избежание гидролитического расщепления, фотографировались.

Исследование было подвергнуто более 20 комплексных соединений платины, синтезированных нами частью методами, известными из литературы, частью разработанными в комплексном отделе ИОНХ Академии Наук СССР проф. И. И. Черняевым с учениками (41). Задача, поставленная нами, сводилась к тому, чтобы на примере различных комплексных соединений платины систематически проследить влияние на характер абсорбционного спектра четырех факторов:

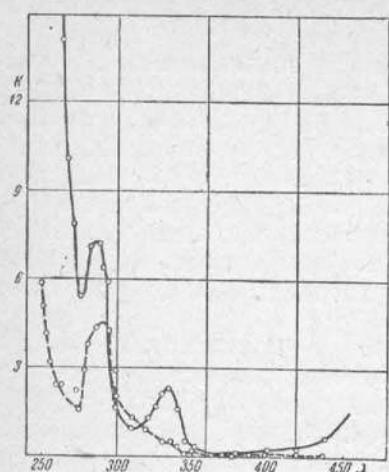
а) числа и положения аминогрупп во внутренней сфере, б) характера и числа кислых заместителей, в) амидореакции, г) заряда центрального атома.

Ниже приводим перечень исследованных нами соединений с характерными для них положениями абсорбционных максимумов и соответствующие кривые (фиг. 6—13).

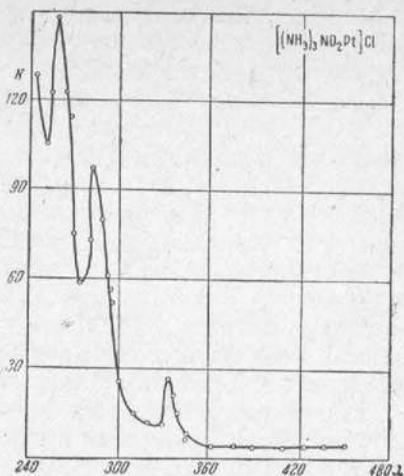
Таблица 1

№	Объект исследования	Положение максимума полос, в м μ					
		1	2	3	4	5	6
1	$[(NH_3)_4Pt]Cl_2$	—	—	—	—	290	—
2	$[(NH_3)_3ClPt]Cl$	—	—	—	335	281	—
3	$[(NH_3)_3NO_2Pt]Cl$	—	—	—	335	282	256
4	$[(NH_3)_3Cl_2Pt]$ -цик .	(442)	—	—	333	288	—
5	$[(NH_2OH)_2PtCl_2]$ -транс .	(453)	—	—	335	281	—
6	$[NH_2Cl_3Pt]K$	(450)	(400)	—	334	280	—
7	$K_2[PtCl_4]$	(453)	400	—	340	282	—
8	$K_2[PtNO_2Cl_3]$	(450)	402	—	332	287	—
9	$K_2[Pt(NO_2)_4]$	(453)	400	—	335	284	264
10	$K_2[PtCl_6]$	(453)	410	—	334	289	264

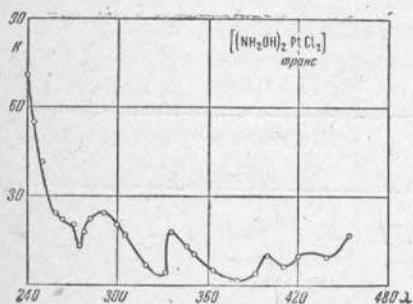
Из всех приведенных таблиц (1, 2 и 3) видно, что изученные комплексы обладают полосой поглощения в среднем около 285 м μ . Эта полоса не зависит от характера и числа внутрисферных заместителей. Она имеется как у тетрамина $[(NH_3)_4Pt]Cl_2$, так и у $K_2[PtCl_4]$ и у всех промежуточных соединений. Она имеется как у соединений четырехвалентной, так и двухвалентной платины. Очевидно, она является «характерной» полосой абсорбции комплексов и обнаружена также у цианидов Fe, Co, Ni, Cr, Ru, Rh и Pd. При последовательном замещении аммиаков в тетрамине $[(NH_3)_4Pt]Cl_2$ на кислые группы (хлор или NO₂) появляется новая полоса абсорбции, с максимумом при 340—335 м μ . Самюэль с сотрудниками (19), исследовавшие аммиачные этилендиаминовые соединения Co, Cr и Ni, утверждают, что все соли, содержащие координативно связанный еп или NH₃, характеризуются двумя полосами абсорбции, одна из которых лежит в видимой области, а другая в ультрафиолете при 350 м μ . По аналогии с вышеприведенным можно было бы приписать полосу при 340—335 м μ координа-



