

А. В. БАБАЕВА и М. А. МОСЯГИНА

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОГО ПАЛЛАДИЯ

За исключением $K_2[PdCl_4]$ и $K_2[Pd(CN)_4]$, спектры растворов которых изучались Ганчем [1], Самюзлем [2] и одним из нас [3], в литературе отсутствуют данные по абсорбции света комплексными соединениями палладия. Поэтому представлялось небезынтересным исследование для выяснения влияния природы внутрисферных заместителей на характер спектра абсорбции растворов комплексных соединений двухвалентного палладия, с одной стороны, и сопоставление этих данных с результатами исследования светопоглощения аналогичных соединений платины, — с другой.

Применив установку Шейбе с сектором и использовав в качестве осветителя дугу между железными электродами, мы получили спектры поглощения растворов комплексных соединений палладия в ультрафиолетовой области.

Исследованы были на светопоглощение синтезированные нами же по известным методикам $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$, $K_2[Pd(NO_2)_4]$, $K_2[PdCl_4]$, $K_2[Pd(NCS)_4]$, $Na_2[Pd(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ и $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$.

1. $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$. Тетрамминпалладохлорид устойчив в водном растворе, и в спектре его раствора (0.1—0.02 M) имеется одна полоса абсорбции с максимумом при 295 $m\mu$ ($lg \epsilon = 2.29$).

2. $K_2[Pd(NO_2)_4]$. Тетранитропалладоат калия исследовался в присутствии нескольких капель раствора азотистокислого калия. Кривая поглощения $K_2[Pd(NO_2)_4]$ представлена широкой полосой с максимумом при 252 $m\mu$ ($lg \epsilon = 3.94$).

3. $K_2[PdCl_4]$. Тетрахлоропалладоат калия, как уже было упомянуто, исследовался на светопоглощение Ганчем [1]. По его данным, в спектре абсорбции этого соединения имеется одна полоса с максимумом, лежащим между 453 и 445 $m\mu$. Самюзль [2] нашел в спектре раствора K_2PdCl_4 три полосы. Одним из нас [3] для $(NH_4)_2[PdCl_4]$ в области длин волн от 550 до 220 $m\mu$ были найдены две полосы.

В связи с настоящей работой был исследован вновь раствор аммонийной соли тетрахлоропалладоата (0.002—0.001 M), слегка подкисленный соляной кислотой. Полученные данные совпали с ранее приведенными нами. Одна полоса характеризуется максимумом при 424 $m\mu$ ($lg \epsilon = 2.28$) и другая при 302 $m\mu$ ($lg \epsilon = 2.72$).

4. $K_2[Pd(NCS)_4]$. Тетрароданопалладоат калия, как и вышеприведенные ацидокомплексы, подвержен гидролизу в разбавленных растворах, поэтому добавление раствора роданистого калия (одновременно к исследуемому раствору и растворителю) делает результаты воспроизводимыми во времени. Спектр абсорбции раствора этой соли (0.01—0.0005 M)

состоит из широкой полосы с максимумом при $307\text{ м}\mu$ ($\lg \epsilon = 4.37$) и ветви кривой, круто поднимающейся в область малых длин волн.

5. $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дioxсaлaтoпaллaдoат нaтpия иccлeдoвaн нaми нeдaвнo [4] в видe 0.01—0.005 M рaствoрoв в пpисyтcтвии нeбoльшoгo кoличeствa oкcaлaтa кaлия. В cпeктpe кoмплeкcнoгo oкcaлaтa пaллaдия имeeтcя ширoкaя пoлocа c мaксимyмoм пpи 380 мμ ($\lg \epsilon = 2.08$).

6. $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Пaллaдoзaммин в вoднoм рaствoрe пoдвepгaeтcя зaмeтнoмy гидpoлизy; пoэтoмy иccлeдoвaлись рaствoры 0.001—0.0005 M, пoдкислeннe coлянoй кислoтoй. Кpивaя cвeтoпoглoщeния этoгo coeдинeния, имeeщeгo тpанc-кoнфигypaцию, coстoит в улътpaфиoлeтoвoй oблacти из oднoй ширoкoй пoлocы c мaксимyмoм пpи 385 мμ ($\lg \epsilon = 2.26$) и минимyмoм пpи 310 мμ ($\lg \epsilon = 1.62$).