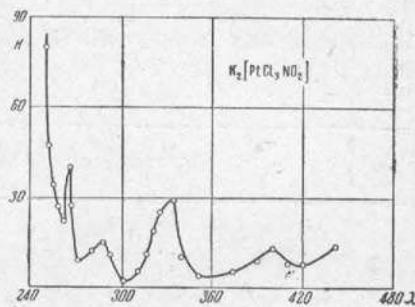
Фиг. 6.
--- $[(\text{NH}_3)_4 \text{Pt}]\text{Cl}_2$,
— $[(\text{NH}_3)_3 \text{Cl} \text{Pt}]\text{Cl}$



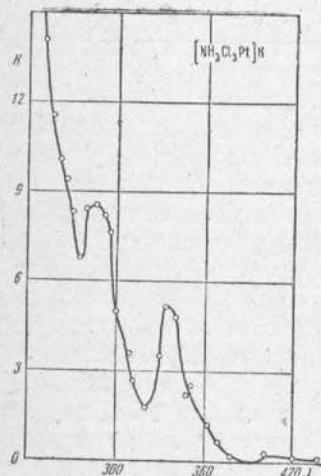
Фиг. 7.



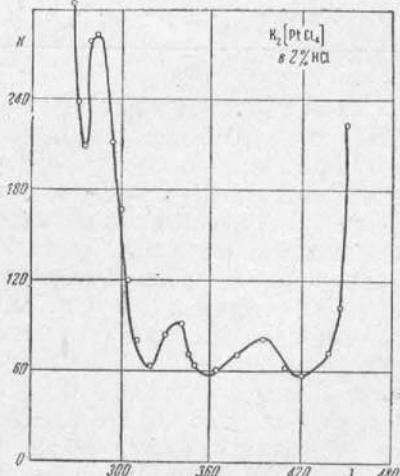
Фиг. 8.



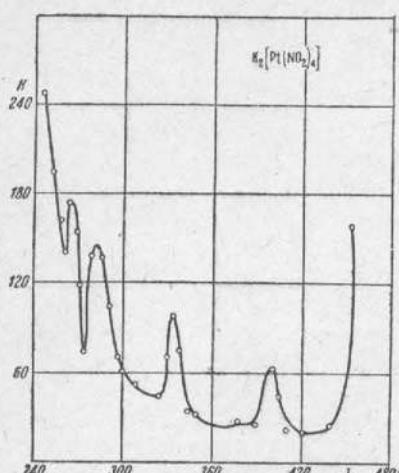
Фиг. 9.



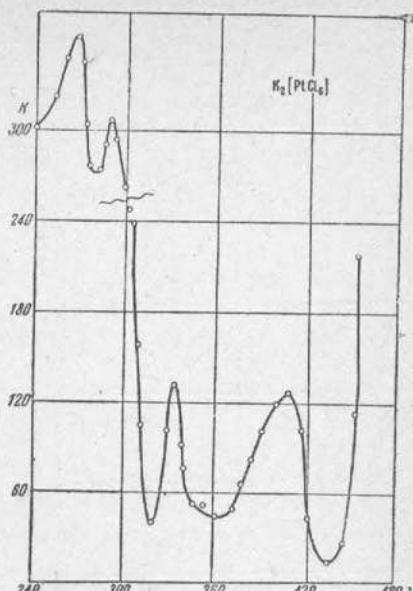
Фиг. 10.



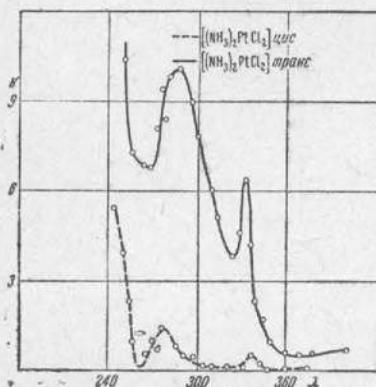
Фиг. 11.