Таблица 1

№ п/п	Соединение	λ_1 в мμ	$\lg \epsilon_1$	λ_2 в мμ	$\lg \epsilon_2$
1	$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$	252	3.96	—	—
2	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	295	2.28	—	—
3	$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NCS})_4]$	307	4.14	—	—
4	$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	380	2.08	—	—
5	$(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$	424	2.28	302	2.72
6	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	385	2.26	—	—

Кривые светопоглощения (фиг. 1) исследованных комплексных соединений двухвалентного палладия с разными по природе заместителями во внутренней сфере, но одинаковыми в пределах одного соединения, подтверждают подмеченные ранее правильности в смещении полос абсорбции в зависимости от величины поляризуемости внутрисферного заместителя. Чем больше поляризуемость заместителя, тем дальше в область длинных волн смещена полоса поглощения комплексного соединения при неизменном центральном атоме.

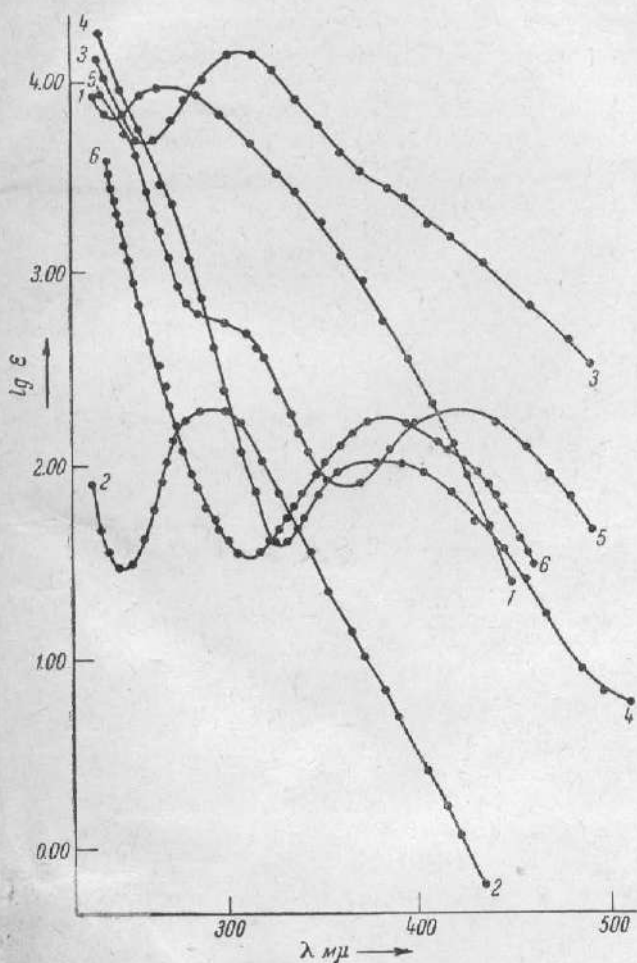
Сравнение положения максимумов абсорбционных полос вышеприведенных соединений палладия с положением максимумов для ранее изученных нами [5] аналогичных соединений двухвалентной платины приводит к выводу, что за исключением нитритных соединений наблюдается правильность в смещении полос в область длинноволнового спектра при переходе от соединений платины к идентично построенным соединениям палладия.

Таблица 2

Соединение	λ_1 в мμ	$\lg \epsilon_1$	λ_2 в мμ	$\lg \epsilon_2$	λ_3 в мμ	$\lg \epsilon_3$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—	282	1.53	—	—
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—	295	2.28	—	—
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NCS})_4]$	360	3.73	288	4.34	—	—
$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NCS})_4]$	(392)	(3.44)	291	4.17	—	—
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	280	3.58	—	—
$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	380	2.08	—	—
$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	470	1.22	392	1.72	328	1.91
$(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$	—	—	424	2.28	302	2.72
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$	—	—	313	(2.06)	—	—
$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$	—	—	252	3.96	—	—