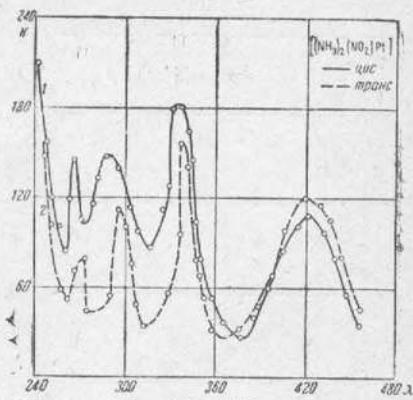
Фиг. 12.



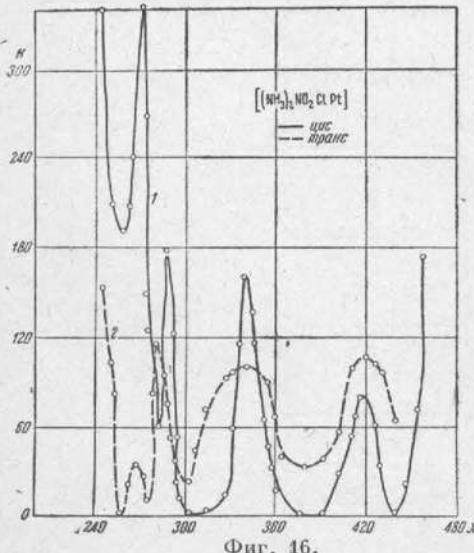
Фиг. 13.



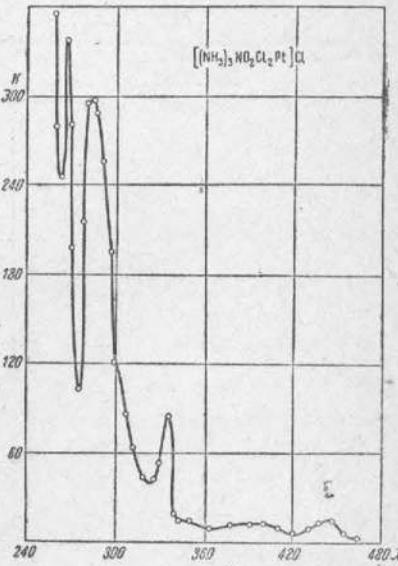
Фиг. 14.



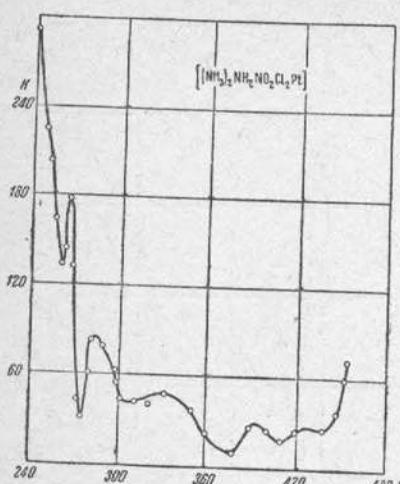
Фиг. 15.



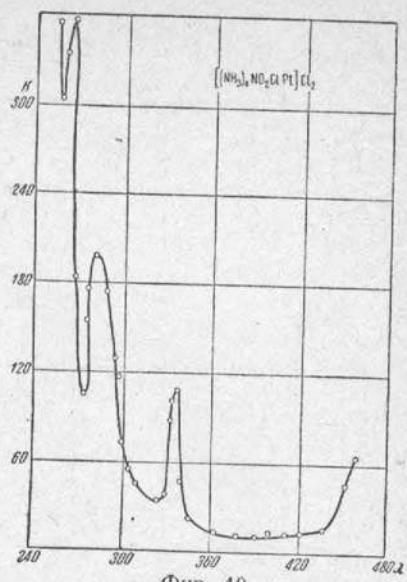
Фиг. 16.



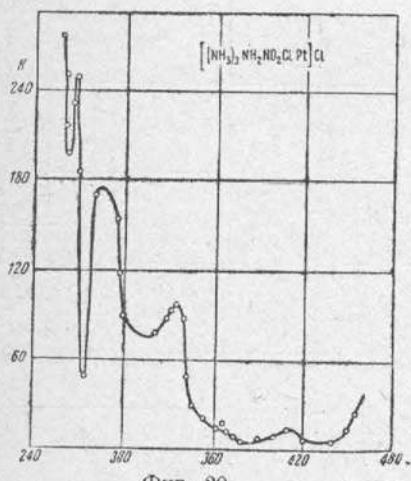
Фиг. 17.



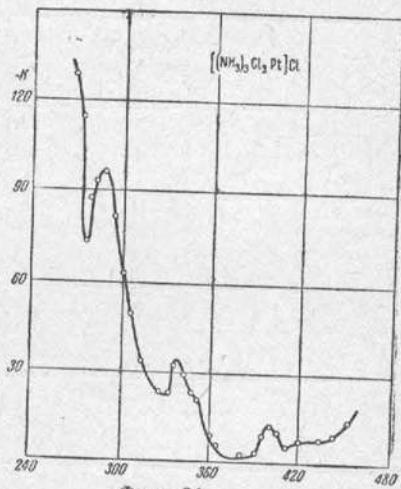
Фиг. 18.



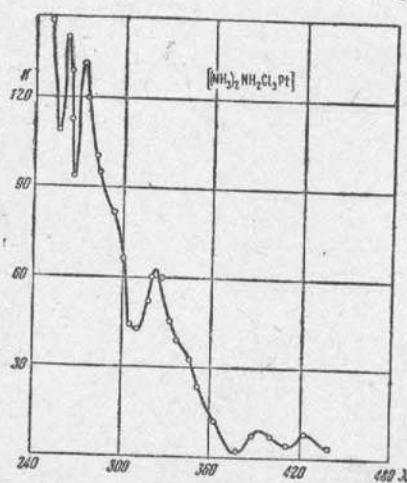
Фиг. 19.



Фиг. 20.



Фиг. 21.



Фиг. 22.

нативно связанныму амину. Однако мы склонны думать, что это не совсем так. $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$, имея 4 амиака, совсем не содержит этой полосы, а безамиачные $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$, $\text{K}_2[\text{PtNO}_2\text{Cl}_3]$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, по нашим данным, довольно четко обнаруживают эту полосу. K_2PdCl_6 , исследованный Самюэлем, также имеет полосу с максимумом при 340 м μ .

Внутрисферный хлор, как об этом уже упоминалось в литературном обзоре, дает отчетливый максимум в длинноволновой области около 500 м μ . В большинстве случаев, при присутствии координированного хлора, в исследованных нами комплексах наблюдался крутой подъем кривой поглощения за пределами 440 м μ . Максимум, соответствующий координированному хлору, мы не могли наблюдать, так как он лежал в видимой области. Подъем кривой прослежен до 450—453 м μ , и эти цифры заключены поэтому в скобки.

Подъем абсорбционной кривой в конце, граничащем с длинноволновой областью (см. фиг. 15—22), наблюдался и для случаев, где внутрисферным заместителем являлся не хлор, а, например, группа NO_2 .

При увеличении числа кислых внутрисферных заместителей до 3—4 появляется почти во всех случаях новый, не всегда отчетливый, максимум около 400 м μ (см. диаграммы).

Сравнительно узкая полоса абсорбции с максимумом около 265 м μ была обнаружена у тех соединений, которые содержат кислую азотсодержащую группу в качестве внутрисферного заместителя. Эта полоса, по наблюдениям Самюэля, имеется у комплексных цианидов и обусловлена, вероятно, валентной связью через азот. Этой полосы нет, например, у $[(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{Pt}]\text{Cl}$, но она имеется у соответствующего амида $[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}_3\text{Pt}]$ и объясняется переходом амиака в кислую амидную группу.

Таблица 2

№	Объект исследования	Положение максимума полос в м μ					
		(442)	—	333	288	—	—
1	$[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$ -цик (соль Пейроне)	—	—	338	278	—	—
2	$[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$ -транс (соль 2-го Рейзе)	—	—	338	286	264	—
3	$[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$ -цик	(453)	417	338	282	266	—
4	$[(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}]$ -транс	420	—	340	282	266	—
5	$[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$ -цик	422	—	335	288	265	—
6	$[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$ -транс	424	—	338	297	270	—

Таблица 3

№	Объект исследования	Положение максимума полос в м μ					
		—	442	(400)	335	284	267
1	$[(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}$	—	424	392	331	282	266
2	$[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$	(450)	—	—	337	281	267
3	$[(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{ClPt}]\text{Cl}_2$	(453)	—	—	335	286	266
4	$[(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}$	(453)	410	—	338	285	272
5	$[(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2\text{Pt}]\text{Cl}$	(452)	402	—	325	272	260
6	$[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$	—	424	395	325	—	—

Амидо-реакция, т. е. превращение амина в амид, сказывается на спектре, во-первых, как было только что указано, в появлении или усилении уже имеющейся полосы поглощения при 265 м μ и, во-вторых, в смещении максимума при 400 м μ в сторону коротких волн — 395 м μ (см. табл. 3).