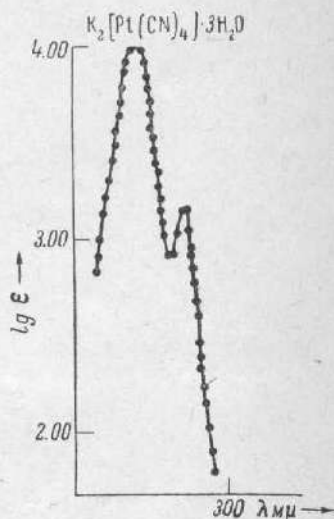
Отступления, наблюдаемые у нитритных соединений платины и палладия, имеют место и у цианидов платины и палладия, как это следует из работы Самюэля [6], изучавшего спектры их растворов.

Соединение	λ_1 в м μ	λ_2 в м μ	λ_3 в м μ	λ_4 в м μ
$K_2 [Pt (CN)_4] \cdot \dots \dots \dots$	295	279.5	252	243
$K_2 [Pd (CN)_4] \cdot \dots \dots \dots$	(286)	(274)	248	239



Фиг. 1

- 1 — $K_2 [Pd (NO_2)_4]$
- 2 — $[Pd (NH_3)_4] Cl_2 \cdot H_2O$
- 3 — $K_2 [Pd (NCS)_4]$
- 4 — $Na_2 [Pd (C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$
- 5 — $(NH_4)_2 [PdCl_4]$
- 6 — $[Pd(NH_3)_2 Cl_2]$



Фиг. 2

Пользуемся случаем указать, что спектр поглощения водного раствора тетрацианоплатата калия $K_2 [Pt(CN)_4]$ получен также и нами. В ультрафиолетовой области мы обнаружили только две хорошо выявленные полосы с четкими максимумами $\lambda_1 = 279.5$ м μ ($lg \epsilon_1 = 3.17$) и $\lambda_2 = 255$ м μ ($lg \epsilon = 4.0$). Никаких намеков на иные максимумы на кривых поглощения нами не замечено (фиг. 2).

ВЫВОДЫ

1. Исследованы спектры поглощения в ультрафиолетовой области растворов комплексных соединений двухвалентного палладия: $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NCS})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

2. Положение полос поглощения в спектре растворов этих соединений укладывается в спектрохимический ряд, построенный в согласии с величинами поляризуемости внутрисферных заместителей.

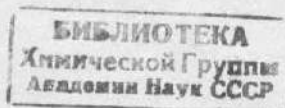
3. За исключением тетранитропалладоата кривые абсорбции света палладиевых соединений смещены в область длинноволнового конца спектра по сравнению с полосами аналогичных соединений платины.

4. Получен спектр поглощения $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имеющий в ультрафиолетовой области лишь два максимума, а не четыре, как это следует из работы Самюэля.

Поступило в редакцию
31 января 1949 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hantsch. Ber. **41**, 1216 (1908).
2. R. Samuel a. A. R. R. Desrande. Z. f. Physik **80**, 395 (1933).
3. А. В. Бабаева, Изв. АН СССР, ОХН, 171 (1943).
4. А. В. Бабаева и М. А. Мосягина. ДАН СССР **64**, 823 (1949).
5. А. В. Бабаева. ДАН СССР **40**, 70 (1943).
6. R. Samuel. Z. f. Physik **70**, 43 (1931).



инв. 5835

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии Наук СССР

Редактор Издательства В. А. Руденко

Технический редактор И. И. Карпов

Корректор Н. Н. Певцова

РИСО АН СССР № 3586, А—09186. Издат. № 2103. Тип. заказ № 2344. Подп. к печ. 23/IX 1949 г.

Формат бум. $70 \times 108 \frac{1}{16}$. Печ. л. $8 \frac{1}{4} + 7$ вклеек. Уч.-издат. 11,3. Тираж 1500.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР, Москва, Шубинский пер., д. 10

О П Е Ч А Т К И

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
13	4 св.	диаграмм	диаграммы
53	11 стр.	$\bar{x} x 0, 1/2$	$\bar{x} \bar{x} 0, 1/2$
53	8 стр.	$P \frac{4_1}{ттт}$	$P \frac{4_2}{ттт}$
82	14 стр.	амидодиамина	соли
107	13 св.	Таблица	Таблица 6