Сдвинутые несколько в сторону коротких волн максимумы у амида $[(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}_3\text{Pt}]$ (табл. 3) по сравнению с остальными аминами и амидами,

нам кажется, появились оттого, что помимо амида в растворе находились еще NaCl и некоторое количество NaOH , так как этот амид трудно выделился, и он был получен нами прямо в растворе путем добавления едкого натра. Этот сдвиг, согласно исследованиям Самюэля, объясняется эффектом деформаций, имеющим место в тех случаях, когда в растворе присутствуют сильные посторонние ионы.

В литературе по спектрам абсорбции комплексных соединений имеются указания на то, что характер амина не оказывается на характере спектра поглощения. Это было показано на комплексах с внутрисферным аммиаком, этилендиамином и других аминах.

Наши данные для двух транс-аминов $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{OH} & \text{Cl} \\ & \text{Pt} \\ & \text{Cl} & \text{NH}_2\text{OH} \end{array} \right]$ и $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 & \text{Cl} \\ & \text{Pt} \\ & \text{Cl} & \text{NH}_3 \end{array} \right]$ подтверждают вышеприведенное положение, так как транс-дигидроксиламиинодихлорид имеет две полосы при 335 и 278 м μ и транс-диаминодихлорид соответственно при 338 и 271 м μ . Кроме того, оба соединения обладают возрастающей абсорбцией в видимой области, граничащей с ультрафиолетом.

При сравнении положения абсорбционных максимумов изомерных соединений двухвалентной платины (табл. 2) оказывается, что цис- и транс-изомерия очень мало оказывается на абсорбционных частотах в ультрафиолете, на что уже имелось указание в литературе. Обнаруживается лишь незначительный нехарактерный сдвиг максимумов некоторых полос в сторону длинных волн у транс-соединений (табл. 2).

Молекулярные коэффициенты абсорбции у цис-соединений для соответствующих максимумов больше, чем у транс-соединений.

Как и следовало ожидать, заряд центрального атома совсем не оказывается в ультрафиолете на характере спектра. Комплексы четырех- и двухвалентной платины обладают совершенно аналогичным характером спектра.

В основном результаты наших исследований абсорбции света в ультрафиолете комплексными соединениями платины согласуются с данными, имеющимися в литературе для комплексных соединений других металлов.

Присвоение определенной группе, являющейся внутрисферным заместителем, той или иной полосы абсорбции представляет, однако, известные трудности; поэтому наши заключения относительно групп, обусловливающих то или иное положение максимумов полос, мы считаем лишь предварительными и ориентировочными. Необходимы дальнейшие исследования большего числа объектов, с продвижением возможно дальше в длинноволновую и коротковолновую области.

На основании наших, а также литературных данных, одно ясно безусловно. Это то, что полосы, приписываемые определенному компоненту комплекса, не принадлежат только ему, так как они могут отсутствовать у этого компонента в свободном состоянии и проявляются только при входлении в комплекс. Нужно полагать, что разница в электронных термах, обусловливающая появление полосы абсорбции, вызывается определенной конфигурацией электронов, принадлежащих не центральному атому или заместителям в отдельности, но обоим вместе, и координационная связь должна рассматриваться как гомеополярная неэлектростатическая. В случае наличия электростатической связи характерные полосы избирательной абсорбции отсутствуют, как это было показано Самюэлем на примере K_2TiF_6 и K_2BeF_6 . Оба эти соединения не являются истинными комплексами, а лишь ассоциированными молекулами.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы спектры абсорбции 21 комплексного соединения платины в ультрафиолетовой области.

2. Все исследованные комплексные соединения обладают характерной полосой абсорбции с максимумом около 285 м μ .

3. При последовательном замещении амиаков во внутренней сфере в соединении $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$ на кислые группы появляется новая полоса абсорбции с максимумом, лежащим при 335—340 м μ .

4. В комплексах, содержащих кислые заместители, наблюдается подъем абсорбционной кривой в части, граничащей с видимой областью спектра.

5. Сравнительно узкая полоса абсорбции с максимумом около 265 м μ обнаружена у соединений, содержащих кислую азотсодержащую группу.

6. Цис- или транс-изомерия исследованных комплексных соединений очень мало оказывается на абсорбционных кривых в ультрафиолетовой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fajans K. Naturwiss. II, 165 (1923); Z. f. Phys. 23, I (1924).
2. Meisenheimer J. Z. f. phys. Chemie 97, 98, 304 (1921).
3. Stark. Physik. Ztschr. 9, 85 (1906).
4. Witt O. H., J. Chem. Soc. 35, 179 (1879).
5. Lifschitz. Z. f. wiss. Photogr. 16, 101 (1914).
6. Weigert. Z. f. phys. Chem. 101, 414 (1922).
7. Lifschitz. Spektroskopie u. Kolorimetrie, 1927.
8. Lifschitz u. Lourie. Z. f. wiss. Photogr. 16, 269 (1917).
9. Lifschitz u. Rosenbohm E. Z. f. wiss. Photogr. 19, 198 (1920).
10. Jugi Shibata M. M. et Urbaian G. C. r. 157, 539 (1913).
11. Ley H. u. Ficken. Ber. deutsch. chem. Ges. 50, B. 2, 1123 (1918).
12. Ley H. u. Hegge. Ber. deutsch. chem. Ges. 48, B 1, 71 (1915).
13. Tochi Inoue. Journ. Chem. Soc. Japan 54, 65 (1933).
14. Luther u. Nikopolos. Z. f. phys. Chem. 82, 361 (1913).
15. Johnson a. Mead A. Nature 131, 399 (1933).
16. Ley, Z. anorg. und allgem. Chem. 164, 377 (1927).
17. Weigert. Z. f. phys. Chem. 101, 414 (1922); 102, 416 (1922). Z. Elektrochemie 23, 367 (1917).
18. Samuel. Z. f. Physik 70, 43 (1931).
19. Samuel A., Abdul Hafiz Khan A. und Nazir Ahmada, Z. f. phys. Chemie 22, B. 421 (1933).
20. Mead Alfred. Trans. Far. Soc. 30, 1052 (1934).
21. Samuel u. A. D. Rao R. Despande, Z. Physik 80, 395 (1933).
22. Lessheim. Z. f. Physik 43, 199 (1927).
23. Lessheim, Meyer J. u. Samuel R. Z. anorg. und allgem. Chem. 165, 253 (1927).
24. Lapraik. J. prakt. Chem. 47, 305 (1893).
25. Pauling. J. Amer. Chem. Soc. 53, 1367 (1931).
26. Kranig J. Chem.-Z., B. II, 2335 (1935).
27. Ley u. Winkler. Ber. 42, 3894 (1909).
28. Успенский и Чубисов. Труды Инст. ч. х. реактивов, вып. 4.
29. Успенский и Михайлова. Труды Инст. ч. х. реактивов, вып. 13, 16 (1933).
30. Успенский и Бамдас. Труды Инст. ч. х. реактивов, вып. 13, 48.
31. Успенский и Самарцева. Труды Инст. ч. х. реактивов, вып. 13, 95.
32. Scheibe, Z. phys. Chem., B, 287 (1929).
33. Samuel R. u. Jubairy, C. r., I, 491 (1935).
34. Hantzsche. Z. f. phys. Chem. 84, 321 (1913); Ber. 41, 1216 (1908).
35. Samuel. Trans. Far. Soc. 31, 423 (1935).
36. Schlesinger u. Tapley M., J. Amer. Chem. Soc. 46, 276 (1924).
37. Lifschitz u. Rosenbohm, Z. phys. Chem. 97, 1 (1921).
38. Hantzsche. Z. phys. Chem. 72, 375, (1910); Ber. 50, B. 2, 1413 (1918).
39. Вейгерт. Оптические методы химии, 1934.
40. Sahrmann u. Hurregert. Z. phys. Chem. 116, 319 (1925).
41. Черниев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, (1927—1937).

Поступило в редакцию
2 июля 1938 г.